

S23003

硫化物全固体電池の被覆層劣化機構の解明 Degradation mechanism of surface coating in sulfide-based all-solid-state batteries

入山 恭寿, 吉川 慶祐, 加藤 雄, 矢島 健, 中尾 愛子
Yasutoshi Iriyama, Keisuke Yoshokawa, Yu Kato, Takeshi Yajima, Aiko Nakao

名古屋大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Nagoya University

e-mail: iriyama.yasutoshi@material.nagoya-u.ac.jp

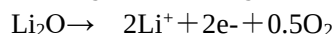
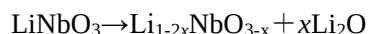
硫化物型全固体電池（SSB）の正極活物質粒子の表面は、固体電解質との界面反応を安定化する目的で 10 nm 程度の厚みのアモルファス材料（Li-Nb-O 等）が被覆されることが多い。この SSB を高温・高電位で保持すると SSB が劣化して容量低下するが、この際に被覆層／固体電解質界面近傍での酸化層の生成と容量低下が相関すると報告されている。この酸化層が生成する要因の一つとして考えられているのが、充電時における被覆層の変質である。本研究では、SSB を高電位で充電した際にアモルファス Li-Nb-O 膜で生じる変質現象の解明を目的としている。今回は酸化物型のモデル全固体電池の充放電過程における O K-edge を計測した。また、アモルファス Li-Nb-O 膜の Nb L₃-edge を計測した。

Surfaces of the cathode active material particles used in sulfide-based all-solid-state batteries (SSBs) are often coated with an amorphous material, such as Li-Nb-O, approximately 10 nm thick, to stabilize the interface reaction with the solid electrolyte. It has been reported that when these SSBs are maintained at high temperatures and high voltages, they degrade and lose capacity, a process correlated with the formation of an oxide layer near the coating layer/solid electrolyte interface. This oxide is considered caused by the alteration of the coating layer during charging. This research aims to elucidate such degradation phenomena of the amorphous Li-Nb-O film when the SSB is charged at high voltage. In this study, we measured O K-edge XANES of LiCoO₂ during the charge-discharge process of an oxide-type model solid-state battery, as well as measuring the Nb L-edge XANES of the amorphous Li-Nb-O film.

Keywords: all-solid-state battery, coating layer, O K-XANES, Nb L₃-XANES

背景と研究目的

二酸化炭素排出量を抑制するために電気自動車やハイブリッド自動車などが期待され、その次世代電源として硫化物固体電解質を用いた全固体電池（SSB）が注目されている。SSB のエネルギー密度を向上する一つの指針は電池の作動電圧を上昇させることであるが、この際 SSB の劣化も生じる。この劣化要因の一つとして、正極側での副反応が考えられている。SSB の正極活物質表面には硫化物固体電解質との界面反応を安定化する目的で一般にアモルファスの Li⁺伝導材料（Li-Nb-O 等）が 10 nm 程度被覆される。しかし、SSB を高電位で充電すると被覆層が変質し、これに起因した電池性能の劣化が生じると言われている。例えばアモルファス Li-Nb-O の場合、



の変質が起こり、その結果、被覆層／硫化物固体電解質の界面近傍で硫化物固体電解質を構成する P が PO_x として酸化される。この PO_x の生成量と SSB の容量劣化が対応すると報告されている[1]。従って、SSB のエネルギー密度を向上する一つの指針は、高電位に充電しても変質しにくい被覆層を開発することであるが、被覆層が高電位で変質する機構については未解明な点も多い。今後 SSB のエネルギー密度を向上するためには、高電位でも劣化しにくい被覆層材料の開発が重要であるが、そのためには被覆層の劣化機構を詳細に明らかにする必要がある。

本研究では、代表的な被覆層であるアモルファス Li-Nb-O に着目し、この被覆層を高電位で充電した際に生じる現象理解に向けた研究を進めている。本年度はその劣化挙動の検証を行う際に用い

る酸化物モデル電池を作製し、その充電過程における LiCoO_2 の変化を O K 吸収端を用いて計測した。また、パルスレーザーアブレーション (PLD) 法を用いて作製したアモルファス Li-Nb-O 膜の Nb $L_{3\text{-edge}}$ および O K-edge を測定した。

実験

1. 酸化物モデル電池の作製

鏡面研磨された NASICON 型構造を有する

Li-Al-Ti-P-O の結晶化ガラス電解質シート

(LATP: $\sim 150\text{ }\mu\text{m}$) の片側に、PLD 法を用いて LiCoO_2 (LCO: $\sim 80\text{ nm}$) 薄膜を作製した。LCO 薄膜の縁に Pt 集電膜を形成した。LATP の裏面には PLD 法を用いて $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (FMO) 薄膜を作製した。FMO には電気化学的に Li をプレドープした (Fig. 1(a))。Li/Li⁺ に対して FMO は 3.0 V で二相共存反応による電位平坦な充放電反応が起こり、LATP を還元分解することなく良好に動作する [2]。LCO の充放電反応は 4 V (vs. Li/Li⁺) で起こるので、このセルの充放電反応は 1 V 程度で起こる。実際、FMO の酸化還元電位を Li/Li⁺ に換算すると、Fig. 1(b) に示すような充放電曲線が得られる。このセルでは FMO の容量を LCO の容量より過剰にしているため、Fig. 1(b) で示される充放電曲線は LCO の Li 挿入脱離反応にほぼ対応する曲線となる。

この電池を 3.0 V、3.5 V、4.25 V、4.55 V (vs. Li/Li⁺) で保持した後、トランスファーベッセルに密閉保管して立命館 SR センターに郵送して BL-11 にて LCO 薄膜上で O-K 吸収端 XAFS を計測した。測定モードは TEY、PEY、PFY で行った。

2. アモルファス Li-Nb-O 薄膜の作製

Si ウエハー基板上に Ti/Pt を成膜した基板を作製した。この基板上に PLD 法を用いて室温でアモルファス Li-Nb-O の薄膜を作製した。得られた Li-Nb-O 薄膜組成を X 線光電子分光法を用いて調べた結果、Li/Nb 比は 1.43 となり、Li が含まれる Li-Nb-O 薄膜が作製されていることを確認した。この試料をトランスファーベッセルに密閉保管して実験 1 と同様に郵送して BL-13 にて Nb-L 吸収端 XAFS を測定した。測定モードは TEY で行った。

結果、および、考察：

Fig. 2(a) に TEY で計測した LATP 及び LCO (3.0 V) の O K-edge スペクトルを示す。LCO に帰属される特徴的なピーク (A 及び C) と LATP に帰属される特徴的なピーク (B) が観測された。Fig. 2(b)-(d) に、酸化物モデル電池を各電位で保持した後の LCO 膜を PEY、TEY、PFY で測定したスペクトルをそれぞれ示している。3.0 V ではいずれの測定でも A のピークが観測され、これは LCO の Co^{3+} における O 2p - Co 3d(e^*_g) の遷移に対応する [3]。一方、B/C のピーク強度比は PEY $\sim$ TEY < PFY と変化した。これはこの序列において試料表面から深部の情報を計測するため、LATP に帰属される B のピークが観測されるようになったためと考えられる。

Fig. 2(e) に TEY で測定した LATP 及び LCO (3.0 V) の拡大図を示す。また、Fig. 2(f) に PEY で計測した酸化物モデル電池を各電位で保持した後の LCO 膜の拡大図を示す。充電するにつれて A1 と A2 のピークが観測されるようになるが、これらは主に Co^{4+} の O 2p - Co 3d(t_{2g}) 及び O 2p - Co 3d(e^*_g) の遷移に対応するピークと考えられる [3]。一方、A のピークは充電時に低エネルギー側にシフトすると報告されているが [3]、本研究では高エネルギー側にシフトしている。これは PEY での計測においても LATP 基板に由来する B1 のスペクトルを検出している可能性と、LCO 電極表面での格子酸素の部分酸化の可能性 [4] などが考えられる。以上から、今後酸化物モデル電池を用いた計測をする際の LCO 薄膜の厚み制御と LCO の充電過程に伴う基礎的な情報が得られた。

Fig. 2(g) に Si/Ti/Pt 基板上に作製したアモルファス Li-Nb-O 薄膜を TEY で計測した Nb $L_{3\text{-edge}}$ スペクトルを示す。D と E に特徴的なピークが観測されているが、Li-Nb-O 膜に Li が含まれる場合、D と E のピーク間には谷が観測され、Li を含まない Nb-O 膜になると谷が埋まる形状となることが

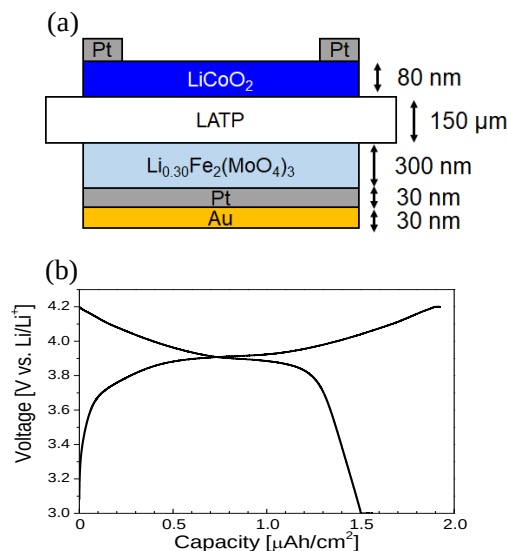


Fig. 1 (a) An oxide-based all-solid-state model battery. (b) charge-discharge curve of the model battery at 25°C.

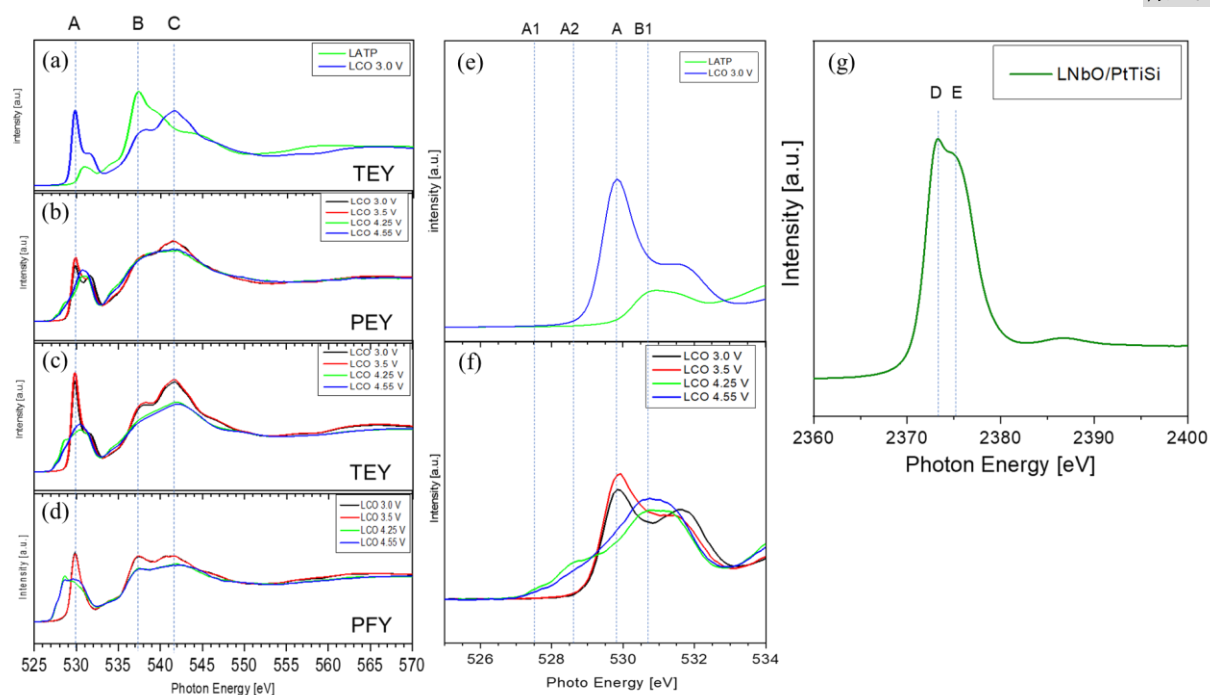


Fig. 2 O K-edge spectra of (a)reference materials measured by TEY, and charged LCO films measure by (b) PEY, (c) TEY, and (d) PFY modes. Magnified O K-edge spectra of (e) reference materials and (f) charged LCO. (g) Nb L₃-edge spectrum of amorphous Li-Nb-O on Si/Ti/Pt substrate measured by TEY.

既報から報告されている[5]。今回作製した Li-Nb-O 膜は、実験室の XPS を大気非暴露で計測した結果では Li/Nb=1.4 を示す膜であったが、XAFS 測定した結果では Li を含まない Nb-O に近い形状のスペクトルが得られた。XAFS 測定後の試料を密閉して研究室に搬送し XPS を測定した結果、膜表面に Li₂CO₃ が生成していることがわかった。その後の検討から、本検討で用いたアモルファス Li-Nb-O 膜は膜表面で Li₂CO₃ を形成しやすい試料であることがわかり、おそらくは成膜後試料を搬送等する過程で膜内部から Li が脱離して表面に Li₂CO₃ が形成され、XAFS 測定の際には膜内の Li 含有量が少ない Nb-O 膜が形成されていたと考えられる。今後アモルファス Li-Nb-O 膜を備えた全固体電池の解析をする際の改善ポイントが明確となった。

参考文献

- [1] Y. Morino, J. Power Sources 541 (2022) 231672.
- [2] Y. Kee, Y. Suzuki, N. Ishigaki, M. Motoyama, Y. Kimura, K. Amezawa, Y. Iriyama, Electrochem. Comm., 130 (2021)107108.
- [3] Z. Wu, G. Zeng, J. Yin, C-L. Chiang, Q. Zhang, B. Zhang, J. Chen, Y. Yan, Y. Tang, H. Zhang, S. Zhou, Q. Wang, X. Kua, ACS Energy Lett., 8(2023)4806.
- [4] H. Oh, H. Yamagishi, T. Ohta, and H-R. Byon, Mat. Chem. Front., 5 (2021) 3657.
- [5] Y. Morino and S. Kanada, ACS Appl. Mat. Int., 15 (2023) 2979.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は電気化学会第 92 回大会にて成果公開予定である。