

課題番号 : 2015B-E07
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¹⁾, 平山雅章¹⁾, 鈴木耕太¹⁾, 田港 聡¹⁾, 佐藤大智¹⁾, 引間和浩¹⁾, 濫澤拓海¹⁾
Username (English) : R. Kanno¹⁾, M. Hirayama¹⁾, K. Suzuki¹⁾, S. Taminato¹⁾, D. Sato¹⁾, K. Hikima¹⁾, T. Shibusawa¹⁾
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(Li_2MnO_3)を用いて薄膜型全固体電池を作製し、 Li_2MnO_3 /固体電解質界面における電極の結晶構造変化を調べた。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。電池と電気化学制御系の接触を改善し、電池測定の信頼性を確保することを試みた結果、製膜から初回充放電後までの電池動作が可能となり、反応に伴う構造変化を表面 X 線回折(XRD)法で観測した。構築した測定系を用いて、電池合成時、充放電 1 サイクル後、5 サイクル後の試料の測定を行い、サイクル時における Li_2MnO_3 の構造変化を検出した。その結果、 Li_2MnO_3 正極は、初期数サイクルかけて徐々に相転移が進行し、高容量相へと変化することを確認した。全固体電池では可逆的な充放電反応が長期サイクルに渡って進行することから、固体固体界面における相転移後の Li_2MnO_3 表面は液系電池とは異なる構造を有する可能性を見出した。

2. 実験 (目的,方法) (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。 Li_2MnO_3 は 650°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]。薄膜の配向は薄膜 X 線回折測定で同定した。X 線反射率測定により膜厚、表面粗さ、密度を評価したところ、 SrRuO_3 は 30 nm ,

Li_2MnO_3 は約 40 nm であった。誘導結合プラズマ質量分析測定で Li_2MnO_3 中の Li/Mn 比、硬 X 線光電子分光法により Mn 価数を確認した。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ 薄膜上に、Magnetron sputtering 法を用いて固体電解質 Li_3PO_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 X 線回折測定は 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を用いて行った。また X 線エネルギーは 22 keV とした。試料は Ar 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。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充放電状態を制御した。測定した電位は以下の通りである。1) 電池作製後(開回路電位), 2) 初期充放電中 (4 電位), 3) 2 サイクル目充放電中 (4 電位), 4) 10 目サイクル充放電中 (2 電位)。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ 薄膜の, out-of-plane : 001, -202, in-plane : 020, 060 反射を測定した。また, in-plane 測定において, 試料表面に対する X 線の入射角度を制御することで深さ方向の構造変化の検出を試みた。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

2015A 期の課題から電池と電気化学制御系の接触を改善し、電池測定の信頼性を確保することを試みた結果、製膜から初回充放電後までの電池動作が可能となり、XRD 測定でも反応に伴う構造変化が観測された。しかし、以降のサイクルでは電気化学活性が観測されず、電池電圧も不安定となった。Li 負極上面は金属光沢を失い、灰色に変化していたことから、不活性雰囲気を持続出来

ず Li が失活したと考えられる。ガスフローによる雰囲気制御では、測定時間（1 日程度）内でセル雰囲気を保つことが困難であることが分かった。長時間に渡るサイクル過程での *in situ* XRD 測定には、真空型セルの作製が有効と考えられる。

サイクル時における Li_2MnO_3 の構造変化を検出するため、グローブボックス内で 5 サイクル充放電させた試料の *ex situ* X 線回折測定を実施した。 *In situ*, *ex situ* 用の全固体電池の作製条件は同一である。以降、OCV, 初回充放電後の結果は *in situ* 測定で、5 サイクル後の結果は *ex situ* 測定で得られたものを示す。図 1(a)に面内 020 反射付近の表面 X 線回折図形を示す。初回充放電後の試料では、表面 020 反射の低角度側に新たな反射が観測された。この反射は d 値に変換すると $d = 4.3752 \text{ \AA}$ であり、LiOH (ICSD:#27543)の 001 反射に帰属できる。金属 Li 負極表面がセル内に混入した水分、酸素と反応することで生成したと考えられる。5 サイクル後では表面 020 反射が消失した。020 反射は遷移金属層内の Li と Mn の規則配列により生じる超格子ピークであるため、充放電初期における相転移過程において遷移金属内の Li と Mn 配列の規則性が低下したことが分かった。

図 1(b)に 060 反射の表面 X 線回折図形を示す。ピーク強度は充放電に関与しない SrRuO_3 -220 反射の強度で規格化した。1 サイクル後では、低角度側にピークシフトし強度減少が観測された。1 サイクル後に格子が膨張したことが分かった。5 サイクル後においては、ピークの半値幅が大きく増大した。ピークが分裂していることから、面間隔の近い複数の回折ピークが重なっていると考えられる。LiOH に帰属されるピークは、初回充放電後から観測されていることを考慮すると、LiOH 由来のピークではないと考えられる。分裂した各ピークは Li_2MnO_3 の相転移後の相に由来する可能性が高い。全固体電池特性から Li_2MnO_3 の高容量相への相転移は初期サイクルで完了せず、5 サイクルに渡って徐々に進行することが示唆された。従って、 Li_2MnO_3 060 反射の低角側に観測された回折ピークは、相転移後の相に帰属されると考えられる。さらに、X 線入射角を小さくし表面敏感の測定を行うと低角度側のピークの相対強度が増加するため、相転移反応が電極最表面において進行していることが示唆

された。以上より、全固体電池系においても、 Li_2MnO_3 正極は初期数サイクル中に相転移が進行し、高容量相へと変化することを確認した。全固体電池では可逆的な充放電反応が長期サイクルに渡って進行するため、液系電池とは異なる相転移後の界面構造が予想される。詳細を明らかにするために、次回測定時まで真空型セルを構築し、長期サイクル試験を実施する予定である。

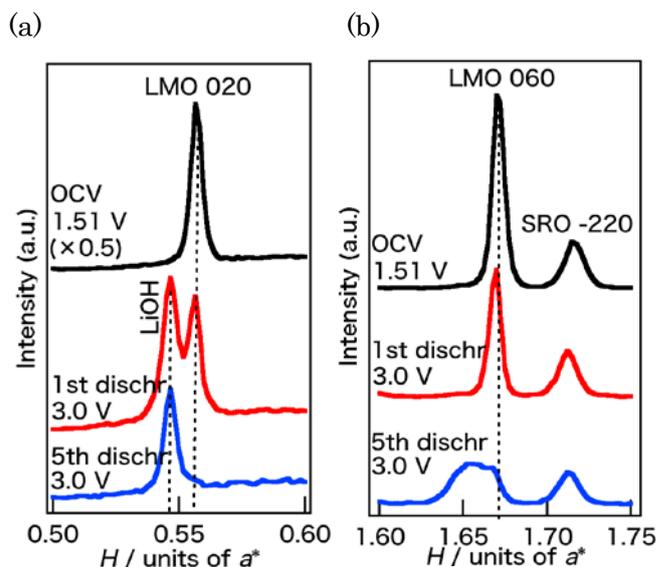


図 1. $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ の (a)020 反射, (b)060 反射付近の X 線回折図形。

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)