



全固体電池高容量化のための XPS を用いた全固体電池の固体・固体界面現象の解明

印田 靖¹、中尾 愛子²、作田 敦³、竹内 友成³

稲葉 雅之⁴、大園 洋史⁴、池田 孝⁴

1) (株)オハラ、2) 理化学研究所、3) 産業技術総合研究所

4) (株)コベルコ科研

1. 測定実施日

27年10月27日 10時 -21時00分 (1シフト) , BL6N1

27年12月11日 10時 -22時30分 (3シフト) , BL6N1

28年1月19日 10時 -18時30分 (2シフト) , BL6N1

2. 概要

全固体リチウム電池の表面、界面情報を非破壊で得ることができるか、情報を集めるため、BL6N1のX線光電子分光法により、X線の励起エネルギーを変えてモデル正極材料 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) 薄膜/オハラ製 LICGC 基板) の測定を行った。表面 (2 KeV) とより固体電解質界面に近い (3 KeV) 情報が得られ、電池材料における非破壊評価の可能性が示唆された。

3. 背景と研究目的

固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、安全性向上や充放電の長寿命化が期待できるため、次世代の大型二次電池として期待されている。しかし、高エネルギー密度を達成する上で種々の課題があり、その要因の一つが正極 - 電解質界面に大きな抵抗成分が生じやすいため起こる出力特性の制限である。その抵抗成分は何に起因するかを電気的特性と XPS および XAFS 等の表面分析で評価した結果を比較する事により、主たる原因物質あるいは原因となる現象や化学状態変化を捉え、原子レベルでの材料設計の指針を得られると期待される。

本研究では、全固体電池のモデル系として市販の固体電解質であるオハラ製 LICGC 基板上に、高容量正極材料として注目されている $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

(NCM)の薄膜を作成し、BL6N1のX線光電子分光法により、表面界面についてX線のエネルギーを変えて追跡した。Si基板上に堆積した4nmのSiO₂膜の測定も同時に行い、励起エネルギーの違い及び角度分解測定で得られる情報についての検討を行った。

4. 実験内容

試料は、全固体電池のモデル系として、市販の固体電解質であるオハラ製LICGC基板の上に、高容量正極材料として注目されているLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM)の薄膜をPLD法を用いて作製した。

X線光電子分光法測定(XPS)は、あいちシンクロトロン光センターBL6N1で行った。LICGC基板の上に作製したNCM薄膜は、トランスファーベッセルで輸送し、そのままXPS装置内に挿入した。励起エネルギーは2, 2.5, 3 KeVで行った。

Si基板の上のSiO₂薄膜試料(4 nm)を用いて、励起エネルギー4 keV測定時のエネルギー分解能の確認と、角度分解測定の可能性検討を行った。角度分解測定は、励起エネルギー3 keVにおいて、Take-off-angle (TOA)を15度、30度、45度、90度、4 keVにおいてTOAを30度、45度、90度で測定した。

5. 結果および考察

図1に全固体二次電池モデル系正極材料：オハラ製LICGC基板の上にPLD法で作製したNCM薄膜のXPS測定の結果を示す。X線の励起エネルギーを変えること

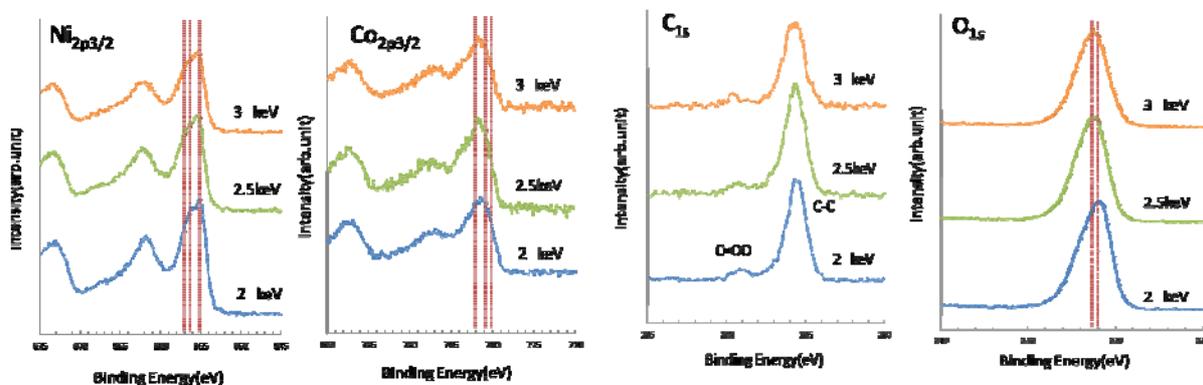


図.1 全固体電池モデル系試料のXPSスペクトル(TOA=90度)

により、表面 (2 KeV) 及びより固体電解質界面に近い (3 KeV) 情報が得られた。炭素のスペクトルについては、表面で、炭酸由来のピーク強度が強く観察された。トランスファーベッセルに移す際に一瞬、大気に暴露したときに精製した炭酸リチウム由来と思われる。ニッケル, コバルトに関しては、価数の違いに由来すると思われるピーク形状の違いが観察され、電池材料における非破壊評価の可能性が示唆された。一方で、X線のエネルギーが高くなるに従い、ピークがブロード化するので、どこまで議論ができるかは今後の課題である。

角度分解測定は、 SiO_2 薄膜を試料として、3 keV と 4 keV で行った。図2に、励起エネルギー3 keV で Si 基板上に成膜した 4 nm の SiO_2 の角度分解測定の結果を示す。 SiO_2/Si ピーク比より 同時測定ながら Si 1s と Si 2p の両方のピークでそれぞれ異なる深さの情報が得られていることがわかる。8 keV 以上の励起エネルギーを用いる HAXPES は、Si に関しては、Si 1s の情報のみであり、ラボの XPS は Si 2p のみ検出可能である。これより、あいち SR BL6N1 の X 線光電子分光法測定は、HAXPES およびラボ XPS との結果を繋ぐ測定手法としての位置づけが期待される。

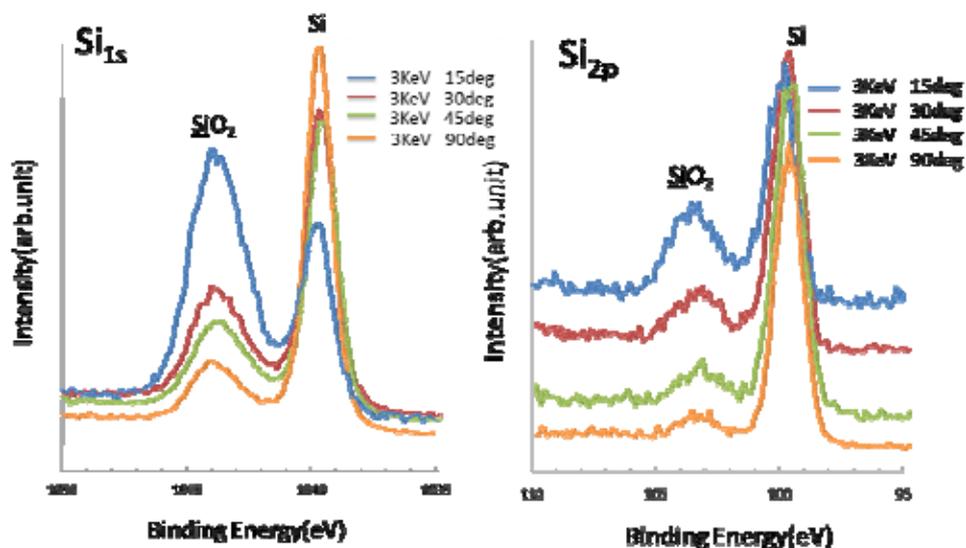


図2 4 nm SiO_2 膜の角度分解 XPS スペクトル

6. 今後の課題

今回は、初めての測定で、知りたい情報を得るためにどれぐらいの時間が必要かなど、明確ではなかった。そのため、Li など検出感度の低い元素について、十分測定時間が取れず、化学結合状態の変化を追跡できなかった。また、変化の兆しが見られた Ni, Co についても、スペクトルの変化が励起エネルギー変化によるブロード化ではない(正味の化学結合状態変化である)と断定できるまでの分解能でデータ取得することができなかった。また、全固体電池電極モデル試料は、大気不安定なため、測定時間を空けての測定は好ましくない。よって、試料の取り出し、保管、などによる劣化がないよう連続 2 日間測定が必須であることも明らかとなった。再度、同じ系での測定を行い、励起エネルギーを変えた場合の化学結合状態の変化の追跡の可能性について、検討していきたい。