

電圧印加その場硬 X 線光電子分光測定による  
電極／酸化物固体電解質界面の状態分析  
**Electrode/Oxide-Based Solid Electrolyte Interface Analysis by Voltage-  
Applied *In-Situ* Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy**

山本 貴之<sup>a</sup>, 鈴木 康広<sup>a</sup>, 三ツ口 直宏<sup>a</sup>, 安野 聡<sup>b</sup>, 入山 恭寿<sup>a</sup>  
Takayuki Yamamoto<sup>a</sup>, Yasuhiro Suzuki<sup>a</sup>, Naohiro Mitsukuchi<sup>a</sup>,  
Satoshi Yasuno<sup>b</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>a</sup>Nagoya University, <sup>b</sup>JASRI

酸化物系全固体リチウム二次電池における電極／酸化物固体電解質界面で起こる界面現象を解明するために、電圧印加その場硬 X 線光電子分光により電極／酸化物固体電解質界面の状態分析を行った。Li1s スペクトルの電圧依存性から、電圧印加時には電極／酸化物固体電解質界面で Li の状態が変化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：**

資源枯渇、環境負荷への観点から、現在主流のガソリン車からハイブリッド車、プラグインハイブリッド車、そして最終的には電気自動車へ移行する流れが世界的に起こっている。自動車産業で世界を牽引する日本においても対応が迫られており、自動車産業は大きな転換期に差し掛かっている。電気自動車の本格普及に向けて、課題となっているのは動力源となる電池の性能向上である。現在広く普及しているリチウムイオン電池では有機系の電解液が用いられており、液漏れや発火など、安全面での問題が取りざたされている。また、1 回の充電で走行可能な距離を伸ばすためには電池のエネルギー密度を、充電時間を短縮するためには出入力特性を改善させる必要がある。リチウムイオン電池に代わる革新電池の一つとして、電解液の代わりに固体の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、近年盛んに研究が行われている。中でも、化学的に高い安定性を有する酸化物材料を用いた酸化物系全固体リチウム二次電池は、高性能と高安全性を両立できる革新電池として期待されている。しかし、酸化物系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おり、界面現象を理解し、界面抵抗を低減する手法の確立が求められている。そこで本研究では、酸化物系固体電解質に電圧を印加しながらその場硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行い、電極／酸化物系固体電解質界面の状態分析を行うことを目的とした。

**実験：**

測定対象とする酸化物系固体電解質にはオハラ社製のリチウムイオン伝導性ガラスセラミクス LICGC シート (主結晶相:  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ) を用いた。LICGC は室温で  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  オーダーの高いリチウムイオン伝導率を有し、大気中で安定に扱えるため、酸化物系全固体リチウム二次電池への応用が期待されている材料である[1]。LICGC シートの上下面に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Al 電極を成膜し、HAXPES 測定用の試料を作製した。HAXPES 測定では上面の Al 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、Al 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。測定の概要図を図 1 に示す。測定試料を大気中で試料ホルダーに設置し、上下面の Al 電極から伸ばした配線を Bio-Logic 社製電気化学測定システム SP-150 につなぐことで電気化学測定機構を構築した。所定の電圧で 30 分間保持したのち、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 7939.07 eV の硬 X

線を測定試料に照射し、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 により検出することで、電圧印加その場 HAXPES 測定を行った。光電子検出角度は  $80^\circ$ 、測定温度は室温、真空下で測定を行った。

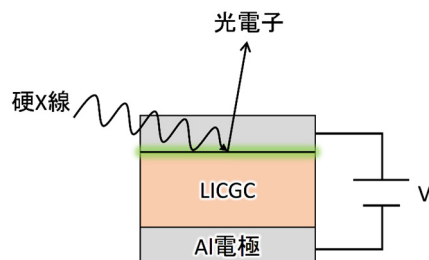


図 1. 電圧印加その場 HAXPES 測定の概要図。

### 結果および考察：

図 2(a) および図 2(b) に初期状態 ( $0\text{ V}$ ) での  $\text{P1s}$  および  $\text{Li1s}$  スペクトルを示す。 $\text{P1s}$  スペクトルが明確に観測される一方で、 $\text{Li1s}$  スペクトルの強度は弱く、ノイズの大きいスペクトルが観測された。これは、硬 X 線を用いた場合には  $\text{Li1s}$  の光電子放出確率が低いこと、また、試料中に含まれるリチウム濃度が低いことが原因であると考えられる。

電圧印加時の界面状態の変化を調べるために、電圧を  $0\text{ V} \rightarrow +2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$  と変化させた時の  $\text{Li1s}$  スペクトルの変化を調べた (図 2(c))。ノイズの大きいスペクトルであるが、電位に応じてスペクトルが変化する様子が観測された。今後は解析によりピーク分離等を行い、電圧印加時における電極/固体電解質界面で生じる界面現象を調査する予定である。

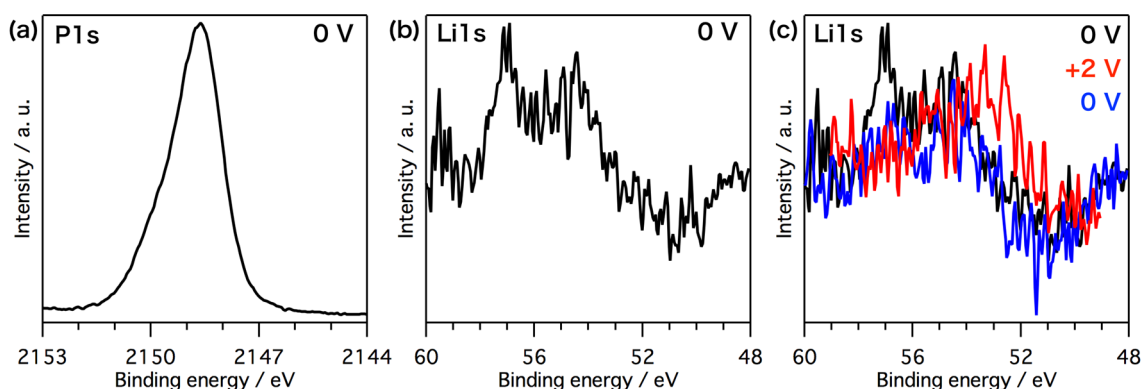


図 2. 初期状態 ( $0\text{ V}$ ) での (a)  $\text{P1s}$  および (b)  $\text{Li1s}$  スペクトル。 (c)  $\text{Li1s}$  スペクトルの電圧依存性。

### 今後の課題：

今回の測定試料である LICGC では、材料に含まれるリチウム濃度が低く (母物質である  $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  で計算すると  $0.05\text{ g/cc}$  程度)、限られた測定時間の中では良質な  $\text{Li1s}$  スペクトルを得るのが困難であった。そこで、リチウム濃度の高い酸化物系固体電解質 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ :  $0.34\text{ g/cc}$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ :  $0.55\text{ g/cc}$ ) を用いて同種の実験を行うことで、ノイズの少ない  $\text{Li1s}$  スペクトルを取得し、電圧依存性をより明確に捉えることができると期待できる。一方で、これらの材料は大気中での取り扱いが困難である、あるいはリチウムイオン伝導率が低いという問題を抱えているため、適切な材料の選定、実験系の構築が必要となる。

### 参考文献：

- [1] 株式会社オハラ：リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス LICGC (AG-01) (最終閲覧日：2019 年 10 月 2 日), <http://www.ohara-inc.co.jp/jp/product/electronics/licgcag01.html>