

S22011

軟 X 線 XAS による全固体電池正極活物質及び固体電解質の劣化解析

Degradation Study of Cathode Active Material and Solid Electrolyte in Solid-State Batteries Using XAS

苑 秋一^a, Lihong Zhao^b, Yan Yao^b, 真田 貴志^a
Qiuyi Yuan^a, Lihong Zhao^a, Yan Yao^a, Takashi Sanada^b

^a株式会社日産アーク, ^bUniversity of Houston
^aNISSAN ARC LTD., ^bUniversity of Houston

E-mail: q-yuan@nissan-arc.co.jp

全固体電池のサイクル試験前後における正極活物質と固体電解質の化学状態変化を軟 X 線吸収分光法にて検討した。充電状態で S-L、Ni-L 吸収端を測定した結果、表面では $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (LPSCB) 中の硫黄が単離され、さらに酸化された SO_x^{2-} の存在が確認された。一方、表面の Ni は Ni^{3+} またはさらに還元された状態で、一方、バルクの Ni は Ni^{4+} であった。これは、正極活物質と固体電解質界面で酸化還元反応が起きていることを示している。

The chemical state change of cathode active material and solid electrolyte of all-solid-state battery before and after cycling test was investigated using soft X-ray absorption spectroscopy (XAS). S-L and Ni-L edge were measured for charged cells. At the surface, LPSCB decomposed into sulfur and was further oxidized into SO_x^{2-} . On the other hand, surface Ni was reduced to Ni^{3+} and/or lower state, while the bulk Ni remained 4+. This indicated the redox reaction occurred at the cathode active material/solid electrolyte interface.

Keywords: All solid-state battery, cathode/solid state electrolyte interface, degradation

背景と研究目的

近年、全固体電池は既存の液系リチウムイオン電池に比べ安全かつ高容量化が期待できることから、多くの研究が行われている。この 10 年間、固体電解質 (SSE)、特に硫化物系イオン導電体の開発により大きな進歩が見られた。研究の関心も高いイオン伝導を示す電解質材料の開発から、セル劣化機構の解明へと移ってきている。全固体電池の内には様々な固体/固体界面が存在している。電池のサイクル試験に伴い界面間における電解質や活物質の酸化還元や分解などの副反応は界面抵抗が増加する要因となる[1]。本研究では、抵抗増加にともなう界面物質の状態変化について軟 X 線吸収分光 (XAS) を用いた解析を行った。

実験

本研究に用いた電池セルは、正極層に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) と LPSCB、vapor-grown carbon fiber (VGCF)、固体電解質層に LPSCB、負極に Li 箔を使用した。サイクル試験の条件を下記に示す。

- ・ 温度：60 °C
- ・ 電圧範囲：2.6~4.25 V
- ・ サイクル数：100 回
- ・ 充放電レート：2C
- ・ 分析時のセル状態：充電

サイクル前後のセルを解体し、立命館大学 SR センターの BL-11 で S-L および Ni-L 吸収端の軟 X 線 XAS 測定を行った。また、未充電の pristine サンプルも参照試料として測定した。分光結晶は不等間隔回折格子を用いた。試料の表面とバルクの状態を比較するために、表面情報 (数 10 nm) を反

映する全電子収量法 (TEY) とバルク情報 (数100 nm) を反映する部分蛍光収量法 (PFY) で同時に測定を行った。PFYは、自己吸収によるスペクトルの歪みを防ぐためにO-K α の蛍光X線を用いた逆部分蛍光収量法 (IPFY) で実施した[2]。全ての測定は大気非暴露環境下で行った。

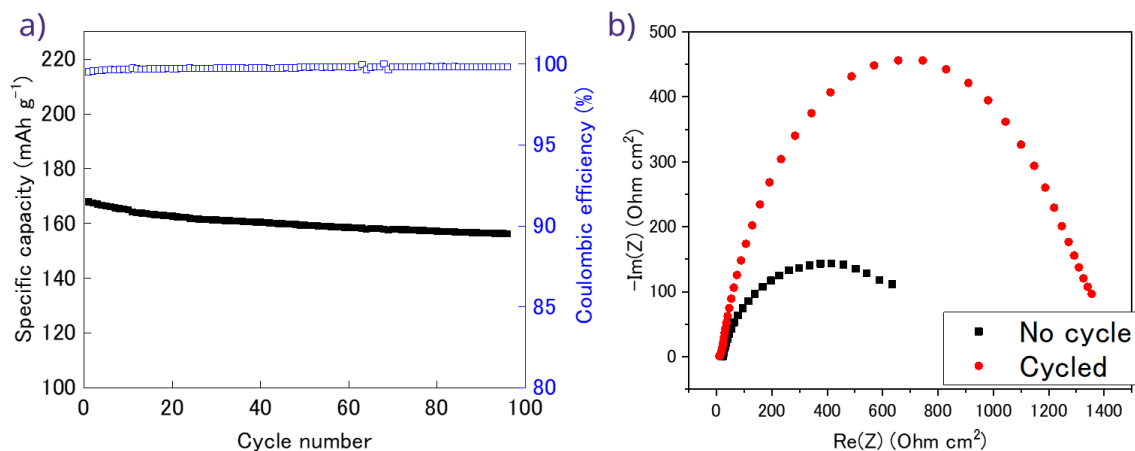


Figure 1 a) specific capacity and Coulombic efficiency degradation with respect to cycle number. b) EIS of cell before and after cycling.

結果、および、考察

サイクル試験における電池容量とインピーダンスの変化を Fig. 1 に示す。100 サイクル後において容量の低下とインピーダンスの増加を確認できた。抵抗増加の様子からサイクル試験にともない、活物質/電解質界面にて変質層の生成や物理的な空隙形成が考えられる。

S-L 吸収端の XAS スペクトルを Fig. 2a) に示す。S-L 端 (2*p* 軌道の励起) は、S-K 端 (1*s* 軌道の励起) よりも core-hole 寿命幅が長いためにピークがシャープとなり、化学状態によってさらに敏感になる[3]。文献[3]によると、硫化物 (S₂²⁻) よりも硫黄単体 (S₈) のピークが 0.5 eV 高エネルギー側に現れることが示されている。サイクル前後の比較において、サイクル後ではピーク A が pristine 試料 (ピーク A') より 0.5 eV 高くなることを確認できた。この結果より、硫化物である LPSCB は、サイクル後に分解し硫黄単体として生成することが推測された。また、172 eV 付近に SO_x²⁻ と帰属されるピークも観測されたため、一部酸化されていることも確認できた。

Ni-L₃ 吸収端の XAS スペクトルを Fig. 2b) に示す。ここでは、*t*_{2*g*}、*e*_{*g*} 軌道への遷移に帰属されるピークがそれぞれ確認された。また、*t*_{2*g*}/*e*_{*g*} の強度比が高いほど Ni の価数が低いことが知られている[4]。*t*_{2*g*}/*e*_{*g*} の強度比からバルク (IPFY) の Ni 平均価数はほぼ 4+であったが、表面 (TEY) の価数はバルクより低いことを確認できた。一方、サイクル前後での差は明確ではなかった。

S-L と Ni-L₃ 吸収端の XAS 結果よりサイクル前後の差はほぼ見られなかったが、充電によって電解質である LPSCB 表面の分解および酸化、活物質表面の Ni の還元を確認できた。

本研究では同サンプルについて X 線光電子分光 (XPS)、走査型 X 線透過顕微鏡 (STXM) の測定も行った。結果を総合解析し、正極活物質/電解質界面反応、劣化機構を解明することできた。まとめた結果については別紙で報告する予定である。

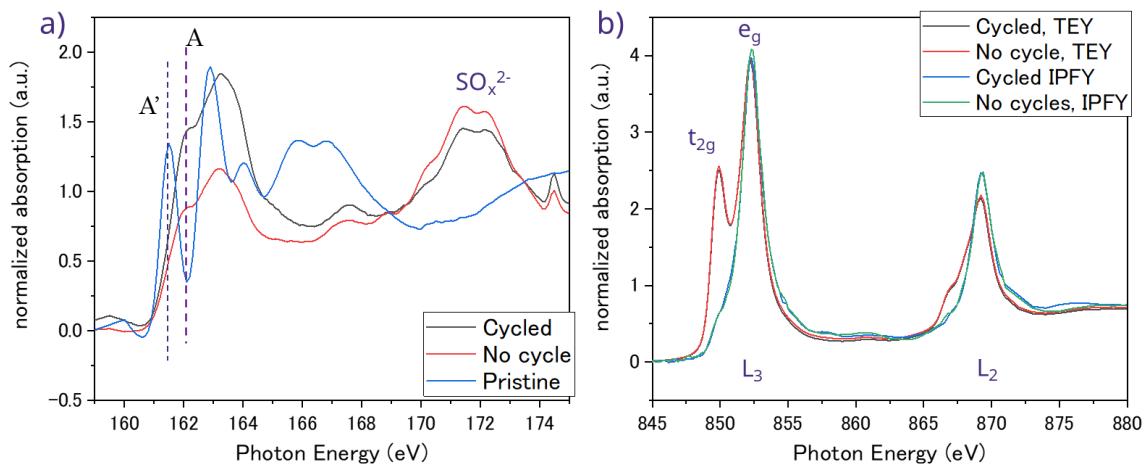


Figure 2. a) S-L edge TEY. b) Ni-L₃ edge TEY and IPFY

参考文献

- [1] Y.Xiao *et al Nat. Rev. Mater.* 5 (2020) 105
- [2] A.J Achkar *et al Phys. Rev. B* 83 (2011) 129901
- [3] F. Jalilehvand, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 1256
- [4] C. Tian *et al J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A696

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 63 回電池討論会にて成果公開した。