



全固体リチウム二次電池の低抵抗界面の微構造解析

入山 恭寿¹

¹ 名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

セラミックスの固体電解質を用いる全固体リチウム二次電池が、次世代二次電池として期待されている。全固体二次電池の課題の一つは出入力密度の向上であり、その抵抗因子の一つが電極/固体電解質の界面抵抗である。この界面抵抗を飛躍的に低減できる材料として、リチウムを含有するリン酸系材料が注目されている。申請者は、5V 正極である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM) とガラス電解質の界面を構築し、低抵抗な界面抵抗が実現する系を見いだした。しかし、この界面で低抵抗が実現するメカニズムの詳細が明らかではない。前回の計測で、界面抵抗率が異なる二種類の固体電解質を被覆した試料を作製し、LNM 薄膜と固体電解質界面における Ni と Mn の情報を得たが、時間の都合で酸素の情報を得ることができなかった。今回は、酸素の情報を XPS を用いて調べることにした。

2. 実験内容

測定には BL6N1 の光電子分光装置を用いた。試料は Al_2O_3 単結晶基板の上に PLD 法を用いて LNM 薄膜電極を作成し、その上に Li、P、O 等の軽元素を中心的に含む固体電解質 (SE) を 2 nm 程度形成した電極/固体電解質積層体を用いた。なお、前回と同様にあらかじめ研究室では界面抵抗が低減する固体電解質 (SE1) と、界面抵抗が低減しない固体電解質 (SE2) を作製し、それらの電気化学的評価を行っている。入射エネルギーを 3 keV に固定し、固体電解質を被覆した LNM 薄膜の XPS 計測を行い、LNM 膜と SE 界面近傍の情報を得た。なお、固体電解質及び電極薄膜は大気中で不安定のため、研究室で大気開放することなく調整した試料を、トランスファーベッセルを用いてあいち SR まで搬送し、大気に曝すことなく装置内に試料を設置した。測定は真空中で行った。また、試料のスパッタリング処理は一切行っていない。

3. 結果および考察

前回計測と同様に、LNM、SE1、SE2、及びその積層体試料 2 種の表面からはいずれも炭素の $\text{C}1s$ ピークが観測され、このピークを 285 eV に固定して $\text{O}1s$ を補正した結果を Fig.1 に示す。LNM、SE1 単体の XPS 測定を行った結果、LNM からは一本の $\text{O}1s$ ピークが観測された。SE1 の $\text{O}1s$ を計測した結果、LNM よりも高エネルギー側に一本の $\text{O}1s$ が観測された。SE1 内には P が含まれており、酸素と P の共有結合性に起因すると考えられる。これらの知見をもとに、SE1 で被覆された LNM の $\text{O}1s$ を計測した結果、LNM と LPO それぞれの $\text{O}1s$ に帰属されるピークが二種類観測され、明確なピークシフトは認められなかった。これに対し、SE2 を被覆した LNM では、LNM の $\text{O}1s$ に帰属されると考えられるピークが低エネルギー側にシフトすることがわかった。LNM 上に SE2 を構築すると、バルクとは異なる構造変異が生じている可能性が見出された。

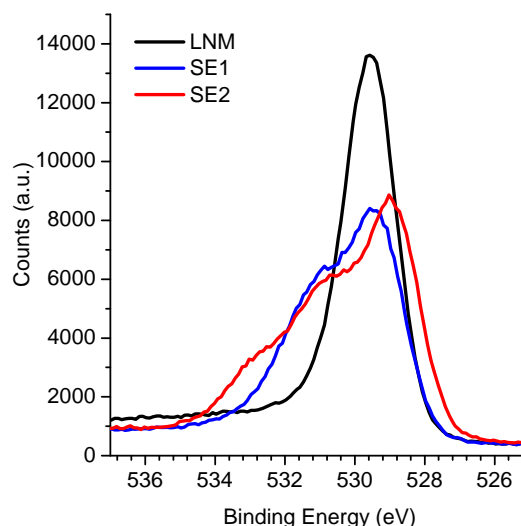


Fig.1 LNM 薄膜 (黒)、SE1 被覆 LNM 薄膜 (青)、SE2 被覆 LNM 薄膜 (赤) の $\text{O}1s$ スペクトル