

課題番号 : 2014B-E10
利用課題名 (日本語) : リチウム電池電極/固体電解質界面における結晶構造変化のその場観察
Program Title (English) : Structural Analysis of Electrode/Solid Electrolyte Interface for Lithium Battery Using *in situ* X-ray Diffraction Technique
利用者名 (日本語) : 菅野了次¹⁾, 平山雅章¹⁾, 鈴木耕太¹⁾, 田港聡¹⁾, Zheng Yueming¹⁾, 引間和浩¹⁾, 佐藤大智¹⁾, 田村和久²⁾
Username (English) : R. Kanno¹⁾, M. Hirayama¹⁾, K. Suzuki¹⁾, S. Taminato¹⁾, Z. Yueming¹⁾, K. Hikima¹⁾, D. Sato¹⁾, K. Tamura²⁾
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

1. 概要 (Summary)

全固体リチウム電池の実現に向けて電極/電解質界面の反応機構解明が求められている。特に、充放電反応中の構造変化をその場観察することで界面構造変化の詳細を明らかにすることが、反応機構の全貌解明には不可欠である。本申請課題では、界面構造変化のその場観察に向けて正極材料 Li_2RuO_3 、固体電解質 Li_3PO_4 、負極 In からなる全固体薄膜電池を作製し、充放電反応前後の結晶構造を X 線回折法で調べた。(i) 充放電後の Li_2RuO_3 電極の格子定数は反応前と異なること、(ii) 遷移金属層とリチウム層の間で陽イオン不規則配列が生じること、が明らかになり、 Li_2RuO_3 が全固体電池中での反応時に不可逆な構造変化を示すことを見出した。

2. 実験 (Experimental)

パルスレーザー堆積法で $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 単結晶基板上に厚さ 70 nm の 001 配向した Li_2RuO_3 エピタキシャル薄膜電極を合成した。電極上に RF マグネトロンスパッタリングを用いて厚さ 3 μm の非晶質 Li_3PO_4 固体電解質を堆積させた。さらに、真空蒸着により 2 μm の多結晶 In 負極を蒸着した。各薄膜の有する結晶構造、配向、厚さは薄膜 X 線回折装置(ATX-G)、触針式表面形状測定器(Dektak)で確認した。得られた薄膜電池をサイクリックボルタンメトリー(CV)により、10 サイクル充放電させることで電気化学反応後の試料を得た。CV は電圧範囲 1.0-3.5 V (vs. In)、走査速度 1-10 mV s^{-1} の条件で行った。合成した薄膜電池の Li_2RuO_3 電極に対して電気化学反応前後に X 線回折測定を Spring-8 BL14B1 で行った。測定は基板の結晶軸に沿って回折計を走査することで、 Li_2RuO_3 薄膜の 002, 1-33, 202, 331 反射に帰属される回折データを得た。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

作製した全固体薄膜電池は CV 測定中 2.8 V および 3.0 V に Li_2RuO_3 のリチウム脱挿入反応に対応した酸化還元ピークを示した。このことから、薄膜電池は蓄電池として動作し Li_2RuO_3 薄膜電極が全固体電池中で電気化学活性を示すことを確認した。X 線回折測定 of 各反射のピーク位置から格子定数を算出した。 Li_2RuO_3 の格子定数は電気化学反応後に a, c 軸が 0.04, 0.06 Å 収縮し、 b 軸が 0.09 Å 膨張することが確認された。この事実より、格子定数は充放電反応中に不可逆な変化をすることが分かり、リチウム脱挿入反応により Li_2RuO_3 が不可逆な構造変化を示すことが明らかになった。また、002, 331 反射の回折強度が充放電反応後に反応前と比べて 50% 以下まで低下することが分かった。この変化はリチウム層と遷移金属層の間で陽イオン不規則配列が生じたことを示しており [1]、充放電中に陽イオン配列が不規則化することにより不可逆な結晶構造変化を示すことが示唆された。

参考文献

[1] M. Sathiya *et al.*, *Nat Mater* **14** (2015) (2), p. 230.

4. その他・特記事項 (Others)

本研究の一部は JST, ALCA-SPRING 事業の一環として行われたものである。