

電極／酸化物固体電解質界面に生じる  
空間電荷層の生成メカニズムの解明  
Formation Mechanism of Space Charge Layer  
at Electrode/Oxide-Based Solid Electrolyte Interface

山本 貴之<sup>a</sup>, 大西 純慈<sup>a</sup>, 西中 優輝<sup>a</sup>, 安野 聡<sup>b</sup>, 藤井 泰久<sup>c</sup>, 入山 恭寿<sup>a</sup>  
Takayuki Yamamoto<sup>a</sup>, Junji Ohnishi<sup>a</sup>, Yuki Nishinaka<sup>a</sup>,  
Satoshi Yasuno<sup>b</sup>, Yasuhisa Hujii<sup>c</sup>, Yasutoshi Iriyama<sup>a</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>(株)KRI  
<sup>a</sup>Nagoya University, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>KRI Inc.

全固体リチウム二次電池における電極／固体電解質界面で起こる界面現象を解明するために、硬 X 線光電子分光により電極／固体電解質界面の状態分析を行った。リン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) 薄膜上に金属薄膜を成膜すると、金属の仕事関数に従って LiPON 由来のピークが高エネルギーシフトし、界面での Li 濃度が増大することが示唆された。

キーワード： 全固体リチウム二次電池, 界面, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

ノートパソコンやスマートフォンなどのポータブルデバイスは今や我々の生活に欠かせないものとなっており、近年では腕時計型端末やメガネ型端末のような身につけるものにもコンピュータが内蔵されるようになってきている。さらに近い将来には電気自動車の本格普及も迫ってきている。このような背景から、動力源となる電池の性能や安全性の向上は特に重要な課題であり、国内外で盛んに研究開発が行われている。現在広く普及しているリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液が使用されているため、液漏れや発火といった安全性の問題が指摘されている。リチウムイオン電池に代わる革新電池の一つとして、電解液の代わりに不燃性の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池を開発することで、これらの問題を本質的に解決できると考えられる。しかし全固体リチウム二次電池では固体同士が接触する電極／固体電解質界面での界面抵抗が大きく、電池特性が低下する問題を抱えている。界面近傍では電極、固体電解質中の化学ポテンシャル差に起因してリチウムイオン濃度が増加することで空間電荷層が形成され、界面抵抗が大きくなる要因と考えられている。つまり電極／固体電解質界面で生じる界面現象を理解することが全固体リチウム二次電池の性能向上につながると言える。そこで本研究では、典型的な酸化物固体電解質であるリン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) と電極からなる薄膜試料に対して硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行い、電極／固体電解質界面で生じる界面現象の理解を深めることを目的とした。

実験：

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{P}_3\text{O}_{12}$  固体電解質シート (LATP, 厚さ 150  $\mu\text{m}$ , オハラ社製) の上に高周波マグネトロンスパッタリング法により LiPON 薄膜を成膜し、測定試料の一つとした。金属電極の有無による界面状態の変化を観測するために、LiPON 薄膜の上にパルスレーザーデポジション法により金属 (Al, Cu, Au) 薄膜を成膜し、Al/LiPON, Cu/LiPON, Au/LiPON 薄膜試料を作製した。HAXPES 測定では上面にある金属電極側から硬 X 線を照射するため、光電子の脱出深度を考慮して金属電極薄膜の厚さを 10 nm 程度に制御した。

HAXPES 測定は SPring-8 の共用ビームライン BL46XU で行った。試料は大気暴露を防ぐために

アルゴンガスで満たされたグローブボックス中でサンプルホルダーに設置し、トランスファーベッセルを用いてサンプルチャンバーに導入した。測定には標準試料である Au のフェルミエッジでエネルギー補正した 7938.92 eV の硬 X 線を試料に照射し、脱出してくる光電子の運動エネルギーを VG シエンタ製電子アナライザー R4000 により検出した。光電子検出角度は 80°, 測定温度は室温, 真空下で測定を行った。

### 結果および考察：

図 1(a) に各試料の P1s スペクトルを示す。金属を成膜していない LiPON のみの試料では 2146.9 eV にピークが見られたのに対し、LiPON 上に金属を成膜した試料では高エネルギー側にピークが見られた。そのエネルギーシフト量を金属の仕事関数に対してプロットした (図 1(c) の●)。ここで、今回成膜した金属の配向性については情報が得られていないため、単体の Al, Cu, Au がとる面心立方構造の最密面である (111) 面での仕事関数の値 (Al: 4.26 eV, Cu: 4.94 eV, Au: 5.31 eV) を採用した。図 1(c) から、LiPON 上に成膜する金属の仕事関数が大きくなるに従って LiPON 由来の P1s スペクトルが高エネルギーシフトすることが示された。

図 1(b) に各試料の Li1s スペクトルを示す。Au/LiPON では Li1s ピークの近傍に Au5p<sub>3/2</sub> ピークが強く観測されるため、Li1s ピークを観測することができなかった。P1s スペクトルと同様に、Li1s スペクトルも LiPON のみの試料に比べて Al/LiPON, Cu/LiPON ではピークが高エネルギー側に観測された。そのエネルギーシフト量を仕事関数に対してプロットした (図 1(c) の▲)。P1s スペクトルと同様、LiPON 上に成膜する金属の仕事関数が大きくなるに従って LiPON 由来の Li1s スペクトルが高エネルギーシフトすることが示された。

また、各試料において P1s, Li1s スペクトルのピーク面積  $S(P1s)$ ,  $S(Li1s)$  を求め、その比  $S(Li1s)/S(P1s)$  を算出した。さらに、Al/LiPON, Cu/LiPON に対して求めた  $S(Li1s)/S(P1s)$  を LiPON に対して求めた  $S(Li1s)/S(P1s)$  で除し、規格化を行って仕事関数に対してプロットした (図 1(c) の□)。このようにして求めた数値は、「界面における P の濃度が不変である」という仮定の上で、界面における Li の濃度を定量化したものと考えることができる。その結果、金属の仕事関数が大きくなるにつれて界面における Li の濃度が大きくなる様子が観測された。

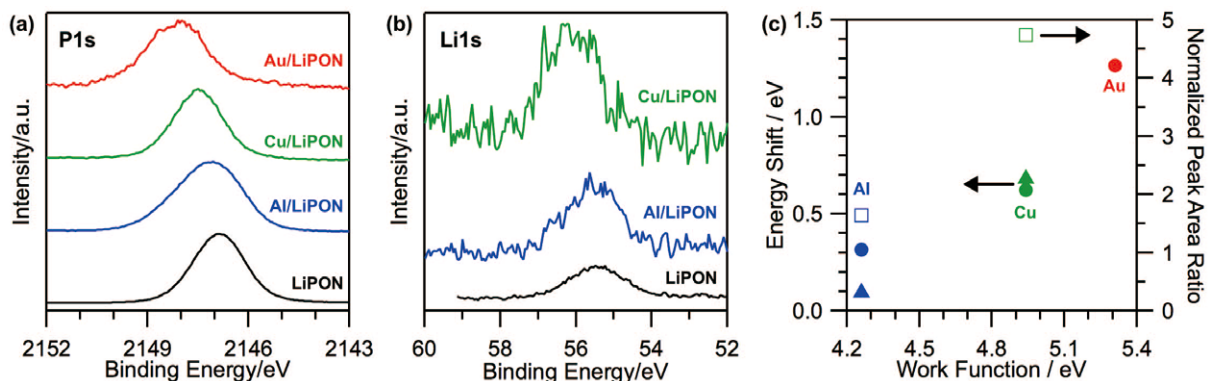


図 1. 各試料の (a) P1s および (b) Li1s スペクトル. (c) P1s (●), Li1s (▲) ピークのエネルギーシフト量および界面 Li 濃度 (□) と金属の仕事関数の関係.

### 今後の課題：

今回の実験では金属薄膜の種類によって電極/LiPON 界面の状態が大きく異なることを見出した。界面現象をより深く理解するためには、電圧を印加した際の界面状態の変化を測定することが強力な手法になると考えられる。SPring-8 BL46XU ビームラインでは電圧印加しながらのその場 HAXPES 測定を行う環境が整っており、引き続き検討を行っていく予定である。