

課題番号 : 2021A-E13
利用課題名 (日本語) : 表面回折法による全固体電池動作下における正極/硫化物固体電解質界面構造の直接観察
Program Title (English) : *In situ* observation of cathode/electrolyte interface using surface X-ray diffraction method for all-solid-state-battery
利用者名 (日本語) : 平山雅章^{1,2)}, 吉本将隆¹⁾, 前田大輔¹⁾, 伊藤耕太郎¹⁾, 清水啓佑²⁾, 鈴木耕太²⁾, 田村和久³⁾, 菅野了次²⁾
Username (English) : M. Hirayama^{1,2)}, M. Yoshimoto¹⁾, D. Maeda¹⁾, K. Ito¹⁾, K. Shimizu²⁾, K. Suzuki²⁾, K. Tamura³⁾, R. Kanno²⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学物質理工学院応用化学系, 2) 東京工業大学科学技術創成研究院全固体電池研究センター, 3) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) : 1) Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2) Research Center for All Solid-State Battery, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 3) Japan Atomic Energy Agency
キーワード : 放射光・ κ 型 X 線回折計・回折

1. 概要 (Summary)

不燃性固体電解質を用いた全固体電池は、安全性や出力特性が高いと期待される。一方で、電極と電解質の界面抵抗が大きい課題があるために、界面現象の理解が重要となっている。我々はこれまでに薄膜モデル界面と放射光 X 線表面散乱法を用いた界面構造のその場観察手法を開拓してきた。本申請では、電極/硫化物固体電解質の界面構造変化をその場観察する計画であったが、COVID-19 の影響を受け、現地での測定実施と高品質な硫化物系薄膜電池の作製が達成できなかった。そのため、酸化物系薄膜電池を作製し、*ex situ* X 線回折測定を代行実験として実施した。正極に $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ エピタキシャル膜電極、固体電解質に Li_3PO_4 、および負極に Li 金属を用いた $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 電池を作製し、全固体光蓄電池反応前後における $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 電極の結晶構造変化を調べた。リチウム電池の正極として TiO_2 を用いた場合、放電時には Li が挿入された Li_xTiO_2 相が生成し、充電時には Li が脱離し、可逆的に TiO_2 へと相転移することが知られている。また、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 電極では、光照射時に光充電が進行することを光電気化学測定で確認しており、光充電容量は Li_xTiO_2 から Li が脱離し、 $\text{Li}_{x-\delta}\text{TiO}_2$ になることに起因すると考えられている。光照射前後で X 線回折測定を行い、結晶構造変化を調べることで光照射による Li 脱離を実証することを目的とした。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

パルスレーザー堆積法で、 $\text{LaSrAlO}_4(001)$ 単結晶基板上に、集電体 $\text{CaRuO}_3(101)$ 、正極 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2(004)$ 薄膜を合成した。薄膜の配向は、薄膜 X 線回折測定で同定した。X 線反射率データの解析から、 $\text{CaRuO}_3(101)$ 膜が約 34 nm、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2(004)$ 膜が約 56 nm であることを確認した。作製した多層膜上に、マグネトロンスパッタ法で固体電解質 Li_3PO_4 、真空蒸着法で Li 負極を積層させ、薄膜電池を 3 つ作製した。試料は、光充放電を行った後、SPring-8 に持ち込んだ。光充放電サイクルの終了は試料ごとに異なる電位に制御し、1) 暗所 3.0 V 充電後、2) 3.0 V 光充電後、3) 暗所 1.0 V 放電後の 3 試料を用意した。*Ex situ* X 線回折測定は、BL22XU に設置された κ 型多軸回折計および NaI シンチレーションカウンター検出器を利用し、薄膜電池が取り付けられた自作真空セルを回折計に固定することで行った。X 線のエネルギーは 15 keV とした。 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2(004)$ 膜の out-of-plane 004 反射、in-plane 400 反射から、光充放電による電極構造変化を調べた。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ の out-of-plane 004 反射、図 2 に in-plane 400 反射の X 線回折図形を示す。Out-of-plane 004 反射は、暗所 3.0 V 充電後よりも暗所 1.0 V 放電後が低角度側に観測されたことから、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ は放電時

のLi挿入により、 c 軸が膨張することが分かった。In-plane 400 反射は、暗所 3.0 V 充電後よりも暗所 1.0 V 放電後が高角度側に観測されたことから、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ は放電時のLi挿入により、 a, b 軸が収縮した。 TiO_2 ナノ粒子にLiを挿入した場合、 c 軸は収縮、 a, b 軸は膨張することが報告されている^[1]。単結晶基板に格子が規制されたエピタキシャル TiO_2 膜では、Li 脱挿入時の結晶構造変化が異なることが分かった。3.0 V 光充電後の out-of-plane 004 反射は、暗所 3.0 V 充電後よりもLi挿入方向の低角度側に観測された。暗所 3.0 V 充電後ではLi脱離に伴い c 軸が収縮、暗所 1.0 V 放電後ではLi挿入に伴い c 軸が膨張したことを踏まえると、3.0 V 光充電後は、暗所 3.0 V 充電後と比べて c 軸方向に膨張したことから、挿入されたLi量が多いことが示唆された。In-plane 400 反射では、暗所 3.0 V 充電後と 3.0 V 光充電後の $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 反射のピーク位置はほぼ変化しなかった。暗所 3.0 V 充電と暗所 1.0 V 放電の 400 反射と 004 反射を比べて、004 反射の方が大きく回折図形が変化しているため、in-plane 400 反射からは、光照射による電極内のLi量変化を捉えられなかったと考えられる。これらの結果から、光充電に起因するLiの脱離は *ex situ* X線回折測定では検出されなかった。この原因の一つとして、試料搬送時に薄膜電池が自己放電し

てしまい、電池電圧が保てなかったことが考えられる。*Ex situ* 測定における精密な電池電圧の制御は達成できなかったが、各試料における XRD データから格子サイズ変化を検出し、含有Li量の比較が可能であることが分かった。以上より、全固体電池の界面構造を表面 X線回折法で観察し、Li脱挿入前後における構造変化から詳細な反応機構解明が達成できることを確認した。光照射前後の構造変化、正極/硫化物固体電解質界面の現象解明に向けては、次回以降に *in situ* 測定を実施することで、新たな知見が得られることが期待できる。

4. その他・特記事項 (Others)

〈参考文献〉

[1] M.Wagemaker et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 123, 840-848 (2003).

〈謝辞〉

本課題の一部は、科研費・基盤B(19H02808)および新学術領域「機能コアの材料科学」の助成を受けて実施した。

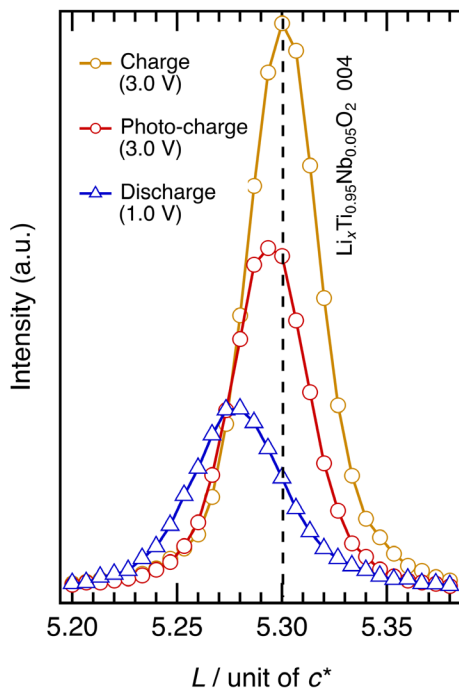


図 1 光電気化学測定条件が異なる $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 電極 out-of-plane 004 反射の *ex situ* XRD 図形

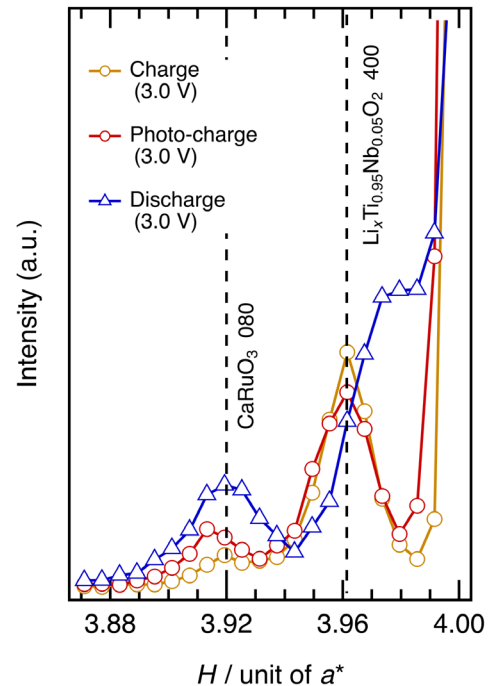


図 2 光電気化学測定条件が異なる $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_2$ 電極 in-plane 400 反射の *ex situ* XRD 図形