

## 硬 X 線光電子分光による全固体電池の電極電解質界面の解析

### HAXPES Study on Electrode-electrolyte Interphase of All-solid-state Batteries

折笠 有基, 山岸 真梨也  
Yuki Orikasa<sup>a</sup>, Mariya Yamagishi<sup>a</sup>

立命館大学  
Ritsumeikan University

全固体リチウム二次電池で使用される固体電解質は電位窓が広くなく、充放電反応中に分解生成物が生じる可能性が報告されている。しかしながら、充放電試験で得られる電流・電圧の情報だけでは詳細を議論することが難しく、電極・電解質界面での反応機構は十分に解析されているとは言えない。本研究では、イオン伝導度が高く、成形性に富む固体電解質として、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ を取り上げ、充電による酸化反応が進行した活物質との界面状態の解析を硬 X 線光電子分光により行った。

**キーワード：** 全固体二次電池、硬 X 線光電子分光、固体電解質

#### 背景と研究目的：

安全性とエネルギー密度を最大限確保するために、次世代二次電池として、固体電解質を用いた全固体電池の実用化が望まれ、全固体電池を搭載した電気自動車の早期実用化の取組が盛んである。しかしながら、多くの固体電解質は熱力学的に酸化・還元状態での安定性にかけており[1]、全固体二次電池の長期耐久性に課題がある。固体電解質の分解反応は、電位が変化する電極・電解質界面が反応の基点である。現在でも多くの研究開発は中央に位置する材料の開発に主眼が置かれており、界面研究は十分とは言えない。電気化学反応では電極・電解質界面での化学状態を直接捉えることは困難であり、解析には比較的深い領域まで検出可能な硬 X 線光電子分光法による直接観察が必須である。全固体電池での界面反応機構を把握することができれば、これを電池設計へ反映することで、高エネルギー密度電池の実現につながる。そこで本研究では、複数の固体電解質を用いて、充電反応前後の合剤電極を作製し、硬 X 線光電子分光により、固体電解質表面の化学状態を解析した。

#### 実験：

固体電解質は比較的高い導電率を有し、成形性に優れる  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  を用いた。LiCl と  $\text{YCl}_3$  を 3:1 の組成で秤量し、遊星型ボールミルで混合することにより合成した。試料は XRD によって相同定し、既報と同等の結晶構造であることを確認した[2]。同時に組成の異なるタイプの固体電解質を合わせて検討した。得られた固体電解質と  $\text{LiCoO}_2$  活物質、アセチレンブラックを混合した合剤電極を作製した。In-Li 合金を負極とした全固体セルを組み上げ、充放電測定を行った。

3.6 V および 4.0 V までの充電後の合剤電極を取り出し、硬 X 線光電子分光測定を SPring-8 ビームライン BL46XU にて約 8 KeV のエネルギーで行った。充電反応後のセルをあらかじめグローブボックス内で解体、電極部分を切り出し、サンプルホルダーに設置した。大気非解放状態で、サンプルチャンバーへ搬送して、真空下室温での測定を行った。

#### 結果および考察：

Figure 1 に初期状態、3.6 V、4.0 V まで充電させた正極合剤電極の Cl 2p XPS スペクトルを示す。In-Li の電位を考慮すると、それぞれリチウム金属基準で 4.1 V および 4.6 V まで充電した試料に対応する。初期状態においては、200 eV および 201 eV に 2 本に割れたピークが観測されている一方で、充電反応後はこのピークがシャープになるとともに、低エネルギー側のピーク強度が増加

している。充電反応によって、電極・電解質界面の  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  は酸化状態にさらされる為に、分解生成物を生じさせ、スペクトルの変化につながっているものと考えられる。同様の挙動は Y 3d の XPS スペクトルの結果でも観測された。したがって、電極・電解質界面における反応生成物が充放電特性に影響を与える可能性が示唆される。

電極・電解質界面の反応を制御することを目的に組成の異なる電解質について、同様に充電後の HXPES 測定を行った。Figure 2 に Y 3d のスペクトルを示している。低エネルギー側から Y  $3d_{5/2}$  および Y  $3d_{3/2}$  に帰属されるピークである。定性的には二本のピーク強度比が試料ごとに異なることがわかる。これらの試料と同様の測定を 3.6 V 充電の電極に対しても実施したが、ピーク強度比に違いが見られていない。つまり、高い充電深度の時に、固体電解質が高電位にさらされて生じる反応生成物が異なることを示唆するものである。3 種類の固体電解質の導電率は同程度であるものの、充放電効率に違いが生じており、電極・電解質界面の化学状態に起因していると考えられる。

本研究では、塩化物系固体電解質を用いて、全固体二次電池の充電反応が進行する際の電極・電解質界面反応機構を硬 X 線硬 X 線光電子分光によって解析した。高電圧側においては、塩化物系固体電解質から生じる反応生成物が充放電特性に影響を与えていることを見いだした。このような結果となった反応機構の詳細については現在考察中である。

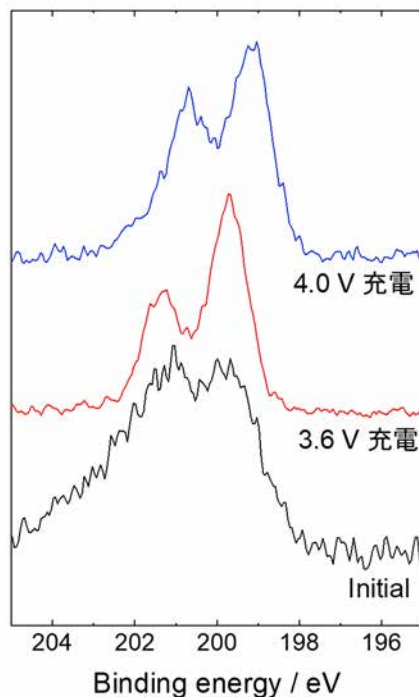


Fig. 1 Cl 2p XPS spectra of cathode composite electrodes of the initial and charged at 3.6 and 4.0 V.

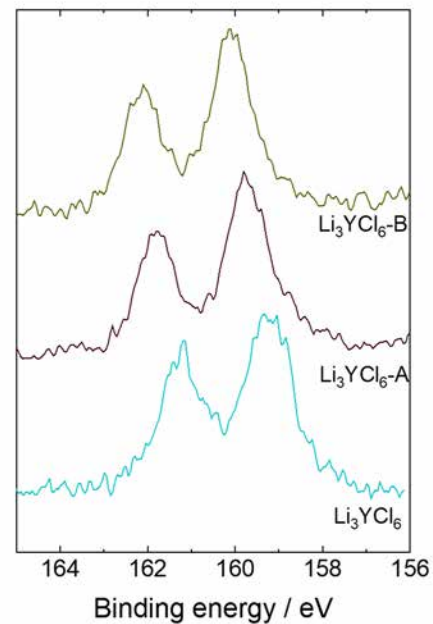


Fig. 2 Y 3d XPS spectra of cathode composite electrodes using various lithium ytterium chlorides charged at 4.0 V.

#### 参考文献：

- [1] W. D. Richards, *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 266(2016))
- [2] T. Asano, *et al.*, *Adv. Mater.*, **30**, 1803075 (2018).