

課題番号 : 2019A-E05

利用課題名 (日本語) : 表面回折法による全固体電池動作下における正極/硫化物固体電解質界面構造の直接観察  
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, 高橋明展, 吉本将隆, 高野諒真

Username (English) : R. Kanno, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Shimizu, A. Takahashi, M. Yoshimoto, 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  $\text{LiCoO}_2$  正極膜と非晶質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  電解質膜からなる薄膜電池  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{LiNbO}_3/\text{LiCoO}_2/\text{Li}$  を作製し, 全固体電池反応時における  $\text{LiCoO}_2$  電極の結晶構造変化をその場観察した. これまでの測定では in situ X 線回折測定中の電気化学動作に課題があったが, 19A 期では電気化学端子や薄膜電池の形状を見直すなどセルを改善することで結晶構造変化と電気化学応答との関連が測定可能とした. In situ XRD 測定と電気化学測定の結果より, 初回充電放電時に電極表面が変化していることが示唆された. 今後, 詳細な解析を推し進めることで, 固体/固体界面におけるリチウム拡散現象や酸化物正極/硫化物固体電解質界面の高抵抗化の解明が期待される.

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

$\text{SrTiO}_3(100)$  基板上にパルスレーザー堆積法で  $\text{SrRuO}_3(100)$  集電体を作製したのち, エピタキシャル  $\text{LiCoO}_2(104)$  膜を  $650^\circ\text{C}$  で積層した. 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  $\text{LiCoO}_2$  の膜厚は約  $30\text{ nm}$  であった. パルスレーザー堆積法で修飾層  $\text{LiNbO}_3$  と固体電解質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を積層後[1], 最上面に真空蒸着法で負極  $\text{Li}$  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  $15\text{ keV}$  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  $3.2\text{ V}\sim 4.2\text{ V}$  とした. 各充放電状態における out-of-plane 104, 003 および in-plane 10-8 反射を測定した. 走査速度  $2\sim 5\text{ mV/s}$  で電圧まで変

化させ, 電圧を保持, 電流が減衰したのちに XRD 測定を実施した. In-plane 反射については X 線侵入深さを入射角度で制御し, 電極表面の surface と bulk の構造変化を検出した. 構造の時間変化測定においては, リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定と同時に回折測定を開始し, 電位到達後はクロノアンペロメトリーで電位を保持しながら回折測定を続けた.

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に作製した薄膜電池のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す. 初回サイクルでは  $3.9, 4.1, 4.2\text{ V}$  付近に  $\text{LiCoO}_2$  の  $\text{Li}$  脱挿入反応に由来する酸化および還元ピークが観測される. 3 サイクル目では, 酸化ピークが高電圧側に, 還元ピークが低電圧側にピークシフトし, 初期充放電過程における反応抵抗の増加が認められた.

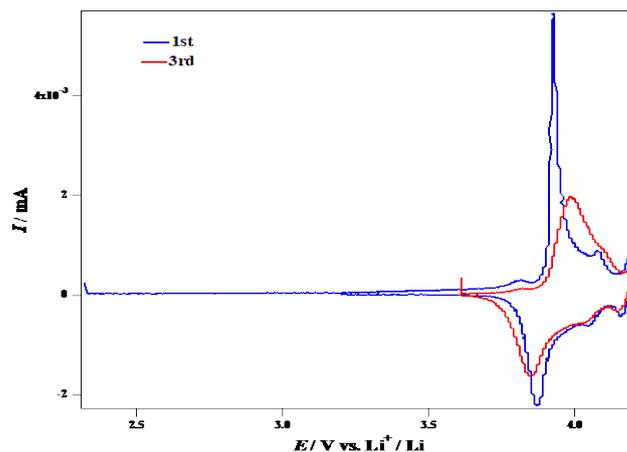


図 1.  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{LiNbO}_3/\text{LiCoO}_2/\text{Li}$  の CV 曲線.

図 2 に 1 サイクル目の充放電過程における  $\text{LiCoO}_2$  の out-of-plane 003 反射, in-plane 10-8 反射付近の in situ X 線回折図形を示す. Out-of-plane 003 反射では充電時

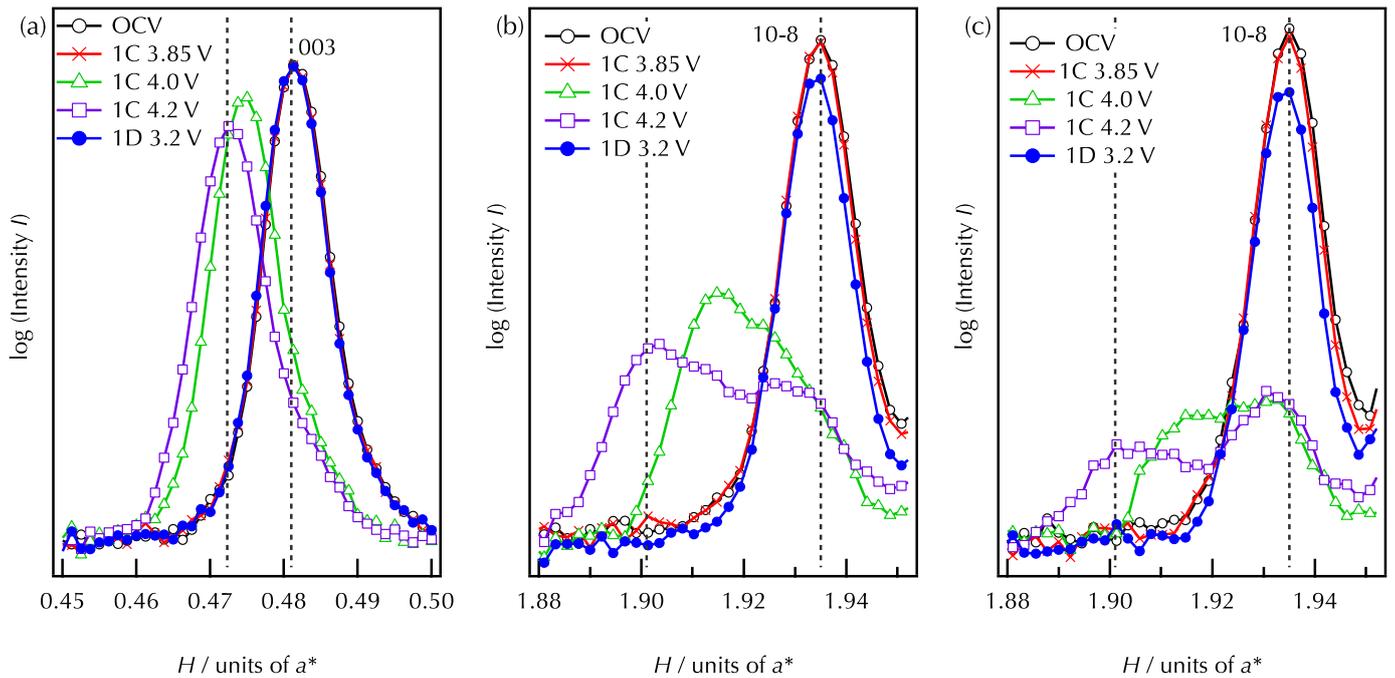


図 2. LiCoO<sub>2</sub>(104)膜の In situ XRD 図形. (a) out-of-plane 003 (bulk), (b) in-plane 10-8 (bulk), (c) in-plane 10-8 (surface).

に回折ピークが低角側にシフトし、Li 脱離に伴う  $c$  軸方向への格子膨張が観測された [2,3]. 放電時には可逆的にピークシフトし、充放電前後のピーク位置および回折強度は充放電前と一致した (図 2a). 正極内部では Li 脱挿入に伴い可逆的に結晶構造が変化したと考えられる. In-plane 10-8 反射は、バルク (図 2b)、表面 (図 2c) とともに充電時にピーク位置は低角に移動しながら、回折強度が減少した. 4.0 V では  $H = 1.91$ , 4.2 V では  $H = 1.90$  付近に新たな反射が観測された. この低  $H$  側反射の相対強度比はバルク領域で高く、表面領域では低いことから、バルクと表面で Li 脱離反応時の結晶構造が異なることが分かった. 既報より、菱面体晶 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> ( $x = 0$ ) から  $x = 0.1$  程度 Li が脱離したのち、単斜晶との 2 相共存状態で Li がさらに脱離する [3]. このとき、 $c$  軸方向に格子が膨張し、 $a$  軸  $b$  軸方向への格子変化は小さい. これより、 $H = 1.90 \sim 1.91$  の回折ピークを単斜晶相、 $H \sim 1.93$  の回折ピークを菱面体晶相と同定した. 充電前の LiCoO<sub>2</sub> ( $H = 1.935$ ) に対する菱面体晶の相対回折強度はバルク、表面ともに同程度である一方、単斜晶相の相対回折強度は表面付近で小さくなった. 表面近傍では単斜晶相への Li 脱離が進行しにくいことや、結晶構造の規則性に乱れが生じている可能性がある. 初回放電後 3.2

V では 10-8 反射はバルク、表面ともに充放電前と同じピーク位置に可逆的にシフトした. バルク回折に対して表面回折では大きな強度低下が観測されたことから、初回サイクル時に LiCoO<sub>2</sub> 表面の一部が別の相に不可逆的に転移したことが示唆された. 図 1 で観測された初期サイクル時の反応抵抗の増大に関連している可能性がある. 以上より、エピタキシャル膜モデル界面を用いて、硫化物型全固体電池の界面結晶構造変化のその場測定に成功した. 本手法により、全固体電池の課題である正極/硫化物固体電解質界面の高抵抗化の抑制に向けた知見が得られると期待される.

#### 参考文献 (References)

- [1] Z. Quan et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 100 (2017) 746.
- [2] X.Q. Yang et al., *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 100.
- [3] G.G. Amatucci et al., *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114.

#### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究の一部は、科研費 (基盤 S, B, 新学術領域研究) の助成を得て実施した.