

オペランド顕微光電子分光法を用いた 全固体リチウムイオン電池正極材料の充放電過程の観察

Observation of charge/discharge process in cathode materials of all-solid-state

Li-ion battery using *operando* photoelectron spectromicroscopy

東大物性研¹, 産総研², 産総研-東大オペランド計測OIL³, 物材機構⁴, 高エネ研⁵, 東大放射光⁶

○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, 堀場 弘司⁵, 尾嶋 正治⁶, 原田 慈久^{1,6}

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

NIMS⁴, KEK⁵, SRRO, The Univ. of Tokyo⁶

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

Naoka Nagamura⁴, Koji Horiba⁵, Masaharu Oshima⁶, Yoshihisa Harada^{1,6}

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

【背景】持続的発展可能な低炭素社会の実現に向けて、Li イオン電池の重要性が年々高まっているが、性能のさらなる向上のためには 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る。さらに電圧の印加状態での測定と解析が充放電メカニズムの解明には重要であることから、近年電位制御下において動作中の活物質材料の電子状態をその場観察するオペランド測定手法が注目を集めている^[1]。しかし活物質表面は通常様々な面や方位を持っており、それらを平均化したデータから得られる情報だけでは、活物質の役割を十分に発揮させることが難しい。そこで我々は ~ 70 nm の空間分解能を持つ SPring-8 BL07LSU 3DnanoESCA ステーション^[2]を利用して、LiCoO₂(LCO)正極材料のオペランド顕微光電子分光測定を試みた (Fig. a)。本装置によって粒径 ~ 10 μ m の正極単結晶内部における Li 脱挿入過程が観察可能になる^[3]。

【手法】光電子分光測定は超高真空環境を必要とするため、本研究では真空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を新たに開発し、さらに測定槽への非暴露セル輸送システムを構築した。実験では充電前と充電時の定電位オペランド環境下で光電子分光測定を行った。

【結果】本実験によって LCO 単結晶の高分解能マッピング画像が得られた (Fig. b)。この結晶上の同一箇所にて、充電前後に取得した Co 2p の光電子分光スペクトルを Fig. c に示す。このように我々は高い空間分解能で Li イオン電池正極材料のオペランド顕微光電子分光手法の確立に成功した。今後本手法を用いて、Li 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] K. Horiba *et al. Rev. Sci. Instrum.* **82**, 113701 (2011). [3] N. Nagamura *et al. J. Phys. Conf. Ser.* **502**, 12013 (2014).

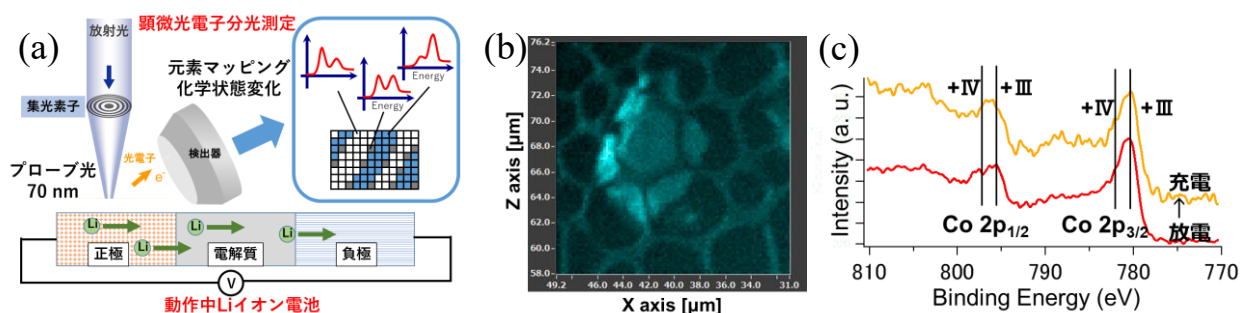


Fig. (a) Scheme of operando photoelectron spectroscopy in Li-ion battery cell. (b) Co 1s mapping image of LCO single crystal on carbon grid. (c) Photoelectron spectra of Co 2p in charge/discharge states.