

課題番号 :2021B-E10  
利用課題名 (日本語) :全固体電池動作時における正極/固体電解質界面構造の動的挙動解析  
Program Title (English) :In situ observation of structural changes at cathode/electrolyte interface in all solid-state battery  
利用者名 (日本語) :平山雅章<sup>1,2)</sup>, 吉本将隆<sup>1)</sup>, 前田大輔<sup>1)</sup>, 伊藤耕太郎<sup>1)</sup>, 清水啓佑<sup>2)</sup>, 鈴木耕太<sup>2)</sup>, 田村和久<sup>3)</sup>, 菅野了次<sup>2)</sup>  
Username (English) :M. Hirayama<sup>1,2)</sup>, M. Yoshimoto<sup>1)</sup>, D. Maeda<sup>1)</sup>, K. Ito<sup>1)</sup>, K. Shimizu<sup>2)</sup>, K. Suzuki<sup>2)</sup>, K. Tamura<sup>3)</sup>, R. Kanno<sup>2)</sup>  
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 X 線表面回折, 全固体リチウムイオン電池, 薄膜電池, 層状岩塩型正極, 硫化物電解質

### 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, 電極と電解質の界面抵抗が大きい課題があるため, 界面現象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 線表面散乱回折を用いた界面構造のその場観察手法を確立してきた. 本申請では, 酸化物正極/硫化物固体電解質の界面に着目し, 界面修飾層 Li-Nb-O の化学組成の違いが正極の結晶構造変化に与える影響を調べた. 正極には LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(104)エピタキシャル膜電極, 電解質に非晶質 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>膜, 負極には Li 金属を用いた Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Li-Nb-O/LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>電池を作製し, 全固体電池反応時における結晶構造変化を観察した. 特に界面抵抗の増大が課題となっている高電位領域におけるリチウム脱挿入反応における Li-Nb-O 組成の影響を明らかに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, SrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶基板上に, 集電体 SrRuO<sub>3</sub>(001), 正極 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 薄膜, Li-Nb-O 修飾膜を積層した. 薄膜の配向および膜厚を, 実験室にて薄膜 X 線回折・反射率測定で調べ, 膜厚約 30 nm 程度の SrRuO<sub>3</sub>(001)膜, LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(104)膜がエピタキシャル成長し, 修飾層は 10 nm 程度の非晶質膜であることを確認した. さらにパルスレーザー堆積法で固体電解質 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, 真空蒸着法で Li 負極を積層させることで薄膜電池を得た. 薄膜電池は封止したうえで, SPring-8 BL22XU 側室に設

置されているアルゴン置換グローブボックス内に持ち込み, 自作の X 線透過型真空セルに設置し, プローブと接続した. その後, 真空セルを BL22XU ハッチ内に移動させ,  $\kappa$  型多軸回折計に設置後, 真空ポンプと接続, 測定時真空引きすることで, Li 負極および Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 電解質の大気劣化を抑制した. セル付属の BNC 端子を通じて, 薄膜電池を電気化学測定装置 (VSP-200, Biologic) と接続することで, 充放電状態を制御した. X 線のエネルギーは 15 keV であり, NaI シンチレーションカウンター検出器を用いた. 測定電圧は 3.0 V~4.6 V とした. 各充放電状態における out-of-plane 104, 003 および in-plane 2-10, 10-8 反射を測定した. 走査速度 2 mV/s で電圧まで変化させ, 電圧を保持, 電流が減衰したのちに XRD 測定を実施した. 測定は充電 3.8 V, 4.0 V, 4.2 V, 4.6 V および放電 3.0 V で実施した. さらに電位走査時におけるピーク強度変化を同時に追跡することで, 動的な構造変化を検出した.

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1(a,b) に Li-Nb-O (Li/Nb>1) を界面修飾した LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正極の out-of-plane 003 反射と in-plane 2-10 反射の X 線回折図形を示す. 充電電圧が 3.8 V → 4.0 V → 4.2 V と高くなるにつれて, 003 反射がリチウム脱離よりピークが低角側に移動した. これは酸素間静電反発による *c* 軸方向の格子膨張に対応する. 4.4 V 以上ではリチウム脱離による格子体積減少効果が大きくなり, 高角側にピークがシフトした. 2-10 反射について

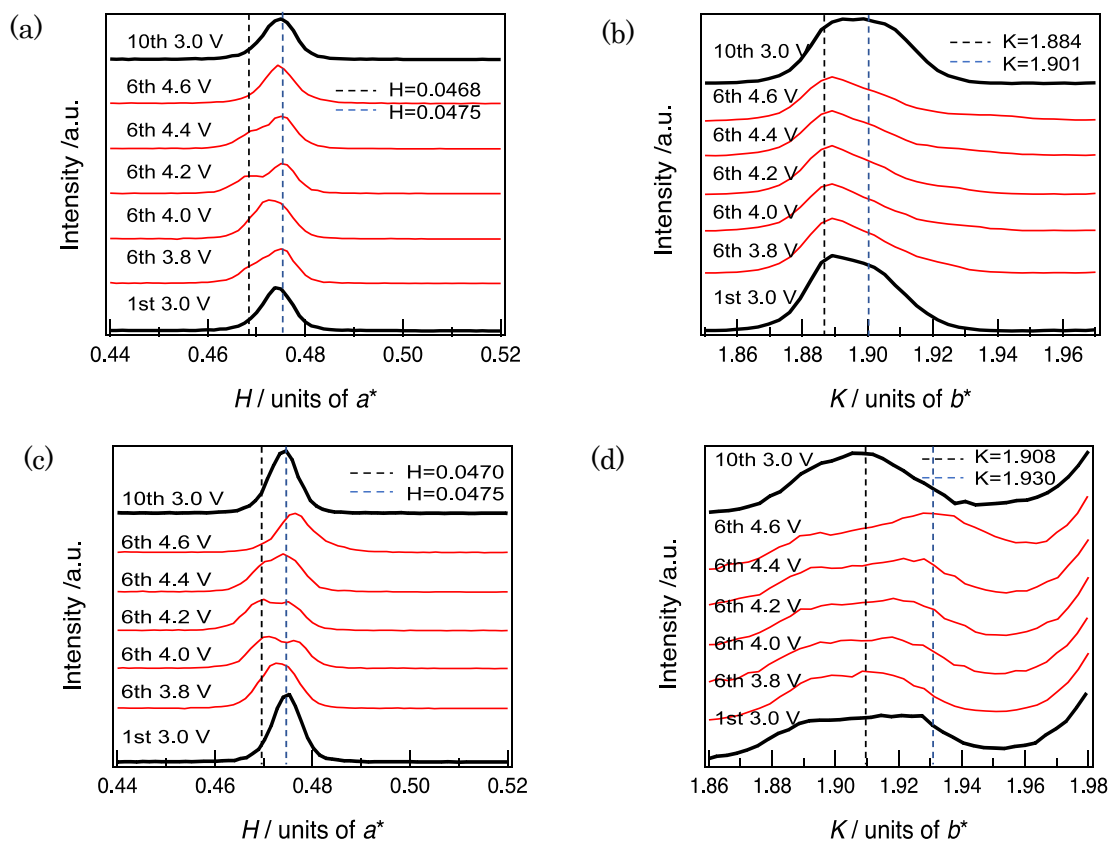


図 1. Li-rich Li-Nb-O (a,b)または Li-poor Li-Nb-O (c,d)を表面修飾した  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (104)膜電極の in situ XRD 図形. (a, c) out-of-plane 003, (b) in-plane 2-10.

では、充電時に顕著なピーク形状の変化が観測されなかった。図 1(c,d)に Li-Nb-O (Li/Nb<1)を界面修飾した  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極について、同条件で得られた X 線回折図形を示す。Li/Nb 比が大きい試料と同様に、充電時に 003 反射が 4.2 V までは低角側に、4.4 V 以上では高角側に移動した。一方、4.6 V における反射位置は  $H = 0.0478$  とより高角側に観測された。Li/Nb 比が大きい試料よりも多くのリチウムが構造内から脱離したことを表す。In-plane 2-10 反射についても充電時に高角域に現れるリチウム脱離相の回折強度が大きくなり、多くのリチウムが構造内から脱離したことが確認できた。10 サイクル放電後の 003, 2-10 回折強度については、Li/Nb>1 および Li/Nb<1 いずれも初回放電時と比べて顕著な強度減少は観測されず、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極の界面劣化は認められなかった。さらに、回折強度の時間変化から動的な挙動を調べたところ、充電時、放電時ともに Li/Nb 比による違いは観測されなかった。これより、

いずれの修飾層においても  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極は可逆的に反応が進行し、反応の律速は正極内へのリチウム脱挿入ではなく、修飾層および固体電解質側界面におけるリチウムイオン移動にあることが示された。Li/Nb 比による Li-Nb-O 層のイオン導電性や電気化学安定性の違いにより、充放電時に形成される界面構造が変化し、リチウム脱挿入反応が変化したと考えられる。以上より、全固体電池動作時の正極/固体電解質界面における結晶構造変化のその場観察に成功し、修飾層材料による電極特性の違いから、高電位領域では正極自身の劣化ではなく、修飾層や電解質層の高抵抗化により、正極特性が低下することを明らかにした。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究の一部は、科研費 (新学術領域研究) および NEDO (Solid-EV) の助成を得て実施した。