

課題番号 :2016B-E12  
利用課題名 (日本語) :全固体電池反応場における電極/固体電解質界面構造のその場観察  
Program Title (English) :*In situ* observation of electrode/solid electrolyte interface in all-solid-state lithium battery  
利用者名 (日本語) :菅野了次<sup>1),2)</sup>, 平山雅章<sup>1),2)</sup>, 鈴木耕太<sup>1),2)</sup>, 田港 聡<sup>1)</sup>, 引間和浩<sup>1)</sup>, 澁澤拓海<sup>2)</sup>, 荒木友哉<sup>1)</sup>  
Username (English) : R. Kanno<sup>1),2)</sup>, M. Hirayama<sup>1),2)</sup>, K. Suzuki<sup>1),2)</sup>, S. Taminato<sup>1)</sup>, K. Hikima<sup>1)</sup>, T. Shibusawa<sup>2)</sup>, Y.Araki<sup>1)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系, 2)東京工業大学 大学院総合理工学研究科 物質電子化学専攻  
Affiliation (English) : 1) School of Materials and chemical Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2) Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

## 1. 概要 (Summary)

2016A 期までに非晶質固体電解質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を用いた全固体電池の電極/電解質界面の解析を進め, 充放電中の相転移挙動が液系電池とは異なることを明らかにした. 本課題では, 結晶性の  $(\text{La}, \text{Li})/\text{TiO}_3$  固体電解質を  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  電極上に堆積させ, ヘテロエピタキシャル界面における電極と電解質構造の検出を行った. 液系, ガラス系電解質と界面構造を比較することで, 界面挙動の変化と界面構成材料の相関を見出すことを目的とした. 開回路状態の XRD 測定を行い, 電池作製前後の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  結晶構造変化を検出した. その結果,  $(\text{La}, \text{Li})/\text{TiO}_3$  を堆積させヘテロエピタキシャル界面を形成させることにより, 遷移金属層内の長周期配列が乱れることが分かった. 今回測定を行った全固体電池は, 母構造を維持したまま界面形成による構造変化を示したため, リチウム脱挿入を伴う充放電中の挙動も, 有機電解液や非晶質固体電解質との界面と異なる可能性が示唆された.

## 2. 実験 (Experimental)

パルスレーザー堆積法により,  $\text{SrTiO}_3(111)$  基板上に集電体  $\text{SrRuO}_3(111)$  および  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜を合成した[1].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は  $650^\circ\text{C}$ , 酸素圧  $75\text{ Pa}$  の条件で製膜し, 薄膜の組成を制御した[1]. 電極膜上に  $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$  を  $750^\circ\text{C}$ , 酸素圧  $6.6\text{ Pa}$  の条件で約  $10\text{ nm}$  程度堆積させた. 薄膜の配向は薄膜 X 線回折測定

で同定した. 膜厚は薄膜 X 線反射率曲線の解析により求めた. さらに非晶質  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 負極  $\text{Li}$  を堆積させることで, 薄膜型全固体電池を得た. 表面 X 線回折測定は BL14B1 に設置された多軸回折系を用いて行った.  $\text{NaI}$  シンチレーションカウンターを検出器とし, 入射 X 線エネルギーは  $15\text{ keV}$  とした.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  薄膜の  $001$ ,  $-202$  反射を out-of-plane,  $020$ ,  $060$  反射を in-plane 測定でそれぞれ検出した. 真空型の電気化学セルに試料を固定し, ポテンショスタットで薄膜電極の充放電状態を制御した.

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に今回構築した薄膜電池の模式図と, 測定に用いたセルの構成図を示す. セル密閉は ICF 接続で行い, 高真空条件下での測定に対応可能にした. ガス循環条件での測定も可能となっており, 実験条件の拡張性を確保した. 作製した薄膜電池は  $\text{SrTiO}_3(111)$  基板上に集電体, 電極がそれぞれ約  $30, 40\text{ nm}$  堆積されている. その上の結晶性  $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$  は  $10\text{ nm}$  程度の厚さを有し, ヘテロエピタキシャル界面を形成している. その上のガラス電解質, 負極  $\text{Li}$  は共に  $1\text{ }\mu\text{m}$  程度であり, これら五層の膜からなる全固体電池を合成した. 図 2 に開回路状態の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜の X 線回折図形を示す. Out-of-plane の回折測定では  $001$ ,  $-202$  反射に帰属される鋭いピークを観測し, 合成した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  薄膜のエピタキシャル成長を確認した. 一方, in-plane 回折測定では  $060$  反射の

み回折ピークが観測され、020 反射のピークは観測されなかった。X 線侵入深さを制御した測定も行ったが、いずれの深さ領域においても回折ピークは検出されなかった。020 反射は層状岩塩型構造の遷移金属層中で  $\text{MnO}_6$  八面体と  $\text{LiO}_6$  八面体が規則配列することで形成する超構造に対応した超格子ピークである。このピークは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  薄膜のみを合成した場合や、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  電極上にガラス電解質のみを堆積させた場合には観測されている。このことから、 $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$  を堆積させヘテロエピタキシャル界面を形成させることにより、遷移金属層中の長周期配列が乱れることが明らかになった。一方で、001, -202 および 060 反射は明確な回折ピークが観測されていることから、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の層状構造は維持されていることが分かった。また、各反射から算出した面間隔を  $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$  堆積前後で比較すると、 $d_{001}$  が 4% 程度増大しており、 $c$  軸が伸張することが分かった。薄膜電池構築後の in-plane 回折測定は実験室の  $\text{Cu K}\alpha$  線源を用いた X 線回折装置では測定が困難であり、高輝度な放射光測定により初めてヘテロ界面の観測が可能となった。今回測定を行った  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は母構造を維持し、界面形成による構造変化を示したため、充放電中の挙動においても液系やガラス系電解質との界面と異なる可能性がある。今後、構築した全固体薄膜電池の充放電中の挙動を解析することで、界面挙動の変化と界面構成材料の相関を明らかにする。

#### 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)

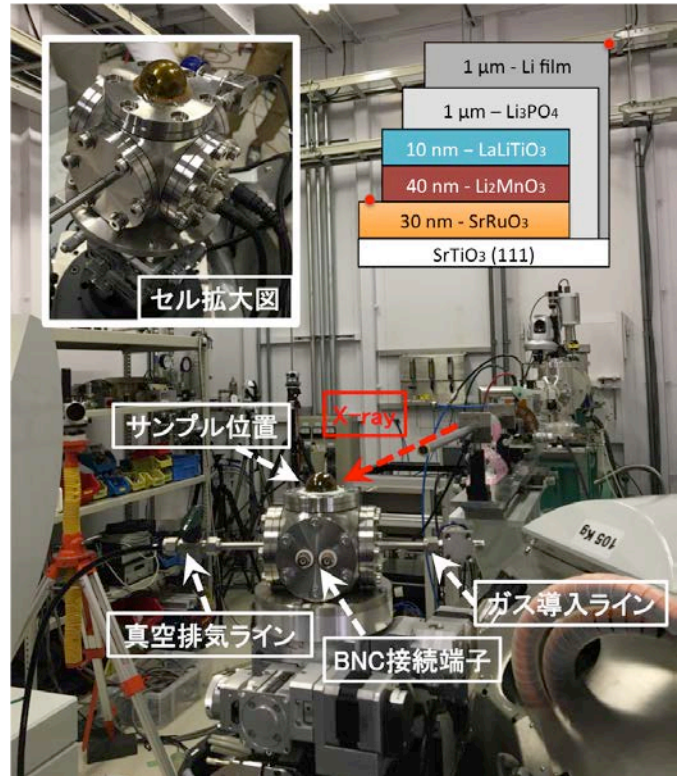


図 1. 表面 X 線回折測定に用いた測定系の概観。

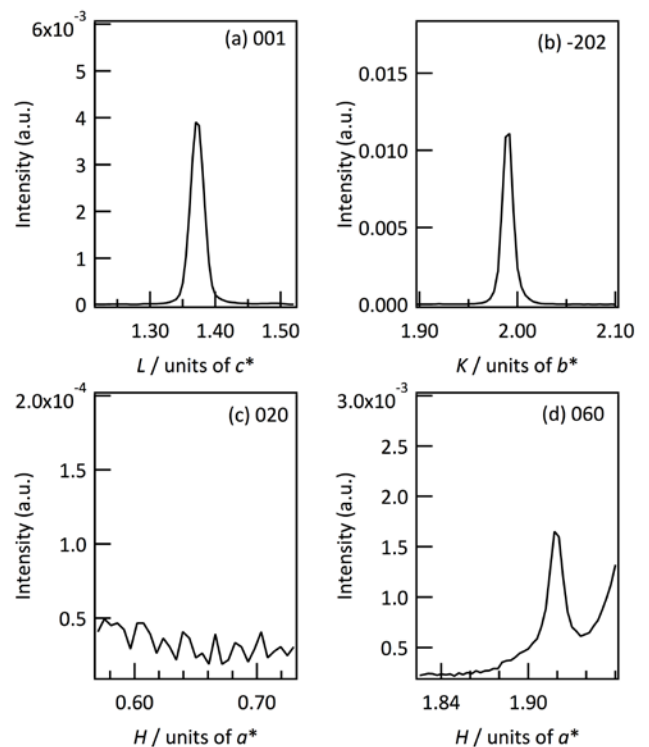


図 2. 開回路状態における  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  薄膜の X 線回折図形。