

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02077

研究課題名(和文) 電極-固体電解質相におけるイオン輸送と化学状態の同時その場解析

研究課題名(英文) simultaneous analysis of ion transport property and chemical states of electrode/solid electrolyte interphases

研究代表者

増田 卓也 (MASUDA, Takuya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・グループリーダー

研究者番号：20466460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：電圧印加状態における全固体リチウムイオン電池の電極反応およびイオン輸送解析に利用可能な実験室型オペランドX線光電子分光測定システムを開発した。ガーネット型酸化物固体電解質LLZTシート上にシリコン薄膜およびリチウム薄膜を気相成長させた薄膜型全固体電池のモデルセルを作製して、シリコン薄膜電極への電気化学的リチウム脱挿入過程をその場・時分割観察した。主要な反応生成物はもとより、系内における不純物との副反応により生じる不可逆成分を同定して、反応メカニズムや不可逆容量の起源を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体電池は可燃性の有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた安全性の高い電池であり、充放電サイクルを行ってもほとんど容量劣化が生じないことから次世代蓄電池として広範な利用が期待されている。高容量化、長寿命化はもとより、長期利用時の安全性を担保するためには反応メカニズムの解明が不可欠である。本研究において、全固体電池の電極反応やイオン輸送といった性能の背景となる多様な物理化学現象を実験室において観察することが可能となった。新たに生まれた材料の本質的な特性や電池材料としての潜在能力をいち早く見定め、社会実装に結び付けるための指針創出につながっていくことが期待される。

研究成果の概要(英文)：An operando X-ray photoelectron spectroscopy apparatus was developed for in situ analysis of electrode reactions and ion transport phenomena taking place in all-solid-state lithium ion batteries under bias applications. It was applied to a model cell composed of a garnet-type solid electrolyte, LLZT sheet sandwiched by a sputter-deposited silicon thin film and a thermally-deposited lithium thin film in a Si/LLZT/Li configuration, in order to investigate the electrochemical lithiation and delithiation reactions of the Si thin film electrode. On the basis of identification of the reaction products including irreversible byproducts, reaction mechanism and the origin of irreversible capacity loss were clarified.

研究分野：電気化学

キーワード：その場観察 オペランド 全固体電池 固体電解質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全固体電池は可燃性の有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた安全性の高い電池であり、充放電サイクルを行ってもほとんど容量劣化が生じないことから広範な利用が期待されている。無機固体電解質におけるイオン伝導特性は全固体電池の性能を決める重要因子であり、材料固有のバルク抵抗のみならず、固体電解質どうし、あるいは固体電解質と電極活物質の接触によって生じる界面抵抗の影響を大きく受けることが知られており、研究開始当初から今日に至るまで、高抵抗相の起源の解明に向けた研究が行われてきた。

正極活物質 - 固体電解質界面抵抗の起源として、1. 活物質 - 電解質接触に伴う空間電荷層形成によるイオン導電率の低下 (N. Ohta, et al., *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 1486-1490.) 2. 初期充電時の界面反応による相互拡散層生成 (A. Sakuda, et al., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 949-956.) および 3. 充放電サイクルによって生じる界面格子ひずみ (K. Kishida, et al., *Acta. Materialia*, **2007**, 55, 4713-4722.) といった多様な説が提唱され、緩衝層や保護層、アモルファス層の挿入によって特性が飛躍的に向上するといった提案がなされていた。

計算科学的なアプローチによってこうした説の検証が進められていたが、固体電池の反応はもとより、固体どうしの界面における元素組成・電子構造を界面選択的に分析することの困難さにより、さまざまな充放電状態における界面の化学状態・電子構造分布を実験的に明らかにし、これに基づいてイオン伝導特性を議論する試みはわずかであった。

2. 研究の目的

こうした背景を受けて、本研究では申請者自身が開発を進めるオペランド X 線光電子分光法を基盤技術として、全固体電池の電極反応を観察するとともに、固体電解質 - 電極活物質 - 集電体の各相および界面近傍における組成・酸化状態・電子構造を非破壊的に深さ分解分析するための手法を確立して、電極反応機構および界面の状態がイオン伝導特性に与える影響について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

申請者所属機関の全固体電池グループの協力を得て、気相析出法によって各機能部位の厚さなどが精密に制御された薄膜型電池を作製し、電気化学およびオペランド X 線光電子分光測定を行った。すべての薄膜型電池は真空槽にて作製したのち、アルゴン雰囲気グローブボックスおよび専用のチャンバー・ベッセルを用いて、大気非曝露にて X 線光電子分光装置に搬送した。

入射 X 線源として Al K α 線 (1486.7eV) および Ag L α 線 (2984.3eV) を利用した X 線光電子分光装置のほか、独自に開発した Cr K α 線 (5414.5eV) を備える実験室型硬 X 線光電子分光装置を使用した。Ag L α 線 (2984.3eV) あるいは Cr K α 線 (5414.5eV) を入射光として利用する場合、Al K α 線 (1486.7eV) と比較して、内殻電子がより大きな運動エネルギーとともに脱出するため、より深い領域の分析が可能となる。このことを利用して、各物質相の厚さおよび入射 X 線源の選択により分析深さをチューニングし、深さ分解分析を実施した。

4. 研究成果

研究開始当時のオペランド X 線光電子分光測定システムは、1. アルゴン雰囲気のグローブボックスにおいて電圧印加用長尺プローブの先端に薄膜型全固体電池を搭載する、2. 電池が搭載された長尺プローブを電池搬送用チャンバーに格納し、十分に真空排気した後、X 線光電子分光装置に接合する、3. 手動でマニピュレーターを操作し、プローブ先端の電池を計測装置の分析点まで搬送する、4. さまざまな充放電状態に保持された電池を X 線光電子分光測定する、といった一連のフローに沿って計測を行うように設計・開発されていた。しかし、電池を用いたデモンストレーションを行うにあたり、長尺プローブの重みによる試料位置のずれ、手動制御による位置精度の低さ、電池搬送用チャンバーと X 線光電子分光装置の接合による真空度の悪化といった実践的な課題が顕在化した。

そこで、1. アルゴン雰囲気のグローブボックスにおいて電圧印加用試料ホルダに薄膜型全固体電池を固定する、2. 小型の搬送用ベッセルによって試料ホルダを X 線光電子分光装置に導入し、自動ステージに接合する、3. モーター駆動の自動ステージにより、試料ホルダを介して接続された電池を分析点まで高い位置精度にて搬送する、4. 電圧を印加した状態で電池を X 線光電子分光測定する、といった新たな設計思想での測定システムを開発した (R. Endo, et al., *J. Phys. Commun.*, **2021**, 5, 015001.)。

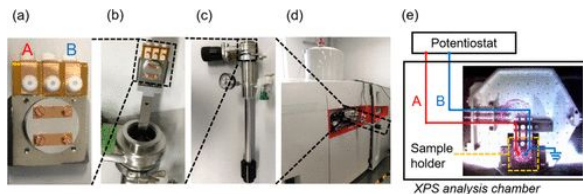


図 1 . (a) 電圧印加用試料ホルダ、(b, c) 大気非曝露搬送用ベッセル、(d) オペランド X 線光電子分光装置、(e) モーター駆動の自動ステージ (*J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (16), 6649-6654.).

このシステムでは、まずグローブボックス中において、計測対象であるシリコン薄膜を試料ホルダの端子 A に接続し、裏面のリチウム薄膜は試料ホルダから電氣的に絶縁された状態で試料ホルダの端子 B に接続する (図 1 (a))。次に、セルを搭載した試料ホルダを大気非曝露搬送用のベッセルに封止して (図 1 (b,c)) X 線光電子分光装置と接続 (図 1 (d)) した後に試料ステージに受け渡すことによって、端子 A は試料ホルダ・光電子アナライザとともにアースに設置され、真空フィードスルーにより外部から端子 A - B 間に電圧を印加することが可能となる (図 1 (e) 参照)。薄膜型セルの充放電状態をさまざまとし、図 2 に示す配置において X 線光電子分光測定を行った。

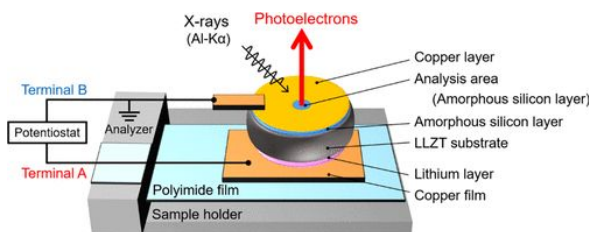


図 2 . オペランド X 線光電子分光測定の模式図 (*J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (16), 6649-6654.).

電池を試料ホルダの各端子に配線しておけば、試料ホルダ・ステージ・真空フィードスルーの端子が自動的に接続され、これらを介した外部からの電圧印加が可能となり、実験の難易度が下がり、格段のハイスループット化が実現された。加えて、高精度なモーター駆動のステージによって、試料を X 線および光電子分析器の焦点位置に再現性良く搬送することが可能となり、旧型のシステムより良好な実験データを効率的に得られるようになった。

こうした装置を用いて、多様な固体電解質 / 電極活物質界面を対象とした測定に展開した。一例として、ガーネット型酸化物固体電解質シート上にシリコン薄膜を気相成長させた薄膜型セルを作製して、オペランド X 線光電子分光測定システムによってシリコン薄膜へのリチウム脱挿入過程を観察し、反応機構や不可逆容量の起源の解明を試みた (R. Endo, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*, 6649-6654.)。

まず、固体電解質シート LLZT の表面に RF スパッタ法によりシリコン薄膜を製膜した後、集電体として銅薄膜を DC スパッタ法により製膜した。さらに、LLZT の裏面にリチウム薄膜を熱蒸着することによって、Si / LLZT / Li 薄膜型セルを作製した。

図 3 にこの薄膜型セルの電気化学的リチウム脱挿入特性を示す。初回リチウム挿入 (A から B) およびリチウム脱離 (B から C) の電気量はそれぞれ 3330 および 3137 mAh/g であり、不可逆容量は 197 mAh/g であった。

A. 試料作製直後、B. 初回リチウム挿入後、C. 脱離後における X 線光電子スペクトルを 図 4 に示す。

A においては、いずれのリチウム種に由来するピークも観察されず、Si 2p 領域にはバルクのシリコンに加え、自然酸化膜の形成を示すピークが観察された。

一方、B においては、多様なリチウム種に由来するブロードなピークが観察されたことより、リチウムイオンが還元されてシリコン薄膜に挿入されたことが確認された。ブロードなピークはリチウムシリサイド Li_xSi に加えて、リチウムシリケート、酸化リチウム、炭酸リチウムにより構成されていることが明らかになった。また、バルクのシリコンおよび自然酸化膜に由来

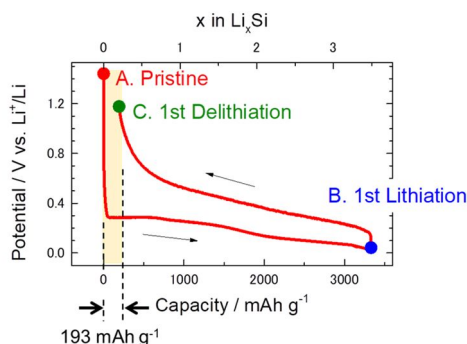


図 3 . Si/LLZT/Li セルの初回リチウム脱挿入カーブ (*J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (16), 6649-6654.).

するピークが低結合エネルギー側にシフトした。こうした変化はバルクのシリコンのみならず、自然酸化膜にもリチウムの挿入が起こり、それぞれ Li_xSi およびリチウムシリケートが生成するというを示している。O 1s 領域においても、リチウムシリケート、酸化リチウム、炭酸リチウム由来のピークが観察された。酸化リチウムおよび炭酸リチウムは、 Li_xSi と系内に含まれる微量の気相成分との副反応により生じるものと考えられる。

C においては、Si 2p 領域の Li_xSi ピークが高結合エネルギー側にシフトするが、リチウムシリケート由来のピーク位置は変化しなかった。このように Li_xSi はリチウムの脱挿入に可逆に反応するが、リチウムシリケートは不可逆成分である。加えて、Li 1s および O 1s 領域より、酸化リチウムおよび炭酸リチウムも不可逆成分であるということが明らかになった。

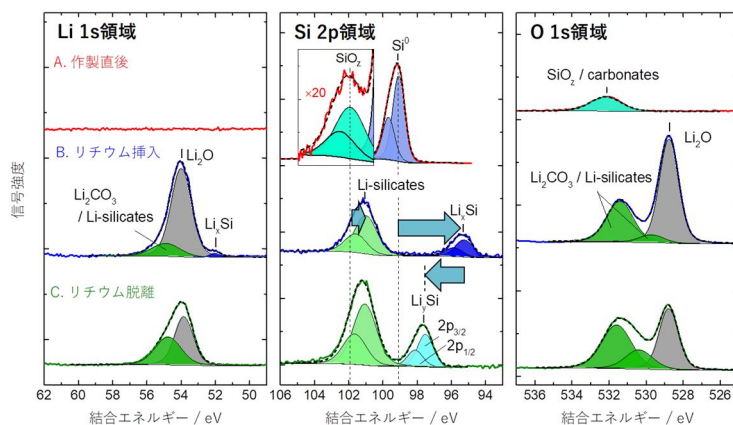


図4 . Li 1s、Si 2p および O 1s 領域における X 線光電子スペクトル .

図3のA、BおよびCにて測定 .

図3にて求められた充放電容量に加え、各物質の光電子ピーク強度および物性パラメーターに基づいてシリコン自然酸化膜、リチウムシリケート、酸化リチウムの厚さを計算した結果、それぞれ 0.5 nm、0.9 nm、2.5 nm と見積もられた。このようにして不可逆相を定量することによって、これらの寄与をリチウム脱挿入に消費された電気量から減じることによって、初回リチウム挿入後(B)および脱離後(C)におけるリチウムシリサイドの真の組成をそれぞれ $\text{Li}_{3.44}\text{Si}$ および $\text{Li}_{0.15}\text{Si}$ と算出した。

このように独自のオペランド X 線光電子分光装置を開発して、全固体電池モデル薄膜型セルにおける電気化学的リチウム脱挿入反応を観察した。リチウム脱挿入に可逆に反応するリチウムシリサイドの形成に加え、シリコン自然酸化膜へのリチウム挿入によるリチウムシリケート、さらにはリチウムシリサイドの副反応生成物である酸化リチウム、炭酸リチウムといった不可逆相の生成を系統的に観察することに成功した。現在、反応の進行と同時に連続的にスペクトルを取得して動的プロセスの解明を進めている。この結果、ある条件にてリチウムを挿入した後にリチウム脱離を行うことによって、性能に影響を与える特徴的な物理化学現象が起こることも見出している。

このほか、一連の動的計測によって固体電解質や電極活物質におけるイオン輸送特性の定量評価を目指していたが、反応開始直後の表面にリチウムの存在が確認されたことから、シリコンにおけるリチウムイオン輸送速度は装置が計測可能な時定数を上回るということが示唆された。つまり、イオン拡散速度を計測するためには装置の時定数、感度、試料厚さ、材料固有のイオン伝導特性といったパラメーターに基づき、試料側の作り込みも重要であるということが分かった。他方、実用を視野に入れたシリコン負極を対象として、リチウムの脱挿入反応のメカニズムと容量劣化をもたらす重要因子が解明され、全固体電池の多様な界面反応観察への応用展開が始まったという点で研究提案時を上回る重要な成果・進展が得られたと言える。

このような特徴的な計測技術の確立により、産学における多様な共同研究者を獲得し、研究をさらに加速・拡大させている。本研究を開始した後にスタートした新学術領域研究 蓄電固体界面科学とも連携しながら、自身では作り得ない、より高度で多岐にわたる電極 / 固体電解質界面系への応用展開を図っていることに加えて、本研究の初期段階において可能性を模索した固液界面系 (Applied Physics Letters, 2019, 114, 173702.) などへの展開も目指している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Raimu Endo, Daisuke Watanabe, Masaru Shimomura and Takuya Masuda	4. 巻 114
2. 論文標題 In situ X-ray photoelectron spectroscopy using a conventional Al-K source and an environmental cell for liquid samples and solid-liquid interfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 173702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5093351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Endo Raimu, Ohnishi Tsuyoshi, Takada Kazunori, Masuda Takuya	4. 巻 5
2. 論文標題 Instrumentation for tracking electrochemical reactions by x-ray photoelectron spectroscopy under conventional vacuum conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 015001 ~ 015001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/abd617	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Endo Raimu, Ohnishi Tsuyoshi, Takada Kazunori, Masuda Takuya	4. 巻 11
2. 論文標題 In Situ Observation of Lithiation and Delithiation Reactions of a Silicon Thin Film Electrode for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries by X-ray Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6649 ~ 6654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01906	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lebedev Mikhail V., Serov Yuriy M., Lvova Tatiana V., Endo Raimu, Masuda Takuya, Sedova Irina V.	4. 巻 533
2. 論文標題 InP(1 0 0) surface passivation with aqueous sodium sulfide solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 147484 ~ 147484
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.147484	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 増田卓也
2. 発表標題 Liquid Electrochemistry Explored by XPS and HAXPES
3. 学会等名 The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 増田卓也
2. 発表標題 X線光電子分光装置を基盤とした液体および固液界面計測と全固体電池反応その場計測
3. 学会等名 2020年度触媒学会北海道支部札幌講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増田卓也
2. 発表標題 Development of a laboratory-based in situ XPS apparatus for liquid samples and electrochemical interfaces
3. 学会等名 Next Generation Spectro-Microscopy and Micro-Spectroscopy Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増田卓也
2. 発表標題 実験室型X線光電子分光装置を利用した溶液、固液および固固界面計測
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増田卓也
2. 発表標題 環境セルを利用した液相および固液界面のX線光電子分光計測
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増田卓也
2. 発表標題 環境セルを用いたin-situ固液界面XPS
3. 学会等名 日本表面真空学会2019年学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関