

## リチウム電池電極界面におけるリチウム拡散現象の 表面回折法によるその場観察

*In situ* Observation of Lithium Diffusion Phenomena at  
Electrode/Solid-Electrolyte Boundary for Lithium Batteries

菅野了次<sup>1)</sup>, 平山雅章<sup>1)</sup>, Kim Kyungsu<sup>1)</sup>, 鈴木耕太<sup>1)</sup>, 田港聡<sup>1)</sup>,  
Kim Sangryun<sup>1)</sup>, 萩原明日菜<sup>1)</sup>, 田村和久<sup>2)</sup>

Ryoji Kanno<sup>1)</sup>, Masaaki Hirayama<sup>1)</sup>, Kyungsu Kim<sup>1)</sup>, Kota Suzuki<sup>1)</sup>, Sou Taminato<sup>1)</sup>,  
Sangryun Kim<sup>1)</sup>, Asuna Hagiwara<sup>1)</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 東京工業大学      <sup>2)</sup> 日本原子力研究開発機構

(概要) リチウム電池の電極・固体電解質界面における電極構造変化を、BL14B1 の  $\kappa$  型回折計を用いた *in situ* 放射光X線表面回折法で調べた。試料には  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  エピタキシャル薄膜と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  薄膜上に高い電気伝導性を有する  $\text{SrRuO}_3$  を表面修飾したモデル電極を用いた。X線入射角を斜入射条件と全反射条件とすることで、電極内と電極最表面における結晶構造変化を検出した。 $\text{SrRuO}_3$  を修飾した場合に、電極表面の相転移が起これら構造が安定化された。さらに、電圧印加時の回折ピーク強度の時間変化を測定し、リチウムの挿入に比べて脱離時の構造変化が速いことを明らかにした。

**キーワード** : *In situ* X線回折, 再結晶の速度論, エピタキシャル薄膜, 固固界面,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

### 1. 目的

リチウム電池は電気自動車や系統連系用の主電源として更なる性能向上が期待されている。高容量, 高出力化の方法として, 材料のナノサイズ化が注目されている。ナノサイズ化による効果は反応表面積の増大, 電子・イオン拡散距離の減少が挙げられているが, これらでは高容量化を説明することはできず, 反応機構の詳細な検討が必要とされている。ナノサイズ電極では, 電極と電解質との界面での現象が電池性能に影響を与えると考えられる。これまでに, 我々は *pulsed laser deposition* (PLD) 法で作製した均一な二次元界面を有するエピタキシャル薄膜をモデル電極として, 表面X線回折法で電池電極表面構造を検出する手法を構築し, 固液系の電極界面反応機構解析を進めてきた。<sup>(1-4)</sup>スピネル型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極表面 10 nm の領域では理論容量 (175 mAh/g) 以上のLiが吸蔵されるが, 充放電反応中に岩塩型への相転移により容量低下することを明らかにした。この容量低下は  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極表面に  $\text{SrRuO}_3$  を修飾すると, 高容量は維持される。本課題では, *in situ* 表面X線回折測定で表面修飾した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極の表面及び内部の結晶構造変化をその場観察し, 表面修飾効果発現機構の解明を目指した。

### 2. 方法

PLD法で  $\text{SrTiO}_3$  (111)単結晶基板の上に  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  および  $\text{SrRuO}_3$  を堆積した。作製した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  薄膜は基板法線方向に(111)配向, 面内<1-10>方向に(1-10)配向を有するエピタキシャル薄膜であり, 約 22 nm の膜厚を有した。修飾した  $\text{SrRuO}_3$  の厚さは 3 nm 程度であった。*In situ* X線回折測定は BL14B1 の X線回折計及び *in situ* 測定用 X線透過セルを用いた。X線のエネルギーは 15 keV とした。測定は製膜時(Dry), 電池作製時(OCV), 初期充放電中の各電位で行った。電極全体の構造変化を out-of-plane 111, 400 反射, 表面構造変化を in-plane 4-40, 8-4-4 反射から検出した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極の最表面は, 回折ピークトップ位置で *L* スキャンを行い規定した。*L* 軸は薄膜に対する X線の入射角度に対応するため, 最大強度を示す *L* の値が全反射臨界角となる。回折強度が最大値の 2/3 となる *L* 値で測定を行い, 表面構造変化を検出した。さらに, リチウム脱挿入時の構造変化の応答速度を調べるため, 3.0 V と 1.2 V との間で電圧を変化させた際の, バルク 111 反射と表面 8-4-4 反射

のピークトップ強度の時間変化を測定した。

### 3. 研究成果及び考察

図1に表面4-40反射のX線回折図形を $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極それぞれについて示す。反射位置から求めた格子定数はDryからOCV過程で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の場合  $0.0132 \text{ \AA}$ 減少した。電解液との接触時の空間電荷層形成による構造変化に対応すると考えられる。一方、 $\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極では格子定数変化は観測されなかった。充放電反応中においては、いずれも電極においても小さい格子変化を示した。これは、エピタキシャル薄膜ではin-plane方向の格子は基板に強く規制されるためである。初期充電中、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極では $H=3.87$ 付近に岩塩相に対応する回折ピークが出現し、スピネル構造からの相転移が観測されたが、 $\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極においては相転移が起きなかった。バルク回折では相転移は $\text{SrRuO}_3$ の有無によらず観測されなかった。以上の結果より、 $\text{SrRuO}_3$ の堆積により、電気二重層が形成される過程で $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の表面と内部構造が大きく変化すること、充放電中の電極表面の結晶構造の安定化が表面修飾時の高容量発現機構に寄与していることが示唆された。

図2に $\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極に対するリチウムの挿入と脱離に伴うバルク111と表面8-4-4反射強度の時間変化と対応する電流値の変化を示す。電圧変化時を0 sとしている。いずれの反射も1.2 Vから3.0 Vに電位を変えリチウムを脱離させた時は、回折強度と電流値の時間変化は同様の挙動を示し、100-200 sほどで一定値に達した。一方、逆方向のリチウムの挿入過程では、電流値は脱離過程と同程度の時間で一定値に達したが、回折強度変化は遅れ、徐々に変化した。この結果から、リチウム挿入時の構造変化は脱離と比べて遅いこと、電流が流れたあとに徐々に一定の構造に緩和されていくことが分かった。

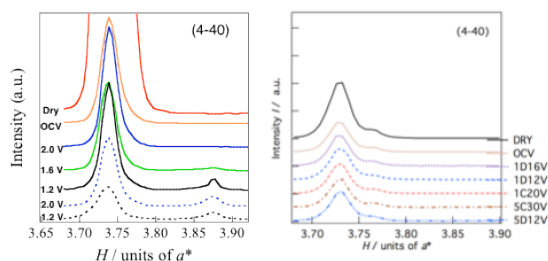


Fig. 1 *In situ* XRD patterns of surface 4-40 reflection for (a)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and (b)  $\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes.

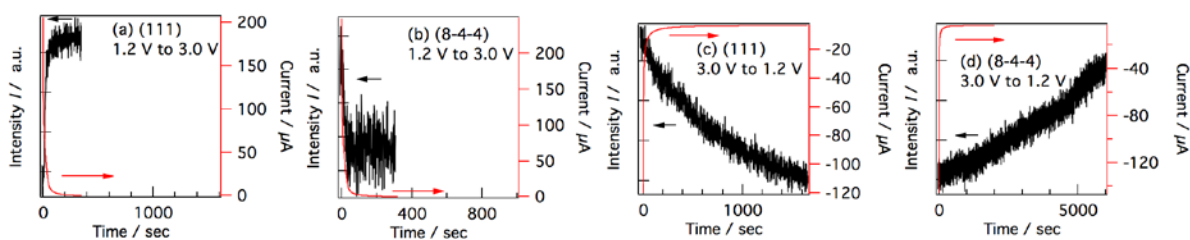


Fig. 2 Intensity variation of lithium desorption process for (a) 111 and (b) 8-4-4 diffraction peaks and lithium insertion process for (c) 111 and (d) 8-4-4 diffraction peaks.

### 4. 引用(参照)文献等

- 1) K. Sakamoto, H. Konishi, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Power Sources*, **174**, 678 (2007).
- 2) K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- 3) M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).
- 4) K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupre, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *PCCP*, **12**, 3815 (2010).