

課題番号 : 2017B-E09
利用課題名 (日本語) : 全固体リチウム電池における正極/固体電解質界面構造の直接観察
In situ observation of crystal structural changes at the cathode/electrolyte interface in all-solid-state lithium batteries
利用者名 (日本語) : 菅野了次, 平山雅章, 鈴木耕太, 畠純一, 引間和浩, 金山堯叡, 鈴木遙
Username (English) : R. Kanno, M. Hirayama, K. Suzuki, J. Hata, K. Hikima, T. Kanayama, H. Suzuki
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)

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)を用いて酸化物型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観測した。その場観察セルの改良により、実電池の作動環境に近い定電流条件での充放電が可能となり、長期サイクルにわたる充放電反応時の構造変化を表面 X 線回折(XRD)法で観測した。電池作製時及び、充放電サイクル時の XRD 測定を様々な電流密度下で行い、充放電中の Li_2MnO_3 結晶構造変化を検出した。電池作製時に不規則配列を有する Li_2MnO_3 正極は、初回充放電時に約 300 mAh/g の高容量を示し、高容量相へと変化することを確認した。電流密度を 5 C, 20 C として構造変化の応答性を追跡したところ、充電、放電いずれの過程においても 5 C 作動時では電位変化に対して数秒以内で構造変化が追従したが、20 C 作動時では 60 秒以上の緩和時間が必要であった。いずれのレートでも充放電曲線のヒステリシスは小さく、構造変化の応答も充電と放電の差は小さく、可逆的に進行することが確認された。この可逆的な構造変化が、高いサイクル安定性に寄与すると考えられる。今後、開発したセル構成と測定法を用いて、実用可能性の高い硫化物系全固体電池の定電流測定下での構造変化の直接観察が期待される。

2. 実験 (Experimental)

パルスレーザー堆積法で、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 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 の条件で積層させた[1]。作製した薄膜の配向は薄膜 X 線回折測定で同定した。触針式膜厚測定器(Dektak)及び X 線反射率測

定により膜厚を評価した結果、 SrRuO_3 は約 30 nm, Li_2MnO_3 は約 30 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 価数を確認した結果, Li/Mn 比は 1.99, Mn 価数は 4 価であった。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ 薄膜上に, magnetron sputtering 法を用いて固体電解質 Li_3PO_4 , 真空蒸着法で Li 薄膜を積層させ, 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 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 (Biologic 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 = 1.27 V), 2) 初期充放電時 (4 電位: 3.0 V, 4.0 V, 4.8 V, 2.0 V), 3) 2 サイクル目以降の充放電時 (2.0 V, 4.8 V)。Out-of-plane: 001, -202, in-plane: 020, 060 の方位を測定した。In-plane 測定は, 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。電気化学試験は様々な電流値, 655 nA (約 1 C), 3.33 μA (約 5 C), 13.3 μA (約 20 C) で充放電試験を行い, 目的の電位に達してから十分に電流が減衰してから XRD 測定を開始した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1(a)に面直 001 反射の X 線回折図形を示す。電池作製時(OCV)は正極合成時と比べて, ブロードなピークを示した。Magnetron sputtering 法による固体電解質積層時に, 層状構造の長距離配列が乱れたと考えられる。初回 3.0 V 充電時にピーク強度が大きく増大し, 4.0 V, 4.8 V 充電時には, わずかに高角度側にシフトした。初

回 2.0 V 放電時には、わずかに低角度側にシフトした。充電の進行に伴い強度が増大したことから、Li 脱離反応により層状構造が再配列したと推測される。図 1(b) に面内 060 反射の X 線回折図形を示す。電池作製時、ブロードなピークを観測したことから電解質積層時に面内構造が乱れたと考えられる。初回 3 V 充電時、ピーク強度が増大し低角度側にシフトし、初回 4 V 充電でさらに低角度側にシフトした。その後の 4.8 V 充電、2.0 V 放電時には高角度側にシフトした。Li 脱離反応の進行により強度が増大したことから、OCV の時点で面内方向にカチオンがディスオーダーした構造を有することが示唆された。図 2(c) に面内 020 反射の X 線回折図形を示す。001, 060 反射の強度が最大となった初回充電時に観測されなかったことから、電池作製時から 020 反射は観測されていなかったと推測される。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、OCV の時点で遷移金属層内の Li と Mn 規則配列が消失した構造を有すると考えられる。固体電解質積層時に層状構造、面内方向の規則配列が乱れた系では、既報の層状岩塩型構造を有する系と異なる相転移挙動を示し、初回充放電中に高容量相へ変化することが分かった[2]。

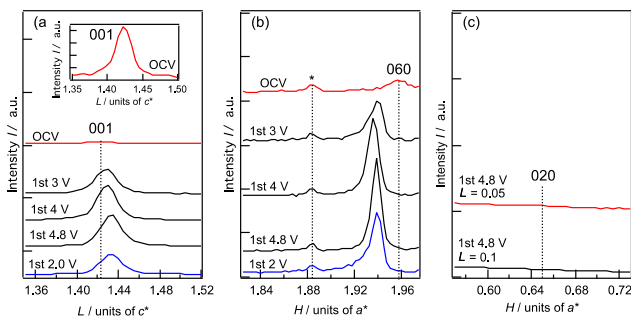


図 1. $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ の (a) 面直 001 反射 (挿入図: OCV 時の拡大図), (b) 面内 060 反射, (c) 超格子ピーク 020 反射付近の X 線回折図形。

図 2 に、異なる電流値で行った定電流充放電反応時の、00L スキャンにおける各 L 値の強度変化を示す。4.8 V 充電時の L 値、 $L = 1.475$ を満充電時の相、2.0 V 時の L 値、 $L = 1.415$ を満放電付近で生成する相構造を反映すると仮定した。 $t = 60$ s 時に 5 C レート充電試験を開始した。 $t = 70$ s 時に、満放電相である $L = 1.415$ のピーク強度が減少した。充電時 $t = 260$ s で満充電相である $L = 1.475$ のピーク強度が増加を開始

した。 $t = 370$ s に 4.8 V に達し、満充電相のピーク強度が最大値、満放電相のピーク強度が 0 付近となった。充電反応にほとんど遅れることなく、構造変化が応答していることが分かった。放電時は充電時と逆の挙動を示し、放電反応に遅れることなく構造変化が応答した。次に、20 C レートで同様の試験を行った。 $t = 60$ s で充電試験を開始した。 $t = 85$ s で、満放電相である $L = 1.415$ のピーク強度が減少した。充電時 $t = 130$ s で満充電相である $L = 1.475$ のピーク強度が増加を開始した。 $t = 200$ s に満充電相のピーク強度が最大値、満放電相のピーク強度が 0 付近となった。 $t = 130$ s には 4.8 V に達しており、充放電反応と構造変化に 70 s のずれが確認された。放電時は充電時と同様、充放電反応と構造変化に 60 s のずれが確認された。1 C, 5 C, 20 C レートのいずれの場合においても充放電曲線はヒステリシスが小さく、構造変化の応答も充電と放電の差は小さく、過逆的に進行することが確認された。この可逆的な構造変化が、高いサイクル安定性に寄与すると考えられる。

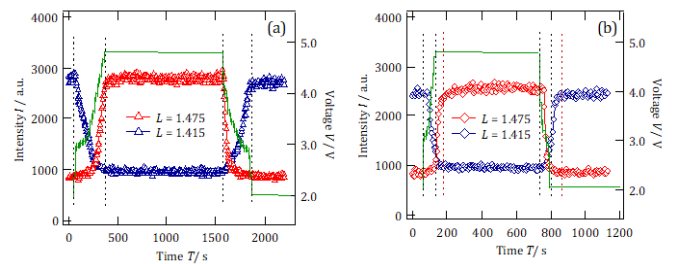


図 2. 異なる電流値での充放電反応時における、各 L 値の強度変化, (a) 5 C, (b) 20 C.

4. その他・特記事項 (Other)

本研究の一部は NEDO, RISING2 及び、科研費 (基盤研究 S) の助成を得て行った。

参考文献 (References)

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

[2] K. Hikima *et al.*, 第 58 回電池討論会, 2C22, (2017).

共同研究者 田村和久 (日本原子力研究開発機構)