

課題番号 : 2017A-E04
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
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, 平山雅章, 鈴木耕太, 引間和浩, 荒木友哉, 金山堯叡, 石橋佑章
Username (English) : R. Kanno, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Hikima, Y. Araki, T. Kanayama, Y. Ishibashi
所属名 (日本語) : 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系
Affiliation (English) : School of Materials and chemical Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. 概要 (Summary)

硫化物固体電解質(Li_3PS_4)を用いて全固体薄膜電池を作製し、電池反応中における LiCoO_2 薄膜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、長期サイクルにわたって安定的に観察するため、電気化学端子の改善を行い、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、繰り返し充放電 30 サイクル後まで安定した電池動作を確認した。充放電中の構造変化は X 線回折(XRD)法で観測した。その結果、 LiCoO_2 正極は充放電の進行に伴い、可逆的な構造変化を示すことを確認した。高電位充電領域(4.6 V)を使った充放電反応を繰り返しても、不可逆な相転移などの結晶構造の劣化は観測されなかった。 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{LiNbO}_3/\text{LiCoO}_2/\text{Au}$ の構成を持つ全固体薄膜電池での LiCoO_2 高電位相の可逆的な相転移が、安定したサイクル特性に寄与すると推測される。

2. 実験 (Experimental)

真空蒸着法で Au 薄膜を作製し、集電体とした。Au 薄膜上に Magnetron sputtering 法で正極 LiCoO_2 を合成した。 LiCoO_2 は室温で製膜後、 725°C 、酸素圧 8.0 Pa の条件でポストアニールし、多結晶薄膜を作製した[1]。作製した薄膜は X 線回折測定で評価した。触診式測定により膜厚を評価した結果、 LiCoO_2 は約 180 nm であった。パルスレーザー堆積法で修飾層 LiNbO_3 、固体電解質 Li_3PS_4 、真空蒸着法で負極 Li を積層し、全固体薄膜電池を作製した。全固体薄膜電池に対するその場観察は、真空型電気化学セルを用いて充放電中に放射光 X 線回折測定を行った。測定は

SPring-8 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。X 線エネルギーは 15 keV とした。試料はグローブボックス内で電気化学セルに固定した後、電気化学測定用の端子を配置した。ポテンショスタット (Ivium 社製) を用いて正極の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, OCV = 2.1 V), 2) 充放電時 (2.5 V~4.6 V)。各充放電状態における 003 反射の測定を行うことで、電極構造変化を検出した。電気化学試験は、電位走査速度 5 mV/s, 目的の電位に達してから 10 分間保持してから、XRD 測定を開始した。クロノアンペロメトリー測定は、充電もしくは放電電圧の印加と同時に回折測定を開始した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に、 LiCoO_2 面直 003 反射付近の X 線回折図形を示す。4.3 V 充電時では低角度側にシフトし、4.6 V 高電位充電時では高角度側にシフトした。Li 脱離時の中間段階で生成する単斜晶相、満充電付近で生成する菱面体晶相の生成に対応すると考えられる[2]。一方、4.3 V 放電時に大きく低角度側にシフトし、4.1 V 以下の放電時には、高角度側へのシフトが観測された。満充電付近で生成した菱面体晶相の消失、準安定相である単斜晶相の生成を表すと考えられる[2]。2.5 V 放電時には OCV とほぼ同じ位置に戻ったことから、準安定相である単斜晶相から、合成時と同様の菱面体晶相に相転移したと推測される[2]。

以上より、Li の 4.2 V 以上での脱挿入に伴う相変化が

可逆的に進行することを見出した. 5 サイクル放電時, 30 サイクル放電時においても回折強度, ピーク位置共に変化は観察されなかった. 電池反応中, 極めて可逆性に優れる構造変化が確認された.

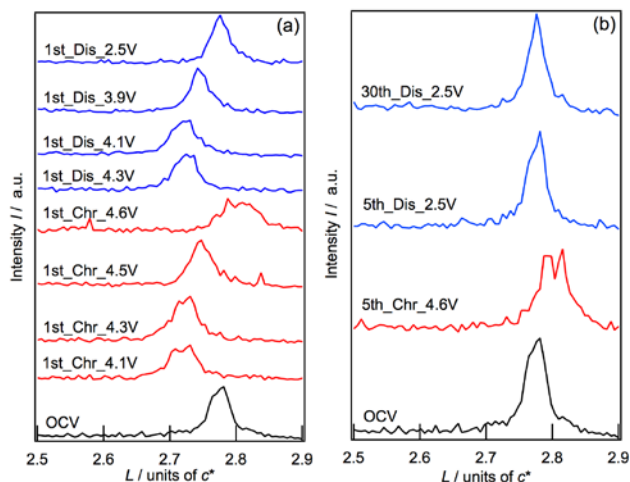


図 1. LiCoO₂面直 003 反射付近の X 線回折図形, (a) 初回サイクル, (b) 5 サイクル目以降.

図 2 にクロノアンペロメトリー測定時における, 各 L 値の強度変化を示す. OCV, 2.5 V 時の L 値, $L = 2.7756$ を満放電時 (合成時) の菱面体晶相 I, 4.3 V 時の L 値, $L = 2.725$ を中間組成である単斜晶相 I, 4.6 V 時の L 値, $L = 2.8094$ を満充電付近で生成する菱面体晶相 II の構造を反映すると仮定した[2]. 充電時 $t = 180$ s で準安定相である単斜晶相 I のピーク強度が増加, 菱面体晶相 I のピーク強度が減少を開始した. $t = 300$ s に単斜晶相 I のピーク強度が最大値, 菱面体晶相 I のピーク強度が 0 付近となった. さらに $t = 1000$ s で単斜晶相 I のピーク強度が 0 付近となり, 徐々に菱面体晶相 II が増加した. $t = 2380$ s に菱面体晶相 II のピーク強度が最大値となったことから, 4.6 V での平衡状態に達したことが分かった.

放電時は菱面体晶相 II が減少し, 単斜晶相 I のピーク強度が増加した. $t = 295$ s で最大値を取り, $t = 425$ s でほぼ 0 となった. Li 脱離, 挿入時の中間段階で生成する準安定相である, 単斜晶相 I が可逆的に生成・消失していることを見出した. さらに放電が進行すると菱面体晶相 I が生成し, $t = 515$ s に最大値を取り 2.5 V での平衡状態に達した. 結晶構造が平衡状態に達するまでの時間は放電時の方が四分の一程度に短く, Li 挿入時の相転移が充電時に比べて速いことが分かった.

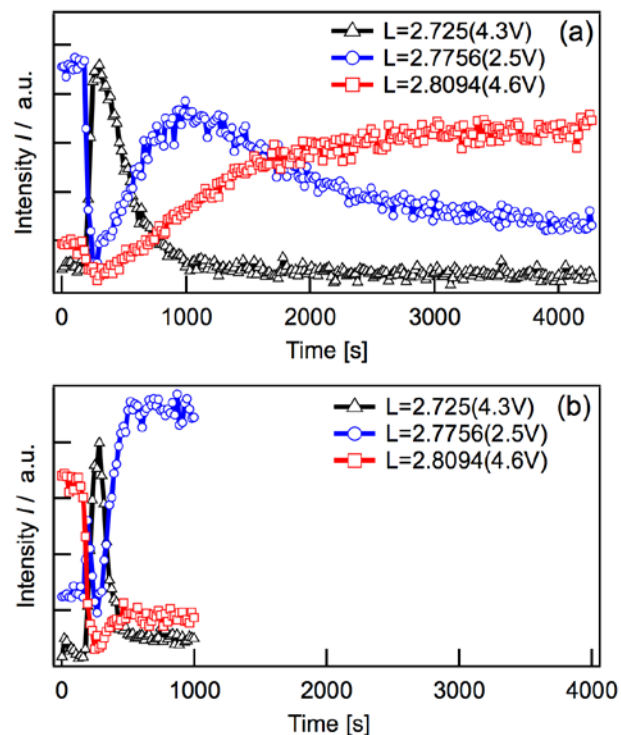


図 2. クロノアンペロメトリー測定時の各 L 値の強度変化, (a) 充電 (4.6 V 印加), (b) 放電 (2.5 V 印加).

硫化物系全固体電池で, LiNbO₃ 修飾を施した LiCoO₂ の高電位充放電時における, 可逆性に優れる構造変化を初めて実測した. 高電位充電時に生成する菱面体晶相 II の可逆的な相転移が, 高いサイクル安定性に寄与すると考えられる[2].

4. その他・特記事項 (Other)

本研究の一部は JST, ALCA-SPRING, NEDO, RISING 及び, 科研費 (新学術領域研究) の助成を得て行った.

参考文献 (References)

- [1] Z. Quan *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 746-753 (2017).
- [2] Z. Chen *et al.*, *J. Electrochem Soc.*, **149** 12, A1604-A1609 (2002).

共同研究者 田村和久 (日本原子力研究開発機構)