

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

In situ analysis of cathode/solid electrolyte interface at all-solid-state battery

平山 雅章^{1,2)}, 伊藤 耕太郎¹⁾, 吉本 将隆¹⁾, 清水 啓佑²⁾, 鈴木 耕太²⁾, 菅野 了次²⁾, 田村和久³⁾Masaaki HIRAYAMA, Kotaro ITO, Masataka YOSHIMOTO, Keisuke SHIMIZU, Kota SUZUKI, Ryoji KANNO, Kazuhisa TAMURA³⁾¹⁾東工大物質理工, ²⁾東工大科創研, ³⁾原子力機構物質科学研究センター

(概要)

リチウム電池は、電気自動車や携帯機器用の主要電源として広く用いられ、その特性向上のために産官学が連携した研究開発が行われている。特に、不燃性固体電解質を用いた全固体電池は信頼性に優れており、車載用やエネルギー貯蔵用などの高電流、高電圧での動作が期待されている。しかし、電極と固体電解質との界面が反応律速であることが知られており、界面現象の理解が最重要課題となっている。液体リチウムイオン電池系で構築してきた薄膜モデル界面と放射光 X 線表面散乱回折からなる界面構造のその場観察手法を全固体電池へと適用し、固固界面ならではの現象解明を目指す。既に静的な結晶構造変化の観測に成功し、Li 脱挿入による電極側構造変化は液系と比較して極めて可逆的であることを明らかにした。一方、律速過程の理解には動的な構造変化観察が必要である。本申請では、LiCoO₂ 薄膜電極上に、固体電解質 Li₃PO₄ 薄膜を堆積させた薄膜電池に対して、*in-situ* X 線回折測定および反射率測定を行い、LiCoO₂ 電極の結晶構造および界面構造変化をその場観察した。

キーワード：全固体リチウムイオン電池，表面 X 線回折，界面構造

1. 目的

硫化物固体電解質を用いた全固体電池は、100 °C で 1000 サイクルに渡り安定に動作するなど、リチウムイオン電池を凌駕する電池特性を発現する。一方、既存液系蓄電池と異なり、全固体電池の反応は固体固体界面で進行するが、固液界面の電気化学理論に基づく解釈にとどまり、本質は明らかでない。本研究では、独自に構築してきたエピタキシャル膜/固体電解質膜モデル界面を基に、放射光 X 線表面散乱回折から電極界面構造のその場観察を実施し、固固界面ならではの電気化学現象を解明することが最終目標である。既に自作真空セルを用いた充放電時 (Li 脱挿入反応時) の静的な結晶構造変化の観測に成功し、液系電池で不可逆転移が観測される高電位領域 (> 4.5 V vs. Li/Li+) においても、正極側界面の結晶構造が極めて可逆的に変化することを見いだした。高電圧動作化による全固体電池のエネルギー密度向上が期待できることを示す成果である。一方、電解質側界面では電解質が分解した抵抗層が生成されることで、電極反応抵抗が増大する課題が電気化学解析から分かってきた。2021B 期には回折強度の時間変化から正極表面反応を追跡した。実用正極材料である層状岩塩型 LiNi_xMn_yCo_zO₂ (x+y+z=1) と固体電解質 Li₃PS₄ の界面に Li 導電性非晶質材料 (Li_xNb_yO_z) を導入したモデル界面を構築し、界面組成を変えると回折図形の時間変化挙動が異なり、Li 脱挿入反応速度に影響することを実測できた。しかしながら、一時的な合成装置のトラブルに由来した正極膜質の問題で、表面回折を測定できなかった。2022A 期は、定電流電流や電圧ステップ法で精密に電気化学反応を制御しながら、X 線表面回折の同時測定を実施した。界面構造の動的変化を直接観察することで、充放電初期における固体固体界面でのリチウム脱挿入機構を調べた。

2. 方法

LiCoO₂ エピタキシャル薄膜電極を SrTiO₃: (100) 単結晶基板上に、RF マグネトロンスパッタリング法で作製した。電極面内方向の導電性を確保するために、電極と基板の間に高い電気伝導性を有する SrRuO₃ 薄膜をバッファ層として導入した。薄膜 X 線回折装置で、作製した薄膜を評価し、LiCoO₂ が基板の面直方向

に 104 配向、面内方向に 01-4 配向し、その膜厚は 80 nm であることを確認した。電極上に固体電解質 Li_3PO_4 、負極 Li を堆積し、薄膜電池を得た。*In-situ* X 線測定は、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検出器を利用し、薄膜電池を取り付けた *in-situ* 測定用真空対応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。電池作製時 (as-fabricated)、充放電中の各電位での回折図形を測定し、電極構造の変化を調べた。電極全体の構造変化は、out-of-plane 003, 104, および in-plane 01-4, -210 反射から検出した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に電圧範囲 3.0 - 4.2 V において充放電時に測定した out-of-plane LiCoO_2 003 反射の X 線回折図形を示す。充電時には低角側にピークシフトし、 c 軸が膨張した。多結晶 LiCoO_2 で広く知られる Li 脱離に伴う CoO_6 層間酸素の静電反発増加と対応する。放電時には格子収縮が観測され、可逆的な Li 脱挿入反応の進行を構造変化から実証できた。*In situ* 測定時の放電容量は理論値に近い値が得られ、薄膜電池内に未反応部分がないことを確認した。入射角が小さく X 線照射面積が大きい in-plane 測定においても、照射部分による反応性の違いを考慮する必要がなく、詳細に解析できるようになった。Fig. 2 に電池作製時 (as-fabricated) および 3.88 V における in-plane LiCoO_2 01-4 反射の X 線回折図形を示す。入射角を臨界角 θ_c 以下 ($\sim 0.5 \theta_c$) とすることで界面近傍、 θ_c 以上とすることでバルク領域の LiCoO_2 結晶構造変化の観察を試みた。3.88 V において 01-4 反射ピークは、バルク領域では高角シフトして強度が減少した (Fig. 2a)。一方、界面近傍では低角シフトして強度が増大した (Fig. 2b)。電池反応初期に LiCoO_2 表面はバルクと異なる結晶構造に変化することを明らかにした。Li 脱離反応電位以下で観測されたことから、固体電解質との界面副反応に関連していることが示唆される。以上より、全固体電池動作時における正極/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、界面構造変化が電池特性に影響している可能性を見いだした。

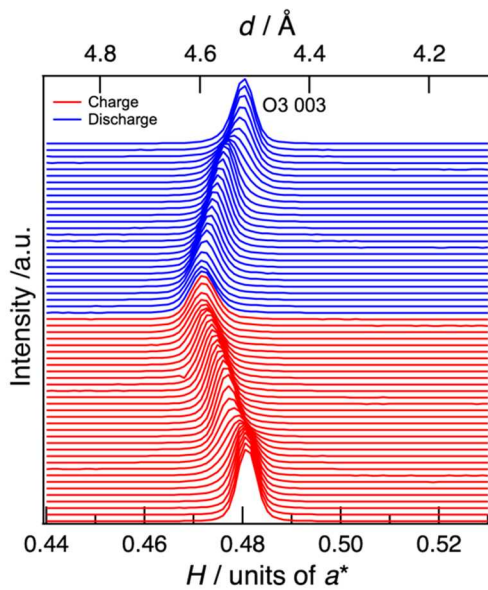


Fig 1. *Operando* XRD patterns of LiCoO_2 003 diffraction peak for a $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$ film battery during the charge-discharge.

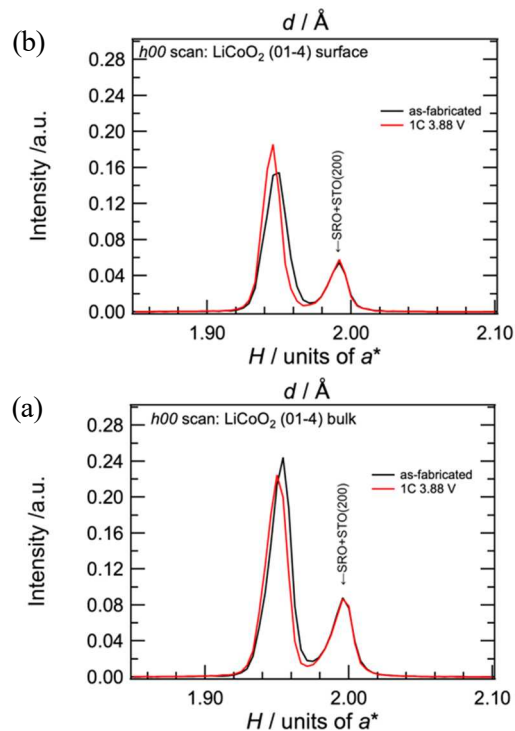


Fig 2. In-situ XRD patterns of in-plane LiCoO_2 01-4 diffraction peak measured with different incident angles of X-rays.