

課題番号 : 2016A-E11
利用課題名 (日本語) : *In situ* X 線表面回折による全固体電池電極/固体電解質界面反応の解析
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⁾, 引間和浩¹⁾, 澁澤拓海¹⁾
Username (English) : R. Kanno¹⁾, M. Hirayama¹⁾, K. Suzuki¹⁾, S. Taminato¹⁾, K. Hikima¹⁾, T. Shibusawa¹⁾
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学 物質理工学院, 2) 東京工業大学 大学院総合理工学研究科
Affiliation (English) : 1) School of Materials and chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2) 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)を用いて全固体薄膜電池を作製し、 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の改善を行い、長期サイクル試験を行った。その場観察セルの改良により、製膜から 10 サイクル充放電後までの電池動作が可能となり、長期サイクルにわたって充放電時の構造変化を表面 X 線回折(XRD)法で観測した。構築した測定系を用いて、電池作製時、充放電 1, 2, 5, 10 サイクル時の XRD 測定を行い、充放電中の Li_2MnO_3 結晶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ことが示唆された。

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。 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、密度を評価した結果、 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検出器を用いて行った。また X 線エネルギーは 15 keV とした。試料は真空引き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。測定電位は以下の通りである。1) 電池作製後 (開回路電位), 2) 初回充放電時(4.8 V, 2.0 V), 3) 2, 5, 10 サイクル目充放電時(4.8 V, 2.0 V)。各充放電状態における $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ 薄膜の out-of-plane : 001, 131, in-plane : 020, 060 反射を測定した。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結晶構造変化の深さ分解測定を試みた。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に真空型セルの外観と真空型セルを用いて測定したサイクリックボルタモグラムを示す。新たに構築した真空型セルの導入により、製膜から 10 サイクル放電後までの電池動作が可能となり、XRD 測定により充放電反応に伴う構造変化が観測された。10 サイクル充放電後も Li 負極上面は金属光沢維持しており、長期サイクルにわたって不活性雰囲気を持続可能な *in situ* セルであることを確認した。

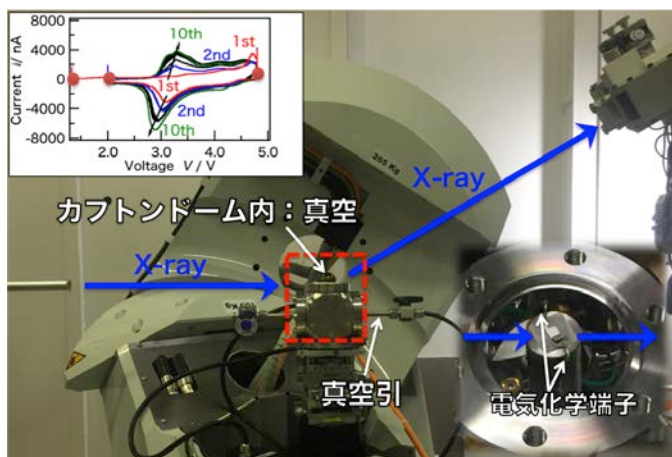


図 1. 表面 X 線回折測定に用いた測定系の概観と本セルを用いて測定したサイクリックボルタモグラム

図 2(a)に面直 001 反射の X 線回折図形を示す. 初期充放電中にピーク位置は大きく変化せず, 充電時に高角度側, 放電時に低角度側にピークシフトし, Li 脱・挿入に伴うわずかな格子の収縮・膨張が進行することを見出した. その後, 徐々に格子の変化量が大きくなった. 5 サイクル目充電時に大きく強度減少し, 高角度側に大きくシフトした. 以後の過程において 001 反射は充放電により回折強度, ピーク位置ともに可逆的な変化を示し, 10 サイクル後においてもその挙動に大きな変化は観測されなかった. 図 2(b)に面内 060 反射の表面 X 線回折図形を示す. 初期充放電時は, 001 反射と同様の傾向を示した. その後, 5 サイクル目放電時に大きく強度減少し, 低角度側に大きくシフトした. 以後の過程において 060 反射は充放電により回折強度, ピーク位置ともに可逆的な変化を示し, 001 反射と同様, 10 サイクル後のピーク強度に大きな変化は観測されなかった. 以上より, 可逆的な構造変化を示す高容量相へと相転移したと考えられる. 図 2(c)に面内 020 反射の X 線回折図形を示す. 充放電中にピーク位置は大きく変化せず, サイクルを重ねることで回折強度が減少し, 10 サイクル後にはほぼ消失した. 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り, 遷移金属層内の Li 脱挿入を伴って, 高容量相への相転移が進行することが分かった. 全固体電池における相転移後の相は, 遷移金属層内の Li と Mn 規則配列が消失した構造であることが示唆された.

以上より, 固体電解質との界面では液系電池と異なる相転移挙動を示し, 相転移後の構造が高い反応可逆

性を示すことが分かった. 今後, 相転移後の構造の詳細を明らかにするため, 電子顕微鏡を用いた原子レベルの構造観察により相転移後の構造を詳細に調べる予定である.

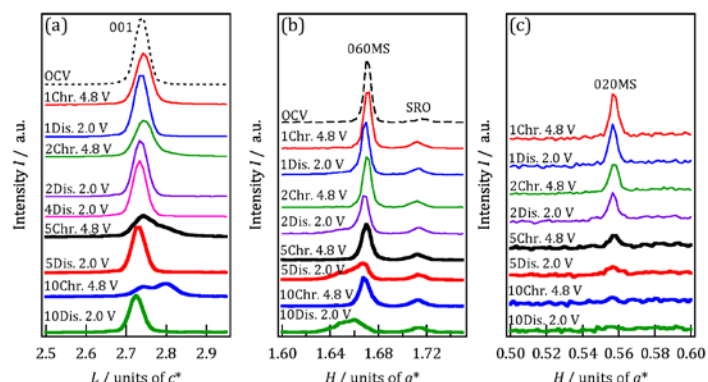


図 2. $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ の(a)面直 001 反射, (b)面内 060 反射, (c)超格子ピーク 020 反射付近の X 線回折図形.

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] M. Sathiya *et al.*, *Nat. Mater.*, 12, 827-835 (2013).
- [2] 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)