

課題番号 : 2014A-E14  
 利用課題名 (日本語) : 異常分散を利用した X 線表面回折によるリチウム電池反応場の構造解析  
 Program Title (English) : Structural Analysis of Interface for Lithium Battery Electrode Using *in situ* Surface XRD Technique with Anomalous Dispersion  
 利用者名 (日本語) : 菅野了次<sup>1)</sup>, 平山雅章<sup>1)</sup>, 鈴木耕太<sup>1)</sup>, 田港聡<sup>1)</sup>, Zheng Yueming<sup>1)</sup>, 林裁敏<sup>1)</sup>, 佐藤大智<sup>1)</sup>, 引間和浩<sup>1)</sup>, 田村和久<sup>2)</sup>  
 Username (English) : Ryoji Kanno<sup>1)</sup>, Masaaki Hirayama<sup>1)</sup>, Kota Suzuki<sup>1)</sup>, Sou Taminato<sup>1)</sup>, Yueming Zheng<sup>1)</sup>, Jaemin Lim<sup>1)</sup>, Daichi Sato<sup>1)</sup>, Kazuhiro Hikima<sup>1)</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>2)</sup>  
 所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学大学院総合理工学研究科, 2) 日本原子力研究開発機構  
 Affiliation (English) : 1) Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2) Japan Atomic Energy Agency  
 キーワード :

### 1. 概要 (Summary)

安全性に優れる全固体リチウム電池実現の鍵は、固体固体界面における反応機構の理解と制御である。正極材料 LiCoO<sub>2</sub> のエピタキシャル薄膜上に、厚さ 30 nm の固体電解質 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 薄膜を堆積させたモデル固体固体界面 (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub>) を作製し、界面における結晶構造を表面 X 線回折法でその場観察した。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub> 界面において、電極最表面に界面相が存在することが明らかになった。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub> 電極は、充放電中に不可逆な構造相転移を示した。固体固体形成時に、界面相が形成したことが、充放電中の反応可逆性を低下させたと考えられる。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

パルスレーザー堆積法で、SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板の上に 104 配向した LiCoO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜を作製した。さらに、RF スパッタリングで固体電解質 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を 30 nm 程度蒸着させ、モデル固固界面を形成した。表面 X 線回折測定を SPring-8BL14B1 で行い、電気化学反応中の結晶構造変化を直接観察した。その場観察のため、薄膜電極を正極、リチウムを負極、電解液を EC/DEC(3:7) 1M-LiPF<sub>6</sub> として X 線が透過可能な *in situ* 電気化学セルを作製した。測定は電位制御で行い、目的の電位まで電位を走査し、電流値が充分減衰した後、回折測定を行った。測定結晶方位、X 線入射角(L) を制御することで、電極全体および、固固界面における構造変化を、深さ分解して検出した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub> 電極は、表面回折測定において

LiCoO<sub>2</sub> では指数付け不可能なピークが観測された。このことから、固体固体界面において界面相が形成していることを確認した。また、入射角を制御した深さ分解測定により、不純物相は電極最表面のみに存在することを明らかにした。

Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub> 電極は LiCoO<sub>2</sub> 電極に比べ、充放電反応中に、より大きなピーク位置、半値幅、回折強度の変化を示した。LiCoO<sub>2</sub> 電極は 7 サイクル目充電時において、*c* 軸が収縮した。その後、7 サイクル目放電過程では、*c* 軸が可逆的に膨張した。また、回折強度は電池作製時の 60%程度を維持した。一方、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/LiCoO<sub>2</sub> 電極は 6 サイクル目充電時に、*c* 軸が収縮したと同時に、回折強度が大きく減少した。また、その後の放電過程において、*c* 軸はさらに収縮し、回折強度は回復せず、不可逆な挙動を示した。以上より、LiCoO<sub>2</sub> 電極と Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> からなる固体固体界面では LiCoO<sub>2</sub> 電極の反応可逆性が低く、不可逆な構造相転移が進行することが明らかになった。LiCoO<sub>2</sub> 電極と比べ、充放電中の格子変化が大きいこと、界面相が存在することが、反応可逆性の低下に寄与していると考えられる。

### 4. その他・特記事項 (Others)

- 1) K. Takada, *Langmuir*, **29**, 7538 (2013).
- 2) A. Sakuda *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15247 (2012).
- 3) K. Sakamoto *et al.*, *Chem. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- 4) M. Hirayama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).