

# 充放電サイクル後の「 $\text{LiCoO}_2\text{-BaTiO}_3$ -電解液」三相界面の観察

Observation of the  $\text{LiCoO}_2\text{-BaTiO}_3$ -Electrolyte triple-phase interface after electrochemical cycling

東工大<sup>1</sup>, 岡山大<sup>2</sup>, NIMS/SPRING-8<sup>3</sup>, 名古屋大<sup>4</sup>

°(D)安原颯<sup>1</sup>, 吉川祐未<sup>2</sup>, 寺西貴志<sup>2</sup>, 坂田修身<sup>3</sup>, 安井伸太郎<sup>1</sup>, 谷山智康<sup>1,4</sup>, 伊藤満<sup>1</sup>

Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, Okayama University<sup>2</sup>, NIMS/SPRING-8<sup>3</sup>, Nagoya University<sup>4</sup>

°Sou Yasuhara<sup>1</sup>, Yumi Yoshikawa<sup>2</sup>, Takashi Teranishi<sup>2</sup>, Osami Sakata<sup>3</sup>, Shintaro Yasui<sup>1</sup>, Tomoyasu Taniyama<sup>1,4</sup>, Mitsuru Itoh<sup>1</sup> E-mail: yasuhara.s.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】リチウムイオン二次電池は高駆動電圧かつ長寿命であるが、大電流にて充電/放電を行うと急激な容量低下を示すため現状では低電流を用いた長時間充電/放電を行う必要がある。これまで  $\text{BaTiO}_3/\text{LiCoO}_2$  複合正極材料を用いると高速充放電時の特性が向上する[1]と報告されていたが、その特性向上機構は不明のままであった。そこで我々のグループは、 $\text{BaTiO}_3$  を担持した正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  エピタキシャル薄膜の作製・評価を行い、 $\text{BaTiO}_3\text{-LiCoO}_2$ -電解液が接する三相界面の存在が高速充放電特性の向上に重要であることを突き止めた[2-4]。本研究では三相界面での特性向上機構の更なる理解のため、 $100\ \mu\text{m}$  角の  $\text{BaTiO}_3$  をパターニングした  $\text{LiCoO}_2$  エピタキシャル薄膜を低速(0.2C)および高速(10C)で充放電した薄膜において、放射光 X 線回折(SXRD)及び走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて調査を行った。

【実験方法】薄膜作製は全て Pulsed Laser Deposition 法により行った。 $100\ \mu\text{m}$  角の穴が開いたマスクを用いて  $\text{LiCoO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$  エピタキシャル薄膜上に  $\text{BaTiO}_3$  を  $50\ \text{nm}$  堆積させた。作製した薄膜を用いてハーフセル(負極 Li, 電解質 1M  $\text{LiPF}_6$  (EC:DEC))を組み、低速(0.2C)および高速(10C)で充放電を行った後、分解・洗浄を行った。以後 0.2C で充放電を行ったサンプルを 0.2C-Mask, 10C で充放電を行ったサンプルを 10C-Mask と表記する。得られたサンプルの表面を SEM(Hitachi, S-4800)により観察した。また、SPRING-8 BL15XU にて  $3\ \mu\text{m}$  角に集光させた放射光 X 線を用いて X 線回折(SXRD)を行い、三相界面とそれ以外の場所での  $\text{LiCoO}_2$  104 回折ピークの変化の観察を行った。

【結果と考察】10C-Mask の SEM 像を図 1 に示す。充放電を行った後の電極表面には固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)と呼ばれる被膜が形成されることがよく知られており、 $\text{BaTiO}_3$  のパッドから離れた部分では SEI を確認できた。しかし、三相界面ではほとんど SEI を確認できなかった。また、10C-Mask の充放電における過電圧成分から求めた全セル抵抗は無担持の場合と比べて減少していた。これらの結果から三相界面では電解質がイオン導電率の高い液体状態で存在するため、 $\text{Li}^+$  の電荷移動抵抗が下がると予想できる。また、測定場所毎の SXRD 測定の結果を図 2 に示す。0.2C-Mask では  $\text{BaTiO}_3$  で覆われていない部分( $70^\circ < x < 140^\circ$ )にて  $\text{LiCoO}_2$  104 回折ピークが低角シフトを起こしていた。また、10C-Mask では三相界面でのみ  $\text{LiCoO}_2$  104 回折ピークの低角シフトが観察された。発表当日は SXRD から得られた三相界面での特異性を中心に、三相界面が高速充放電特性に及ぼす影響について議論する。[1] T. Teranishi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 143904 (2014). [2] T. Teranishi, S. Yasuhara *et al.*, Adv. Elect. Mater. **4**, 1700413 (2018). [3] 安原颯 ほか, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-223-2. [4] S. Yasuhara *et al.*, submitted.

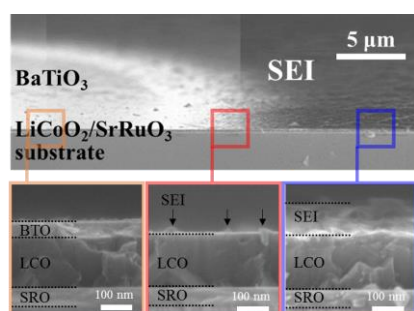


Fig.1 The bird-view and cross-sectional SEM images of 10C-Mask.

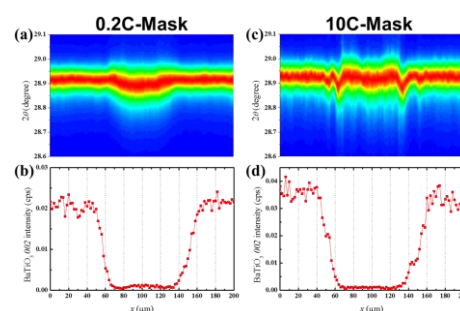


Fig.2 (a,c) SXRD mappings of around  $\text{LiCoO}_2$  104 and (b,d)  $\text{BaTiO}_3$  002 peak intensity plots as a function of measurement position ( $x$ ) in 0.2C-Mask and 10C-Mask.