課題番号　:2018B-E08
利用課題名（日本語）　:表面回折法による全固体電池電極/電解質界面構造の動的観察
Program Title (English)　:In situ observation of cathode/electrolyte interface structure at all-solid-state-battery by X-ray diffraction

利用者名（日本語）　:菅野了次，平山雅章，鈴木耕太，清水啓佑，引間和浩，和泉潤，髙野諒真
Username (English)　:R. Kanno, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Shimizu, K. Hikima, J. Izumi, R. Takano
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

キーワード：全固体リチウム電池，表面 X 線回折，界面構造

1. 概要（Summary）

エピタキシャル $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 薄膜電極と硫化物固体電解質 Li_3PS_4 膜を用い薄膜電池 $Li/Li_3PS_4/LiNbO_3/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2/Li$ を作製し，全固体電池反応時における $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 電極の結晶構造変化をその場観察した．これまでは，充放電反応場における結晶構造のサイクル変化の観察に課題があった．18B 期では電気化学端子やケーブルの変更などその場観察用セルを改善することで，充放電サイクル 66 回までの in situ X 線回折（XRD）測定に成功した．$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 正極が高電位充電領域(4.8 V)で充放電反応を繰り返しても，電気化学界面で可逆的な構造変化を示し，不可逆な相転移による電極劣化は観測されなかった．今後，詳細な解析を推し進めることで，$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ の高電位動作化による全固体電池の高エネルギー密度化が期待される．

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

$SrTiO_3$(100)基板上にパルスレーザー堆積法で $SrRuO_3$(100)集電体を作製したのち，エピタキシャル $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(104)膜を 650 °C で積層した[1]．XRD からエピタキシャル成長は確認済である．X 線反射率測定から $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ の膜厚は約 30 nm であった．パルスレーザー堆積法で修飾層 $LiNbO_3$ と固体電解質 Li_3PS_4 を積層後，最上面に真空蒸着法で負極 Li を堆積させることで薄膜電池とした．薄膜電池内の結晶構造変化のその場観察は，真空型電気化学セルを用いて充放電中に放射光 X 線回折で測定をした．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（BioLogic 社製）を用いて電圧を規制することで充放電状態を制御した．測定電圧は 3.0 V~4.8 V とした．各充放電状態における 104, 208, 003, 006, 10-4, -210 反射を測定した．走査速度 2~5 mV/s でリニアスイープボルタンメトリーで目的の電圧にしたのち，電圧を保持した．電流減衰ののち， XRD 測定を実施した．構造の時間変化測定においては，クロノアンペロメトリー測定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，$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 面内 003 反射付近の X 線回折図形を示す．4.0 V および 4.2 V 充電時では低角度側にシフトした．Li 脱離時の c 軸方向への拡大に対応すると考えられる [2]．一方，4.4 V 以上の充電では高角度側にシフトした．高電位で生成することが報告されている六方晶相 H2 の生成および六方晶相 H1 の消失を表す[2]．3.0 V 放電時には 1st_Dis と同様の位置に戻ったことから，高電位領域で生成した六方晶相 H2 から放電状態の六方晶相 H1 に相転移したと考えられる[2]．以上より，Li の 4.8 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いだした．1 サイクル放電時，22 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，極めて可逆性に構造が変化した．

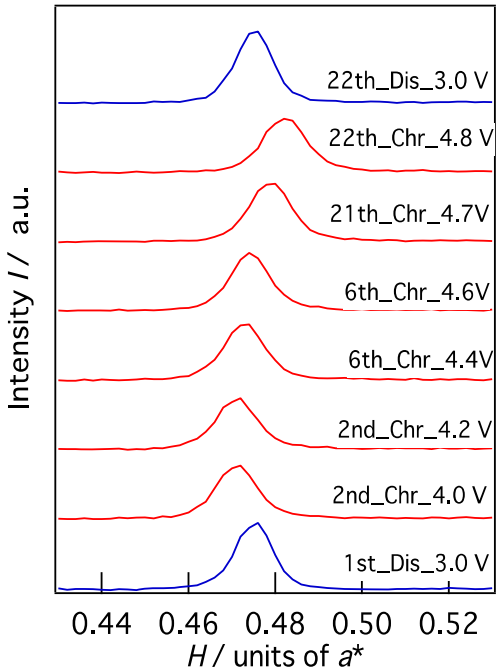

図 1. $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 面内 003 反射の in situ X 線回折図形.

図 2 にリニアスイープボルタンメトリー測定時(2 mV/s)における面内 003 反射の回折図形の時間変化を各 H 値の強度で示す．3.0 V 時の H 値, $H = 0.476$ を満放電時の六方晶相 H1, 4.0~4.2 V 付近での低角度側へのシフト時の H 値，$H = 0.465$ を中間相の構造を反映すると仮定した．充電時 3.7 V 付近で六方晶相 H1 のピーク強度が減少，中間相のピーク強度が増加し始めた．4.2 V 付近で $H = 0.465$ のピーク強度が増加し，中間相のピーク強度が減少し始めた．これは高電位で H1 相よりも高角度側に生じる六方晶相 H2 のピークに由来すると考えられる。放電時は 4.3 V 付近で六方晶相 H2 が減少し，中間層のピーク強度が増加した．3.9 V 付近で最大値および最小値を示した．さらに放電が進むと 3.3 V 付近で結晶構造が平衡状態に達した。充電と放電において構造変化が平衡状態に達するまでの時間が異なることがわかった。

以上より，エピタキシャル薄膜を用いた硫化物系全固体電池で，充放電反応場における結晶構造変化を初めて実測した．高電位充電時に生成する六方晶相 H2 の相転移が，固体固体界面において可逆性に優れることを明らかにした．本手法により，高電圧充放電の課題であるサイクル劣化，高抵抗化の抑制に向けた知見が得られると期待される．

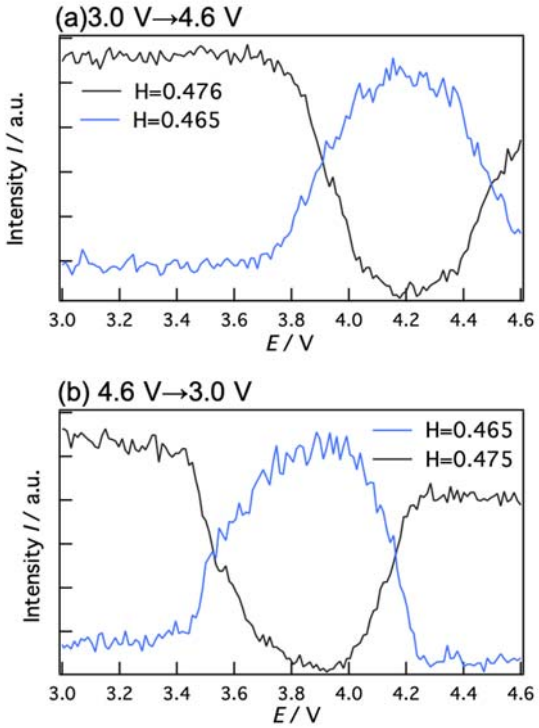

図 2. $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 面内 003 反射の $H = 0.465$, 0.476 における回折強度の時間変化．(a) 充電時，(b) 放電時.

参考文献（References）

[1]M. Hirayama *et al.*, *RSC Adv.*, **6**, 78963-78969 (2016).

[2]W. S. Yoon *et al.*, *Electrochemistry Communications* 8 1257-1262(2006)

共同研究者　田村和久（日本原子力研究開発機構）

4. その他・特記事項（Others）

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.