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 at Electrode/Electrolyte Interface by surface X-ray diffraction

<u>菅野了次</u>¹⁾, 平山雅章¹⁾, Kim Kyungsu¹⁾, 鈴木耕太¹⁾, 田港聡¹⁾, Lim Jaemin¹⁾, 小林岡¹⁾, 田村和久²⁾

Rvoji Kanno¹¹, Masaaki Hirayama¹¹, Kyungsu Kim¹¹, Kota Suzuki¹¹, Sou Taminato¹¹,

Jaeminn Lim¹⁾, Takeshi Kobayashi¹⁾, Kazuhisa Tamura²⁾

¹⁾東京工業大学 ²⁾原子力機構

(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 κ 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 Li₄Ti₅O₁₂エピタキシャル薄膜上に高い電気伝導性を有す る SrRuO₃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.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,SrRuO₃を表面修飾した膜は未修飾膜に比べ回折ピーク 強度の回復速度が速いことを明らかにした.

<u>キーワード</u>: In situ X 線回折,時分割,エピタキシャル薄膜,固固界面,Li₄Ti₅O₁₂

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.ナノサイズ効果として反応表面積の増大, 電子・イオン拡散距離の減少が挙げられているが、高容量化は説明できない.反応機構の詳細な検討が必 要である.我々は、電極と電解質との界面での現象が高容量化に関与すると考え、これまでにエピタキシ ャル膜で構築した二次元モデル界面を用いて、表面 X 線回折法で電極表面構造を検出し、電極界面反応機 構解析を進めてきた.⁽¹⁴⁾その成果として、Li₄Ti₅O₁₂電極は電解液との界面 10 nm の領域で理論容量(175 mAh/g)以上のLi が吸蔵されることを見いだした.さらに、Li₄Ti₅O₁₂電極表面に SrRuO₃を修飾し、固体固 体界面を形成すると、高容量相が安定化し、容量が維持されることが分かった.本申請では、表面構造が 出力特性に与える影響を明らかにするため、原子レベルで制御した固固界面を有する薄膜電極を用いて、 リチウムの脱挿入に伴う相変化速度を評価した.電位印加時の回折強度の時間変化を測定し、表面構造変 化速度と表面構造との相関を明らかにし、高出力を実現できる表面構造の指針構築を目指した.

<u>2. 方法</u>

Pulsed Laser Deposition (PLD)法で SrTiO₃ (111)単結晶基板上に, Li₄Ti₅O₁₂モデル電極および, SrRuO₃ の堆積を行った. 作製した Li₄Ti₅O₁₂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 35 nm の膜厚を有した. 修飾した SrRuO₃の厚さは 4 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 線透過セルを用いて 行った. X 線のエネルギーは 15 keV とした. エピタキシャル薄膜電極においては,充電相(Li₄Ti₅O₁₂) と放電相(Li₇Ti₅O₁₂)で格子体積ほぼ変化せず,ピーク位置による各相の分離はできないことから, ピーク強度変化から相転移現象を観測した. 3.0 V(充電相)と 1.2 V(放電相)との間で電圧を変化させ た際の, out-of-plane 111 反射と in-plane 8-4-4 反射のピーク強度の時間変化を測定した. リチウム脱 挿入時の構造変化の応答速度は Avrami 式を適用できると仮定して考察した.

3. 結果及び考察

図1にLi₄Ti₅O₁₂電極,図2にSrRuO₃/Li₄Ti₅O₁₂電極に対するリチウムの挿入と脱離に伴う回折ピーク強度 の時間変化を示す. 電圧変化時を0sとし, 各反射の最大値と最小値を1と0に正規化し, 累乗根をとり以 下の Avrami 式を用いて、相転移の速度や次元などの情報を調べた.

 $= 1 \circ \exp \{-(kt)^n\}$

(1)は変態体積率, tは時間, kは拡散係数を含む定数, n は時間指数である.

図1(a、c)の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200-300 sほどで一定値に達した。 方、逆方向のリチウム挿入過程では回折強度の変化速度が遅くて一定値になるまで 3000-6000 s 程度の時間 が必要であることが分かった(図1(b、d)).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 いことが示唆された。表面修飾による相転移の動力学的な変化の違いを調べるために SrRuO₃/Li₄Ti₅O₁₂電極 電極についても、同様に回折ピーク強度の時間変化を調べた結果を図2に示す.未修飾膜同様にリチウム挿 入過程の構造変化が脱離と比べて遅い挙動を示した. しかし, 回折強度変化は未修飾膜と比べて, 速くなる 傾向が観測された.以上より、表面構造による電池出力の制御可能性を明らかにした.





Fig. 1 Intensity variation of lithium desertion process for (a) 111 and (c) 8-4-4 diffraction peaks and lithium insertion process for (b) 111 and (d) 8-4-4 diffraction peaks of Li₄Ti₅O₁₂electrode

Fig. 2 Intensity variation of lithium desertion process for (a) 111 and (c) 8-4-4 diffraction peaks and lithium insertion process for (b) 111 and (d) 8-4-4 diffraction peaks of SrRuO₃/Li₄Ti₅O₁₂ electrode (obtained from 2012A3617)

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).

5) Avrami, M. The Journal of Chemical Physics, 7, 1103 (1939).

6) Avrami, M. The Journal of Chemical Physics, 8, 212 (1940).

7) Avrami, M. The Journal of Chemical Physics, 9, 177 (1941).