

## 薄膜モデル電池を用いたオペランド X 線回折法による全固体電池反応の解析

Analysis of all-solid-state battery reaction by operando X-ray diffraction using a thin-film battery

平山 雅章<sup>1,2)</sup>, 伊藤 耕太郎<sup>1)</sup>, 吉本 将隆<sup>1)</sup>, 清水 啓佑<sup>2)</sup>, 鈴木 耕太<sup>2)</sup>, 菅野 了次<sup>2)</sup>, 田村和久<sup>3)</sup>  
Masaaki HIRAYAMA, Kotaro ITO, Masataka YOSHIMOTO, Keisuke SHIMIZU, Kota SUZUKI, Ryoji KANNO,  
Kazuhisa TAMURA<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>東工大物質理工, <sup>2)</sup>東工大科創研, <sup>3)</sup>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。我々は、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 線表面散乱回折を用いた界面構造のその場観察手法を確立してきた。これらの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、LiCoO<sub>2</sub> 薄膜電極上に、固体電解質 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 薄膜を堆積させた薄膜電池に対して、*in-situ* X 線回折測定から高電圧(4.7 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)印加時における LCO 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

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。全固体電池反応は固体固体界面で進行するが、既存液系蓄電池と同様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、申請者が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<sup>+</sup>) 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。高電位領域における安定動作の起源や充電可能電位を明らかにするには、定量的に充放電容量と結晶構造変化を解析する必要がある。最近我々は薄膜合成法の改善により、高速充放電でき、かつ理論容量を発現する層状岩塩型 LiCoO<sub>2</sub> 正極膜および酸化物系薄膜電池の作製に成功した。作製した薄膜電池は放射光実験セルにそのまま用いることができる。本申請では、定電流電流や電圧ステップ法で精密に電気化学反応 (LiCoO<sub>2</sub> 正極の Li 量) を制御しながら、X 線回折測定を実施する。高電位領域での充放電容量に対する結晶構造変化を定量解析することで、液系電池では分離困難な電解質分解に由来する副反応容量と切り分け、LiCoO<sub>2</sub> 正極の最大 Li 脱挿入量を決定する。さらに、既に測定法を確立している表面 X 線回折および X 線反射率測定を併用することで、限界電位を超えた領域における劣化メカニズムを明らかにする。

2. 方法

LiCoO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜電極を SrTiO<sub>3</sub>(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 SrRuO<sub>3</sub> 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、LCO 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、負極 Li を堆積し、

薄膜電池を得た。*In-situ* X線回折は、BL22XUに設置された $\kappa$ 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 – 4.7 V(vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )で測定した $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$ 薄膜電池の定電流充放電曲線を示す。初期サイクルでは200 mAh/g以上の高容量を示すものの、サイクルとともに顕著な容量減少、過電圧の増大が観察された。Fig. 2に2サイクル充放電前後に測定した $\text{LiCoO}_2$ 正極のout-of-plane 003反射のXRD図形を示す。4.7 V充電後において、003反射は高角シフトし、強度が減少した。Li脱離初期においては $\text{CoO}_6$ 層間酸素の静電反発増加による $\text{LiCoO}_2$ 格子は膨張し、さらにLiを脱離することで格子収縮する。充放電曲線で観測された高容量がLiの脱挿入反応によるものであることが構造変化から確認された。放電3.0 Vにおいて、003反射位置は4.7 V充電前と同じ角度に戻ったものの、回折強度が減少した。次にin-plane方向の $\text{LiCoO}_2$ 反射について、入射角を臨界角 $\theta_c$ 以下( $\sim 0.5\theta_c$ )および $\theta_c$ 以上で回折測定することで、表面近傍およびバルク領域の結晶構造変化を調べた。Fig. 3に入射角を変化させて測定したin-plane 01-4反射のXRD図形を示す。表面、バルクともに放電後にピーク強度が減少した。これより構造の不可逆変化は界面副反応ではなく、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 自身に由来することと考えられる。以上より、全固体電池の高電圧動作時における結晶構造変化のその場観察から、全固体化による $\text{LiCoO}_2$ 正極の高電位領域反応の利用上限が4.6 Vであることを明らかにした。

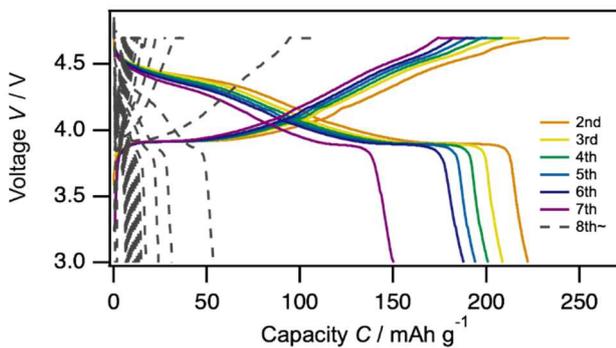


Fig. 1. Charge-discharge curves of  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$  thin-film battery between 4.7 and 3.0 V.

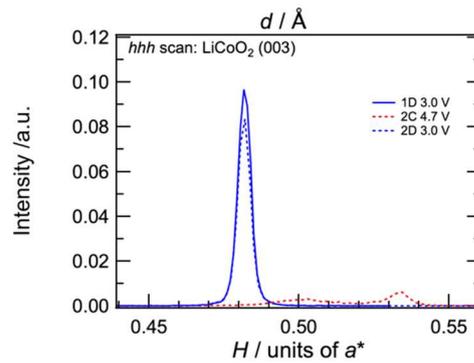


Fig. 2. *In-situ* XRD patterns of out-of-plane  $\text{LiCoO}_2$  003 reflection.

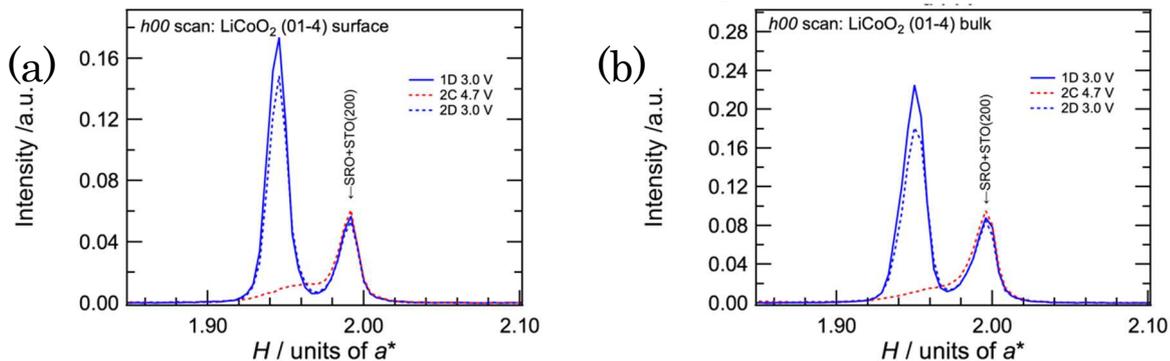


Fig. 3. *In-situ* XRD patterns of in-plane  $\text{LiCoO}_2$  01-4 reflection in (a) surface and (b) bulk regions.