

課題番号 : 2018A-E09
利用課題名 (日本語) : 全固体電池における電極/固体電解質ヘテロエピタキシャル界面構造の直接観察
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^{1,2}, 平山雅章^{1,2}, 鈴木耕太^{1,2}, 荒井創^{1,2}, 池澤篤憲^{1,2}, 引間和浩², 金山堯叡², 松崎陽², 鈴木遥², 高野諒真², 和泉潤²
Username (English) : R. Kanno^{1,2}, M. Hirayama^{1,2}, K. Suzuki^{1,2}, H. Arai^{1,2}, A. Ikezawa^{1,2}, K. Hikima², T. Kanayama², A. Matsuzaki², H. Suzuki², R. Takano², J. Izumi²
所属名 (日本語) : 1. 東京工業大学 科学技術創成研究院 全固体電池研究ユニット, 2. 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系
Affiliation (English) : 1. All-Solid-State Battery Unit, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 2. School of Materials and chemical Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. 概要 (Summary)

リチウム電池負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及び、結晶性固体電解質 $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ ヘテロエピタキシャル積層膜を用いて酸化物型全固体薄膜電池を作製し、リチウム脱挿入反応時の固体固体界面での結晶構造変化を調べた。電気化学装置で電極電位を制御しながら表面 X 線回折測定を行うことで、ヘテロエピタキシャル界面での電極および結晶性固体電解質の構造変化を直接観測した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極は液系電池とは異なる結晶格子の膨張収縮挙動を示し、 $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ 固体電解質の格子サイズが充放電中に変化することを見出した。

2. 実験 (Experimental)

図 1 に作成した全固体薄膜電池の模式図を示す。パルスレーザー堆積法で、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上に集電体 $\text{SrRuO}_3(111)$ 及び負極 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ 、固体電解質 $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3(111)$ 薄膜を合成した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は 700°C 、酸素圧 3.3 Pa 、 $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3(111)$ は 700°C 、酸素圧 6.6 Pa で積層させた。作製した薄膜の配向は薄膜 X 線回折測定で同定した。X 線反射率測定により膜厚を評価した結果、 SrRuO_3 は約 23.0 nm 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は約 25.2 nm 、 $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ は約 25.6 nm であった。合成した多層膜上に、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 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ostat (Biologic 社製) を用いて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負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, $\text{OCV} \sim 1.3\text{ V}$)、2) 初期充放電時 (1.2 V , 3.0 V)、3) 2 サイクル充放電時 (1.2 V , 1.0 V , 3.0 V) 4) 3 サイクル放電時 (0.5 V)。XRD 測定では out-of-plane : 111, 440, in-plane : 4-40, -4-48 の反射付近を測定した。In-plane 4-40 測定では、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。電気化学試験は電位走査速度 1 mV/s で行い、目的の電位に達し、電流値の十分な減衰を確認してから XRD 測定を開始した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 2 に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 面直 111 反射付近の X 線回折図形、及び算出した格子定数の変化を示す。1 サイクル目は OCV 状態と比較して 1.2 V 放電時にわずかに高角度側へシフトし、 3.0 V 充電時には大きく高角度側へシフトした。2 サイクル目には、放電により低角度側へのシフトし、その後充電によって可逆的に高角度側へとシフトした。この変化はそれぞれ格子の膨張、収縮に対応しており、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多結晶粉末を用いた液系電池での変化とは異なる [1]。図 3 に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 面内 4-40 反射の X 線回折図形、及び算出した格子定数の変化を示す。 $H = 1.86$ 付近に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に帰属されるピークが観測された。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の格子定数変化は電極内部に比べて小さく、ヘテロエピタキシャル成長させた電極/固体電解質界面では電極の構造変化が規制されることが示唆された。また、 $H = 1.98$ 付近に固体電解質 $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ に帰属されるピークが観測され、充電時に高角度側、放電時に低角度側へとシフトした。このことから、電極/固体電解質界面では、固体電解質にも格子変化が生じていることが明らかになった。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ ヘテロエピタキシャル界面での、充放電反応中における電極および結晶性固体電解質の構造変化を表面 XRD 法により観測し、液系電池とは異なる電極の格子変化、および固体電解質の結晶構造変化の存在を見出した。今後の展望として、同様の測定法を用いて、実用可能性の高い硫化物系全固体電池の定電流充放電条件下での構造変化の直接観察が期待される。

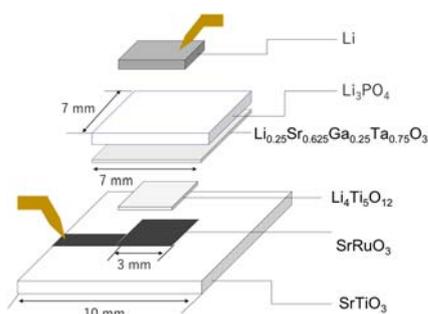


Figure 1 Schematic drawing of the all-solid-state-battery prepared in this study.

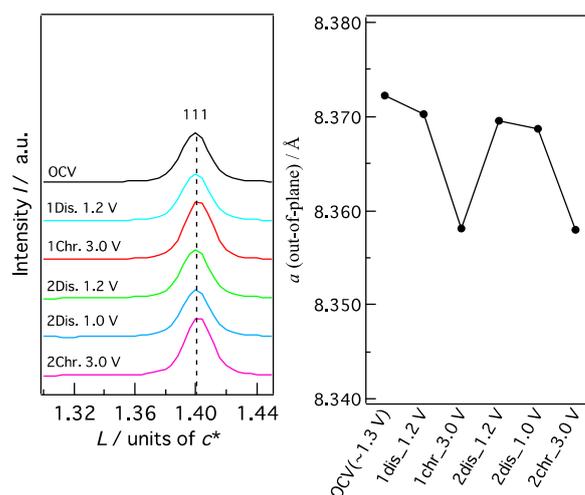


Figure 2 (a) *In-situ* XRD patterns of bulk 111 reflection for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) Potential dependence of the lattice parameter for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ during charge-discharge process.

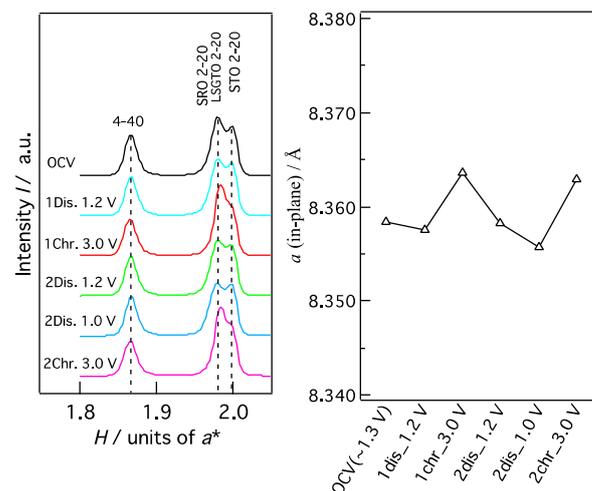


Figure 3 (a) *In-situ* XRD patterns of surface 4-40 reflection for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and 2-20 reflection for $\text{Li}_{0.25}\text{Sr}_{0.625}\text{Ga}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$ (b) Potential dependence of the lattice parameter for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ during charge-discharge process.

4. その他・特記事項 (Other)

本研究の一部は科研費 (基盤研究(S)) の助成を得て行った。

参考文献 (Reference)

[1] *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3082 (2002).

共同研究者 田村和久 (日本原子力研究開発機構)