

課題番号 : 2015A-E10  
利用課題名 (日本語) : 全固体電池電極/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) : *In situ* observation of crystal structural changes at the electrode/electrolyte interface for all-solid-state batteries  
利用者名 (日本語) : 菅野了次<sup>1)</sup>, 平山雅章<sup>1)</sup>, 鈴木耕太<sup>1)</sup>, 田港 聡<sup>1)</sup>, 佐藤大智<sup>1)</sup>, 引間和浩<sup>1)</sup>, 澁澤拓海<sup>1)</sup>  
Username (English) : R. Kanno<sup>1)</sup>, M. Hirayama<sup>1)</sup>, K. Suzuki<sup>1)</sup>, S. Taminato<sup>1)</sup>, D. Sato<sup>1)</sup>, K. Hikima<sup>1)</sup>, T. Shibusawa<sup>1)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学 大学院総合理工学研究科  
Affiliation (English) : 1) Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

## 1. 概要 (Summary)

リチウム電池正極材料であるリチウム過剰層状岩塩型酸化物( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )を用いて薄膜型全固体電池を作製し、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ /固体電解質界面における電極の結晶構造変化を観測した。全固体薄膜電池の充放電反応場における結晶構造変化をその場観察するための測定系構築を行い、測定系の評価も合わせて行った。各電極電位における X 線回折(XRD)測定を行った結果、今回構築したセルにおいて負極 Li、固体電解質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に埋もれた  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結晶構造観測が可能であることを実証した。しかし、電気化学測定を行うプローバーと全固体薄膜電池との接触が不十分であったため、電池電圧の規制が不十分となりリチウム脱挿入に伴う格子変化は観測されなかった。セル構成の最適化、電気化学測定システムの見直しにより界面における電極構造変化のその場観察が期待出来る結果を得た。

## 2. 実験 (Experimental)

パルスレーザー堆積法で、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上に集電体  $\text{SrRuO}_3(111)$  及び  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜を合成した。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は  $650^\circ\text{C}$ 、酸素圧 75 Pa の条件で積層させ、組成制御した試料を作製した[1]。薄膜 XRD 測定により薄膜の配向を確認した。X 線反射率測定を用いて膜厚、表面粗さ、密度を評価したところ、 $\text{SrRuO}_3$  は 30 nm、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は約 40–50 nm であった。誘導結合プラズマ質量分析(ICP)測定を用いて  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  中の Li/Mn 比、硬 X 線光電子分光法を用いて Mn 価数を決定した。作製した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜上に、Magnetron

sputtering 法を用いて固体電解質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、真空蒸着法にて Li 金属を積層させ全固体薄膜電池を作製した。表面 XRD 測定は BL14B1 に設置された多軸回折系、および NaI シンチレーションカウンター検出器として用いて行った。X 線エネルギーは有機フィルムドーム、負極、固体電解質に対する透過能を考慮して、22 keV とした。試料は不活性雰囲気を保つことが可能な電気化学セルに固定した後、電気化学測定用のプローバーを配置した(図 1)。新たに設計した測定系(図 1)を以下の 3 点について評価した。①X 線透過率の高い He ガスを用いて、不活性雰囲気を維持できること、②マイクロメートルオーダーの固体電解質と負極を透過し、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の回折パターンを検出可能なこと、③充放電状態を制御した状態を維持できること。充放電状態は、ポテンショスタット (Ivium 社製)を用いて電極電位を規制することで制御した。測定条件は以下の通りである。1) 電池作製時、2) 開回路状態 : OCV, 3) 初期充放電 (4 電位)、4) 2 サイクル目充放電 (4 電位)、5) 10 サイクル充放電 (4 電位)。Out-of-plane : 001, in-plane : 020, 060 の方位を測定した。In-plane 回折については、試料表面に対する X 線入射角を制御することで深さ方向の構造変化の検出可能性を検証した。

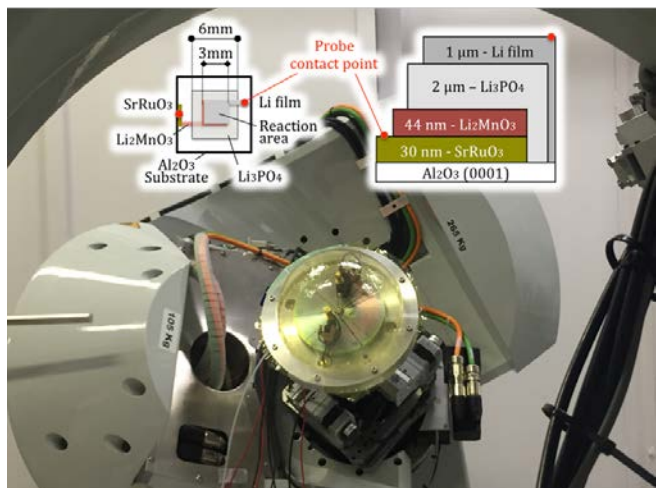


図 1. 表面 X 線回折測定に用いた測定系の概観

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

ICP 測定により  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜の金属比が化学両論組成であることを確認した. XRD 測定開始前と測定終了後で Li 負極の金属光沢が維持されていたことから, 作製した電気化学セルにおいて光学系アライメント中及び測定中に He ガスをフローさせることで,

①He 不活性雰囲気を保つことが可能であることが分かった.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  の初期充放電時における X 線回折パターン変化を図 2 に示す. 全ての測定条件において回折パターンが得られたことから, ②1  $\mu\text{m}$  の Li

金属, 2  $\mu\text{m}$  の固体電解質を通して, 電極/電解質界面を観測可能であることを確認した. これにより, 22 keV の X 線エネルギーは, 今回構築した薄膜全固体電池の測定に十分な透過能を有することを確認した. 一方, 各電極電位において回折パターンはほとんど変化しておらず, Li 脱挿入に起因する格子変化は観測されなかった. 電気化学測定を行うプローバーと全固体薄膜電池との接触が不十分であったため, 電池の電圧が制御出来ていなかったことにより格子変化が観測されなかったと推測される. アライメント時の回折系の動作によるプローバーや薄膜の微小なずれにより, プローバー・薄膜間の接触状態が変化した可能性が高い. そのため集電体の厚膜化 (>  $\mu\text{m}$ ) やプローバー及び試料の固定方法の再検討により, 電池と電気化学制御系の接触向上, 電池測定の信頼性を向上させることが必要であると考えられる. 以上より, ③充放電状態を制

御した上で表面 X 線回折測定を行うことは出来なかったため, 電気化学測定用プローバーの固定方法や, プローバーと薄膜との接触部分の固定方法の検討を中心にセルの再設計を行う予定である. 測定系を最適化し充放電状態を制御した上で表面 X 線回折測定を行う. また *in situ* 測定への準備と同時に電圧制御が困難な場合をも想定し, 予め実験室にて数サイクルの充放電反応をさせたサンプルを作製し, 充放電反応前後での  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜の構造変化を調べる準備も行う.

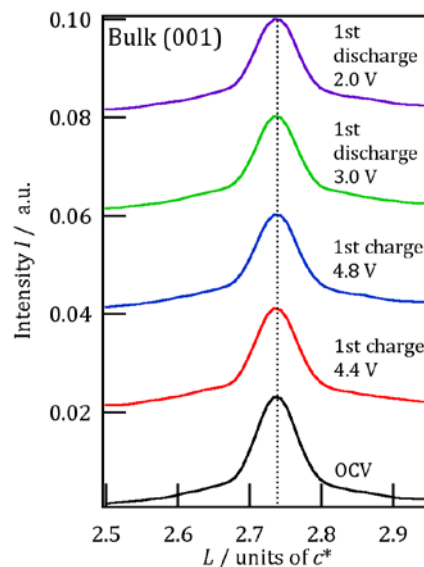


図 2.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  の初期充放電時における X 線回折図形

### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究の一部は JST, ALCA-SPRING および科研費 (新学術領域研究) と科研費 (基盤 A) の助成を得て行った。

#### 参考文献

[1] S. Taminato *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 1673-1676 (2015).

共同研究者 田村和久 (日本原子力研究開発機構)