全固体リチウムイオン電池における活物質結晶のオペランド顕微光電子分光測定

Operando photoelectron spectromicroscopy of active material crystals

in all-solid-state Li-ion battery

東大物性研¹, 産総研², 産総研−東大オペランド計測0IL³, 物材機構⁴, 東大放射光⁵

^O赤田 圭史¹, 須田山 貴亮², 朝倉 大輔², 松田 弘文^{2,3}, 細野 英司²,

永村 直佳⁴,尾嶋 正治⁵, 原田 慈久^{1,3,5}

ISSP, The Univ. of Tokyo¹, AIST², AIST-UTokyo OPERANDO-OIL³,

NIMS⁴, SRRO, The Univ. of Tokyo⁵

Keishi Akada¹, Takaaki Sudayama², Daisuke Asakura², Hirofumi Matsuda^{2, 3}, Eiji Hosono²,

Naoka Nagamura⁴, Masaharu Oshima⁵, Yoshihisa Harada^{1,5}

E-mail: akada@issp.u-tokyo.ac.jp

【背景】車載用途への普及に向けて, リチウムイオン電池には高いエネルギー密度, 急速充放電, 安全性, 温度変化への耐久性等が求められている。これらの性能向上のためには Li 脱挿入過程に おける電極活物質の役割を電子状態レベルで理解する必要があり, 電位制御下でのオペランド測 定が現在盛んに試みられている^[1,2]。活物質表面には様々な面方位や欠陥があり, それらを平均化 したデータのみでは活物質の働きを十分に理解することは難しい。

【手法】我々は東京大学放射光アウトステーション物質科学ビームライン SPring-8 BL07LSU: 3D nano-ESCA^[3,4]を利用して,70 nm の空間分解能を活かしたオペランド顕微光電子分光測定を試みた。試料には負極材料として実用化されており、低温下にて高い安全性を有する Li4Ti₅O₁₂ (LTO) を選定し、本実験用に粒径数 µ m の正八面体 LTO 単結晶粒子を合成した。LTO 粒子は導電性が低いため,表面へのカーボンコートにより導通を確保し、超高真空環境下で動作可能なオペランド 測定用全固体リチウムイオン電池(Fig. a)を開発した。固体電解質との接触や,カーボンコート厚の不均一性から LTO 粒子には個体差があるため,実験では測定に最適な粒子を選択して初期,Li 挿入後,Li 脱離後の各状態で定電位オペランド環境下での測定を行った。

【結果】光電子強度マッピングにより、八面体構造を持つ LTO 粒子(Fig. b)が判別できた。この粒子上の同一箇所(赤丸)にて取得した Li 1s の光電子分光スペクトルを Fig. c に示す。これらのスペクトルから、リチウムの脱挿入に対応して Li 1s 強度が増減していることがわかる。このように我々は高い空間分解能で Li イオン電池電極活物質のオペランド顕微光電子分光に成功し, Li 脱挿入に伴うスペクトル変化を捉えた。本手法を用いることで、結晶中でのリチウム拡散の面方位依存性や、欠陥や転位から受ける影響など、リチウムイオン電池動作過程における様々な知見が得られると期待される。

[1] D. Asakura, E. Hosono *et al. Electrochem. Commun.* 50, 93 (2015). [2] P. Harks, *et al. J. Power Sources* 288, 92 (2015). [3] K. Horiba *et al. Rev. Sci. Instrum.* 82, 113701 (2011). [4] N. Nagamura *et al. J. Phys. Conf. Ser.* 502, 12013 (2014).



Fig. (a) Schematic of all-solid-state Li-ion battery for *operando* measurements. (b) SEM and photoelectronintensity mapping images of LTO crystals. (c) Li 1s photoelectron spectra of lithiated/delithiated states.