| 課題番号 | :2019B-E09 |
|--|---|
| 利用課題名(日本語) | :表面散乱法による全固体電池動作下における正極/固体電解質界面構造の直接観察 |
| Program Title (English) | :Direct Observation of Interface Structure between Cathode and Solid Electrolyte under All |
| Solid-state Battery Operation by X-ray Surface Scattering. | |
| 利用者名(日本語) 章 ^{1,2)} | : <u>菅野了次</u> ¹⁾ , 伊藤耕太郎 ²⁾ , 吉本将隆 ²⁾ , 前田大輔 ²⁾ , 清水啓佑 ¹⁾ , 鈴木耕太 ²⁾ , 平山雅 |
| Username (English) | : R. Kanno ¹⁾ , K. Ito ²⁾ , M. Yoshimoto ²⁾ , D. Maeda ²⁾ , K. Shimizu ¹⁾ , K. Suzuki ²⁾ , M. |
| Hirayama ^{1,2)} | |
| 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) Research Unit for All Solid-state Battery, Institute of Innovative Reserach, |
| | |

Tokyo Institute of Technology, 2) Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

<u>1. 概要(Summary)</u>

リチウム電池は、電気自動車や携帯機器用の主要電源 として広く用いられ、その特性向上のために産官学が連 携した研究開発が行われている。特に、不燃性固体電解 質を用いた全固体電池は信頼性に優れており、車載用 やエネルギー貯蔵用などの高電流、高電圧での動作が 期待されている。しかし、電極と固体電解質との界面が反 応律速であることが知られており、界面現象の理解が最 重要課題となっている。我々は、液体リチウムイオン電池 系で構築してきた薄膜モデル界面と放射光 X 線表面散 乱回折を用いた界面構造のその場観察手法を確立して きた。その手法を全固体電池へと適用し、固固界面なら ではの現象解明を目指す。既に静的な結晶構造変化の 観測に成功し、Li 脱挿入による電極側構造変化は液系と 比較して極めて可逆的であることを明らかにした。一方、 律速過程の理解には動的な構造変化観察が必要である。 本申請では、LiCoO₂(LCO)薄膜電極上に、固体電解質 Li₃PO₄ 薄膜を堆積させた薄膜電池に対して、*in-situ* X 線回折測定および反射率測定を行い、LCO 電極の結晶 構造および界面構造変化をその場観察した。

<u>2. 実験(Experimental)</u>

LCO エピタキシャル薄膜電極を SrTiO₃(STO):(100)単 結晶基板上に、Pulsed Laser Deposition(PLD)法で作 製した。電極面内方向の導電性を確保するために、電極 と基板の間に高い電気伝導性を有するSrRuO₃薄膜をバ ッファ層として導入した。薄膜 X 線回折装置で、作製した 薄膜を評価し、LCO が基板の面直方向に 104 配向、面 内方向に01-4 配向し、その膜厚は26 nm であることを確認 した。電極上に固体電解質 Li₃PO4、負極 Li、集電体 Ti を 堆積し、薄膜電池を得た。*In-situ* X 線測定は、BL22XU に 設置された κ 型多軸回折計および NaI シンチレーションカ ウンター検出器を利用し、薄膜電池を取り付けた *in-situ* 測 定用真空対応セルを回折計に固定することで行った。X 線 のエネルギーは 15 keV とした。電池作製時(OCV)、初期 充電中の各電位での回折および反射率を測定し、電極構 造の変化を調べた。電極全体の構造変化を out-of-plane 0012 反射、界面構造変化を反射率から検出した。

<u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

図1に1サイクル時の充電過程における0012反射のX 線回折図形を示す。OCV から 3.85 V では、回折強度、ピ ーク位置ともに大きな変化はなかった。3.85 V から 4.2 V で の充電過程において、H=1.925付近のピーク強度の減少 とともに、H=1.910付近にピークが出現した。これは、充電 反応による LCO 結晶からの Li 脱離に伴う、異なる格子定 数の六方晶相の形成に対応し、粉末系での報告と一致する [1]。図 2 に初回充放電過程における薄膜電池の反射率ス ペクトルを示す。OCVから3.85Vでは、スペクトルに変化は なく、3.85 Vから 4.2 V での充電過程において、高 Qz側の スペクトル減少を観察した。充電過程における反射率の変 化は、0012 反射回折図形の変化と同じく、3.85 V から 4.2 Vまでの充電時に同時に観察された。以上より、電極の結晶 構造と界面構造の変化を同時に観察できることを実証した。 本手法により、全固体電池の課題である正極/固体電解質界 面の現象解明に向けた知見が得られることが期待される。



situ XRD 図形



図 2 初回充電時における Ti/Li/Li₃PO₄/LiCoO₂/ SrRuO₃/SrTiO₃ 薄膜電池における反射率曲線の 変化

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>なし。