



軟X線 XAFS を用いたモデル全固体薄膜電池 による Li_2MnO_3 正極の電荷補償機構解析

清水 啓佑, 高橋 明展, 伊藤 耕太郎, 菅野 了次
東京工業大学

キーワード：全固体電池, Li_2MnO_3 , 薄膜, Li 過剰系正極材料

1. 背景と研究目的

全固体リチウム二次電池は、リチウムイオン電池を代替する次世代電池として期待されている。電気自動車等の大型機器への応用にはさらなる高エネルギー密度化が必要であり、そのためには新規正極材料の開発が急務である。 Li_2MnO_3 は $459 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の高理論容量を有する層状岩塩型正極材料であり、全固体薄膜電池とすることで $270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ を凌ぐ高容量、高サイクル特性を示す[1]。本研究では、X線吸収微細構造(XAFS)を用いて正極の電子構造を電池形態のまま測定し、全固体電池における Li_2MnO_3 の電荷補償機構の解明を目指した。

2. 実験内容

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 基板((株)オハラ製 LICGC AG-01)上に、 $\text{Al}/\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{LICGC}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$ の構成の薄膜電池を、パルスレーザー堆積法、マグネトロンスパッタ法、真空蒸着法を組み合わせることで作製した。参照試料として $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 導電性単結晶基板上に Li_2MnO_3 エピタキシャル薄膜も併せて作製した。XAFS測定はあいちシンクロトロン BL1N2 で行った。試料はトランスファーベッセルを用いて大気非暴露で搬送した。 Li_2MnO_3 正極の電子構造を観測するため、X線は $\text{Al}/\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 面側に照射した。検出方法は、表面敏感な全電子収量法(TEY)、バルク敏感な部分蛍光収量法(PFY)の2種類を選択した。測定スペクトルは O K 端, Mn L 端, Ti L 端, C K 端である。得られたスペクトルのバックグラウンド除去と強度の規格化には Athena を用いた[2]。

3. 結果および考察

Fig.1 に Mn L₃ 端スペクトルの測定結果を示す。参照試料においては、TEY, PFY スペクトルともに、八面体配位の 4 価に特有な低エネルギー側にショルダーピークを持つ形状を示した[3]。これより、表面と内部は共に 4 価であると推測される。電池試料においては、TEY と PFY で異なるスペクトル形状を示した。PFY スペクトルは参照試料と同じ 4 価に特有な形状を示したが、一方 TEY スペクトルは、2 価に特有な 640 eV より低エネルギー側にメインピークを持つ形状を示した。これより、電池試料における Li_2MnO_3 の表面は還元されていることがわかる。集電体の Al はイオン化傾向が大きく酸化されやすいことから、蒸着時に集電体/正極界面で酸化物イオンの移動が起きたと推測される。

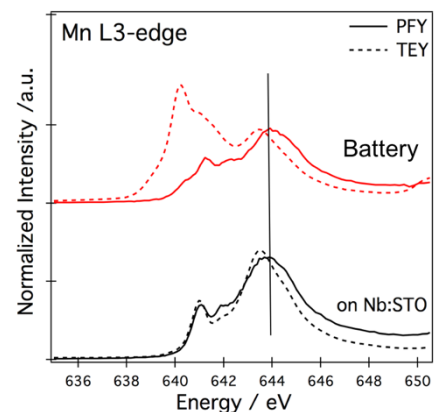


Fig.1 Mn K-edge spectra of a $\text{Al}/\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{LICGC}/\text{LPO}/\text{Li}$ thin film battery and a Li_2MnO_3 epitaxial thin film on $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$.

4. 参考文献

1. K.Hikima and R. Kanno *et al*, *Chemistry Letters* **42**, 192 (2019).
2. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
3. F. Massel *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **123**, 47, 28519 (2019).