

エクステンディッド・アブストラクト (レビュー)

# 実験室型 XPS 装置による溶液種の観察と全固体電池の実働環境計測

遠藤 頼夢<sup>1,\*</sup> 増田 卓也<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation Center 分析物性研究所  
〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000

<sup>2</sup> 国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

\* [raimu.endo.ma@mcgc.com](mailto:raimu.endo.ma@mcgc.com)

(2023 年 5 月 24 日受付; 2023 年 6 月 19 日掲載決定)

X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) は、試料表面の元素組成・化学状態を解析できる手法であり、放射光施設での測定を中心に二次電池を含むエネルギーデバイスのその場・実働環境観察への展開が進んでいる。本稿では、実験室型 XPS 装置による溶液種のその場観察および全固体電池の実働環境計測に関する研究を紹介する。

## *In Situ/ Operando* Observations for Solution Species and Solid-State-Batteries by Using a Laboratory-Based X-ray Photoelectron Spectrometer

Raimu Endo<sup>1,\*</sup> and Takuya Masuda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mitsubishi Chemical Corporation, Science & Innovation Center, Materials Characterization Laboratory,  
1000 Kamoshida-cho, Aobaku, Yokohama, Kanagawa 227-8502

<sup>2</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

\* [raimu.endo.ma@mcgc.com](mailto:raimu.endo.ma@mcgc.com)

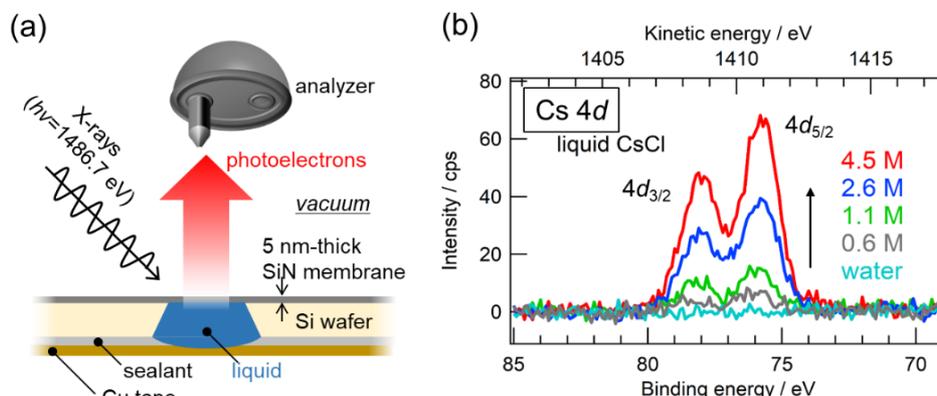
(Received: May 24, 2023; Accepted: Jun 19, 2023)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which can analyze elemental compositions and chemical states of sample surfaces, has been applied to *in situ* and *operando* observations for energy devices including secondary batteries, especially at synchrotron radiation facilities. This paper reports the results of *in situ* observations of solution species and *operando* measurements of all-solid-state batteries using a laboratory-based XPS apparatus.

### 1. はじめに

近年、材料の反応中もしくは系を保った状態のまま直接観察する「その場観察」や、デバイスにおける電流・電圧や触媒材料における触媒活性といった“機能”の評価を行いながら構造・状態を観察する「実働環境 (オペランド) 観察」の技術が急速に発達している。

従来の二次電池材料の研究においては、種々の状態まで駆動させた電池から電極や電解液といった構成材料を抜き出し、各々を分析・評価することで電池内部での反応が推測されてきた。しかし、二次電池のような様々な要素が絡み合って反応が進行する系では、それぞれの構成材料の個体差や試料内での反応分布による測定結果への影響も大きいほか、前



**Fig. 1.** (a) Schematic illustration of the environmental cell and configuration of the XPS measurement. (b) Cs 4d photoelectron spectra of CsCl solutions of various concentrations. Reprinted (adapted) with permission from Ref. [9] Copyright 2019 American Institute of Physics and Ref. [10] Copyright 2019 The Japan Society of Vacuum and Surface Science. (color online)

処理や試料搬送時の電位分布の緩和や予期せぬ副反応により、誤った結論に導かれてしまう可能性もある。反応過程の詳細を理解するためにも、その場および実働環境下において分析・評価を行うことは重要である。

X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) [1, 2]は、試料表面の元素組成・化学状態を解析できる材料表面の分析に欠かせない手法である。従来、測定には真空環境を必要としてきたが、差動排気システムを備えた準大気圧 XPS 装置の発達により、液体試料や固液界面の XPS 観察も可能になりつつある[3-5]。また、近年では放射光での測定を中心に全固体電池や燃料電池といったエネルギーデバイスの実働環境観察を行った研究も報告されており、各電極電位における電子状態や酸化・還元種を解析することで、デバイス駆動中の反応の理解に役立てられている[6-8]。

本稿では、筆者が前所属 (北海道大学 NIMS 連携大学院) にて行った、実験室型 XPS 装置による微小なセル内に封入した溶液種のその場観察[9, 10]と、全固体電池における高容量 Si 負極の Li 挿入・脱離過程の実働環境 XPS 計測[11-13]について紹介する。

## 2. 実験室型 XPS 装置と環境セルを用いた溶液種のその場観察[9, 10]

測定に真空環境が必要な XPS により液体試料を観察するためのツールの一つとして、電子顕微鏡の分野でも用いられている「環境セル」がある。環境セルでは、一部を薄膜化した微小なセルの内部に液体や気体試料を封入し、試料を真空環境から隔離する。XPS 測定時には薄膜部および薄膜下の試料に X

線を照射し、薄膜を透過した光電子を計測することでセル内部の試料の観察を行う。過去に筆者が所属したグループでは、厚さ 15 nm の Si 薄膜部を有する環境セルの内部に水を封入し、Si 薄膜と水との電気化学的な Si 酸化反応を、SPring-8 の放射光硬 X 線 ( $\sim 6 \text{ keV}$ ) を用いることでその場観察することに成功している[14]。本研究では環境セルを改良し、Al K $\alpha$ 線 ( $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$ ) を搭載した実験室型 XPS 装置によりセル内部の溶液種の観察を試みた。

Fig. 1(a) に溶液試料の XPS 測定のための試料配置と環境セルの構成を示す。環境セルの薄膜として、直径 3 mm 程度の Si ウェハ上の中央  $30 \mu\text{m}$  四方に気相・液相工程により作製した厚さ 5 nm の窒化シリコン (SiN) 薄膜を用いた。真空中で薄膜が破れた際の装置へのダメージを最小限に留めるために、セル内の容積は数 nL 程度に設計した。観察対象には高い溶解度を有する塩化セシウム (CsCl) 水溶液を選択した。入射 X 線には AXIS NOVA (Shimadzu Kratos) に搭載された Al K $\alpha$ 線を用いた。測定は約  $5 \times 10^{-8}$  Torr の真空環境下で行った。

Fig. 1(b) に種々の濃度に調製した CsCl 水溶液の Cs 4d 光電子スペクトルを示す。スピン軌道相互作用により分裂した  $4d_{5/2}$  および  $4d_{3/2}$  ピークが観測され、そのピーク強度は溶液濃度に比例して増加した。また、SiN 薄膜の構成元素に対する Cs 4d ピーク強度比、すなわち Cs 4d/ Si 2s, Cs 4d/ Si 2p, Cs 4d/ N 1s も濃度に比例して増加することが確認された[9, 10]。以上の結果から、実験室型 XPS 装置により環境セル内に封入された溶液種の定量的な観察が可能であることが実証された。

### 3. 全固体電池における Si 薄膜負極の実働環境 XPS 計測[11-13]

シリコン (Si) は従来の黒鉛に比べて極めて高い理論容量を有することから、リチウムイオン二次電池の次世代高容量負極材料として有望な候補の一つである。しかしながら Si 負極では、初回の充放電サイクルにおける大きな不可逆容量損失と繰り返しサイクル時の急速な容量低下が、実用化・普及に向けた大きな課題となっている。

有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池の負極として Si を利用した場合、初期サイクルにおいて特に大きな不可逆的な容量損失が生じる。その主な原因の一つとして考えられているのが、電解液の分解物である電極上被膜の形成による Li 消費である。しかし、電解液を用いない全固体電池に Si 負極を利用した場合でも、初期サイクルにおいて不可逆容量損失は観測される。また、Si 負極では結晶構造変化を伴う Li 挿入・脱離過程により、局所応力の発生、クラック形成、粉碎、微粉化といった現象がおり、繰り返しサイクルを行うと容量が急速に低下していく。Si への Li 挿入によって生じるリチウムシリサイド ( $\text{Li}_x\text{Si}$ ) の Li 濃度と体積変化率および相構造変化の関係や、副反応生成物の形成機構を理解することは、Si 負極の実用化を推進するうえで重要である。

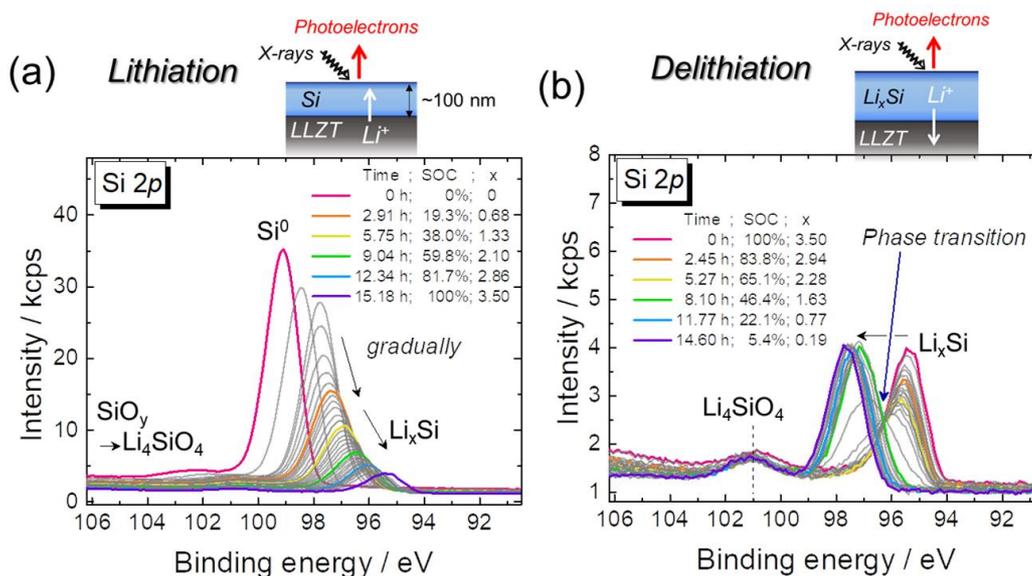
本研究では、筆者らが独自に開発した電池試料への電圧印加が可能な実験室型 XPS 装置[15] を用いて、全固体電池における Si 薄膜負極の Li 挿入・脱

離過程を実働環境下で観察し、副反応生成物の形成機構や  $\text{Li}_x\text{Si}$  組成と構造変化の関係の解明を試みた。

測定試料として集電体 Cu/非晶質 Si 薄膜 (95.0 nm) / 固体電解質  $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  (LLZT) / 金属 Li の構造を有する薄膜型全固体電池を作製した。まず、真空槽内での RF スパッタにより固体電解質シート LLZT 上に非晶質 Si 薄膜を成膜した。試料を大気非暴露のまま Ar グローブボックスへ搬送後、Si 薄膜の中央 2 mmφ にマスクをした状態で Cu をスパッタ成膜することで、XPS 測定のための Si が露出した領域を確保した。Si 薄膜とは反対側の LLZT 表面には、対極として金属 Li を蒸着した。

実働環境 XPS 測定には、AXIS NOVA (Shimadzu Kratos) を基盤に独自に開発した測定システムを用いた[15]。Ar グローブボックスから XPS 装置への試料搬送は専用のトランスファーベッセルを用いて大気非暴露条件下にて行った。Cu および Si 薄膜側を試料ホルダ・分光器とともにアースに接続し、Si 薄膜—金属 Li 間に電圧を印加することで充・放電 (すなわち Si 薄膜負極への Li 挿入・脱離) を行った。充放電条件は 0.05 C (3.0  $\mu\text{A}$ )、電位走査範囲 0.01—1.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  として、この間に光電子スペクトルを繰り返し取得し続けた。全てのスペクトルについて、同時に繰り返し取得した hidrocarbon 由来の C 1s ピークを 285.0 eV として内挿することでエネルギー補正を行った[13]。

Fig. 2(a) に、Si 薄膜負極に Li を組成  $\text{Li}_{3.5}\text{Si}$  (電気量



**Fig. 2.** (Insets) Configuration of *Operando* electrochemical XPS for the amorphous Si/  $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  (LLZT)/ Li metal thin-film battery. Si 2p photoelectron spectra generated during (a) lithiation and (b) delithiation at each time, state-of-charge (SOC), and x in  $\text{Li}_x\text{Si}$ . The galvanostatic lithiation/delithiation potential profiles were measured at 0.05 C (3.0  $\mu\text{A}$ ) in the potential ranges of 0.01—1.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Reprinted (adapted) with permission from Ref. [13] Copyright 2022 American Chemical Society.

より算出) まで挿入した際の Si 2p 光電子スペクトルを示す. まず, Li 挿入前の Si 薄膜ではバルク Si<sup>0</sup> (99.3 eV) と自然酸化膜 SiO<sub>y</sub> (102.4 eV) に由来するピークが観察された. Li 挿入を開始すると, Si<sup>0</sup> 由来のピーク強度は徐々に減少し, 低結合エネルギー側にシフトしていった. これは Si<sup>0</sup> へ Li が挿入されることで Li<sub>x</sub>Si の形成が徐々に進行したことを示している. また, SiO<sub>y</sub> 由来のピーク (102.4 eV) は 101.0 eV へシフトしたことから, SiO<sub>y</sub> への Li 挿入によりリチウムシリケート (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) が形成されたことが明らかになった. その後の Li 脱離過程 (Fig. 2(b)) においては Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 由来のピークはシフトしなかったことから, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は初回の Li 挿入時に不可逆的に形成される副反応生成物であり, 容量損失の一因であることが明らかになった. 一方, その後の Li 脱離過程において, Li<sub>x</sub>Si 由来の Si 2p ピークは興味深い挙動を示した. 組成 Li<sub>3.5</sub>Si より Li 脱離を開始すると, Li<sub>x</sub>Si 由来のピークは高結合エネルギー側へと徐々にシフトし, その後の組成範囲 Li<sub>(2.0-1.6)</sub>Si において 95.7-97.1 eV へと急激なシフトを示した. Li 挿入過程を Li<sub>3.5</sub>Si まで行わずに Li<sub>2.4</sub>Si の組成で中断した場合には, 脱離過程において上記の急激なピークシフトは観察されなかった[13]. これらの結果に加えて, XPS 測定と同時に取得した容量微分曲線 (dQ/dV) の反応解析から, この急激なピークシフトは Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> 結晶から非晶質 Li<sub>x</sub>Si (x < 2.0) への相転移に起因するものであることが示唆された[13]. すなわち, Li を Li<sub>3.5</sub>Si まで挿入する過程で Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> 結晶が形成され, その後の Li 脱離過程において Li<sub>(2.0-1.6)</sub>Si の組成に達すると結晶から非晶質への相転移がおこり, その際には急激な化学状態の変化を伴うことが明らかになった.

#### 4. まとめ

本稿では, 実験室 XPS 装置と環境セルを用いた溶液試料のその場観察と, 全固体電池 Si 薄膜負極の実働環境 XPS 計測に関する研究成果を紹介した. これらの観察技術では, 試料の個体差や前処理による影響を排除しつつ, 固液界面における組成分析や電極材料における電気化学反応の詳細な追跡が可能である. 今後, その場・実働環境 XPS 観察技術が, 現行の液系リチウムイオン二次電池や革新型蓄電池を含む多様な系に展開され, 様々な現象の理解に役立てられることを期待する.

#### 5. 謝辞

本稿は, 筆者が北海道大学総合化学院の博士課程

在籍時に連携大学院生として国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS) にて行った研究成果により構成されています. 共同研究にてご協力を頂いた大西剛博士 (NIMS), 高田和典博士 (NIMS) に深く感謝申し上げます.

#### 6. 参考文献

- [1] 日本表面科学会 編, *X 線光電子分光法*, 丸善株式会社.
- [2] 高桑雄二 編, *X 線光電子分光法*, 講談社.
- [3] H. Siegbahn, K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 319-325 (1973).
- [4] B. Winter, M. Faubel, *Chem. Rev.* **106**, 1176-1211 (2006).
- [5] S. Axnanda, E.J. Crumlin, B. Mao, S. Rani, R. Chang, P.G. Karlsson, M.O.M. Edwards, M. Lundqvist, R. Moberg, P. Ross, Z. Hussain, Z. Liu, *Sci. Rep.* **5**, 9788 (2015).
- [6] K. Akada, T. Sudayama, D. Asakura, H. Kitaura, N. Nagamura, K. Horiba, M. Oshima, E. Hosono, Y. Harada, *Sci. Rep.* **9**, 12452 (2019).
- [7] 高木康多, 横山利彦, 岩澤康裕, *表面と真空* **62**, 33-38 (2019).
- [8] 木内久雄, *表面と真空* **65**, 508-513 (2022).
- [9] R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 173702 (2019).
- [10] 遠藤頼夢, 増田卓也, *表面と真空* **62**, 564-567 (2019).
- [11] R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6649-6654 (2020).
- [12] 遠藤頼夢, 大西剛, 高田和典, 増田卓也, *表面と真空* **64**, 552-555 (2021).
- [13] R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 7363-7370 (2022).
- [14] T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, K. Uosaki, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 111605 (2013).
- [15] R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, *J. Phys. Commun.* **5**, 015001 (2021).

## 査読コメント, 質疑応答

### 査読者 井上雅彦 (摂南大)

本論文は, 実験室型の XPS を用いた溶液種のその場観察, および全固体電池の実働環境計測の例を紹介したものです. 今後の表面分析が向かうべき一つの方向性を示しており, JSA に掲載する価値があることを認めます. 以下の点について追記補足していただくとさらにわかりやすくなると思いますのでご検討ください.

#### [査読者 1-1]

p.2 右, Fig.1(a)の説明で, 「微小な Si ウェハ」は具体的な数値でサイズを示していただけると良いと思います. 同様に環境セルのサイズまたは容積を示していただけると読者はイメージをつかみやすいと思います.

#### [著者]

「直径 3 mm 程度の Si ウェハ」とし, 窓の大きさも「30  $\mu\text{m}$  四方」であることを追記しました.

#### [査読者 1-2]

関連して質問です. 仮に環境セルの SiN 薄膜が損傷した場合, XPS 装置 (真空系, 計測系) に与えるダメージはあるのでしょうか?

例えば, セル容積が小さく, 仮に損傷しても大丈夫ということであればそのように追記していただくと読者は安心できます.

#### [著者]

御指摘のとおり, セル容積を小さくすることで真空計 (ターボ分子ポンプ) および計測系 (X線銃) へのダメージを最小限にする工夫を施しております. 「真空中で薄膜が破れた際の装置へのダメージを最小限に留めるために, セル内の容積は数 nL 程度に設計」していることを追記しました.

#### [査読者 1-3]

充放電サイクルの各段階において, 光電子を放出している場所の電位は, 厳密には界面からの距離 (深さ) によって異なると思いますが, 電池への印加電圧の変化に応じて 0.01-1.2 V の範囲で変化していると思います. 光電子スペクトルへの影響 (光電子のエネルギーのシフトなど) は無いのでしょうか? 例えばエネルギー補正されているなら, その

方法などを補足説明していただくと読者の参考になるのではないかと思います.

#### [著者]

電池の充電状態に応じて光電子スペクトルのエネルギーシフトが起こっています. 今回はピーク位置の変化からケミカルシフトによる変化分を取り出して成分帰属を行う必要がありましたので, 電位変化によるシフト分を差し引く目的でエネルギー補正を行っております. エネルギー補正の方法を追記しました.