固固界面におけるリチウム拡散に伴う結晶構造変化の 表面回折法によるその場観察

In situ observation of crystal structural changes at solid/solid interface with lithium diffusion by surface X-ray diffraction technique

「菅野」了次¹⁾, 平山 雅章¹⁾, 鈴木 耕太¹⁾, 金 敬洙¹⁾, 田港 聡¹⁾,

小林 剛¹⁾, 山口 諒¹⁾, 田村 和久²⁾

Ryoji Kanno¹⁾, Masaaki Hirayama¹⁾, Kota Suzuki¹⁾, Kyungsu Kim¹⁾, Sou Taminato¹⁾,

Takeshi Kobayashi¹⁾, Ryo Yamaguchi¹⁾ and Kazuhisa Tamura²⁾

¹⁾東京工業大学 ²⁾原子力機構

(概要) リチウム電池電極材料と固体電解質からなる,固固界面における結晶構造変化を BL14B1 の A型多軸回折計を用いた in situ 放射光 X 線表面回折法で調べた.試料には負極材料 Li₄Ti₅O₁₂エピタキシャル薄膜上に固体電解質 Li_{0.17}La_{0.61}TiO₃ をエピタキシャル成長させたモデル電極,および固固界面に SrRuO₃ をバッファ層として導入した二種のモデル電極を用いた.X 線入射角を臨界角近傍で制御することで,固固界面と電極及び電解質内部における結晶構造変化を検出した.充放電反応中の結晶構造変化を,回折ピーク位置,強度,半値幅から解析し,バッファ層 SrRuO₃の有無により,電極の反応可逆性,構造安定性,さらに固体電解質の電気化学的な安定性が大きく変化することが明らかになった.

<u>キーワード:</u> 表面 X 線回折, リチウム電池, 固固界面, Li₄Ti₅O₁₂, エピタキシャル薄膜

<u>1. 目的</u>

リチウム電池は、安全性、エネルギー密度、出力の向上が求められており、それを実現する次世 代の電池形態として、全固体リチウム電池が期待されている.しかし、電極、電解質がともに固体 となることで、液体電解質を用いた場合とは異なる電気化学界面の設計が求められている.固体固 体界面における不純物相、空間電荷層の形成により電池特性が大きく低下することが報告されてい るが[1,2]、観測法が乏しいこともあり、界面における構造変化の詳細は明らかになっていない.特 に充放電反応中の、イオン拡散に伴う界面構造変化はブラックボックスとなっている.本研究では、 固体固体界面の解析手法として、エピタキシャルモデル電極を利用した表面 X 線回折法に着目した. エピタキシャル電極上に、エピタキシャル電解質を堆積させたモデル固体固体界面を構築し、X 線 構造解析法により固体固体界面のその場観察を試みた.また、電極、電解質間に優れた電子伝導性 を有する酸化物材料をバッファ層として導入した系も構築し、バッファ層の存在がイオン拡散に伴 う構造変化に与える効果を調べた.

<u>2. 方法</u>

パルスレーザー堆積法で Al₂O₃(0001)単結晶基板上に,Li₄Ti₅O₁₂(LTO)モデル電極および,固体電 解質 Li_{0.17}La_{0.61}TiO₃(LLTO)の堆積を行った.作製した電極,電解質薄膜は基板法線方向に 111 配向, 面内 100 方向に 1-10 配向を有するエピタキシャル薄膜であり,X線反射率解析からどちらも 20 nm の膜厚を確認した.SrRuO₃(SRO)の厚さは 4 nm 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.合成し た電極,電解質積層膜の模式図を Fig. 1 に示す.電極及び電解質全体の構造変化を,それぞれの out-of-plane 111 反射,固体固体界面における LTO 電極の構造変化を in-plane 4-40 反射から検出した. 充放電中の各充電電位まで,電位制御法により走査し,電流値が十分に減衰してから X線回折測定 を行った.測定条件は,電池作製時(OCV),初期放電 1.0 V(1D_1.0 V),初期充電 3.0 V(1C_3.0 V),4 サイクル目充電 3.0 V(4C_3.0 V),5 サイクル目放電 0.5 V(5D_0.5 V),5 サイクル目充電 3.0 V(5C_3.0 V)の6点とした.また,充放電中の電極および,固体電解質の構造変化は,回折ピークの位置,半 値幅,強度から考察した.

3. 結果及び考察

Fig. 2 に LTO 電極全体の格子定数, LLTO 固体電解質全体の格子定数, 及び LTO/LLTO 界面における LTO 電極 in-plane 4-40 反射の回折強度を充放電反応の進行に対して プロットした図を示す. LTO 電極は放電時にリチウムの 挿入に伴う格子膨張, 充電時にリチウムの脱離に伴う格子 収縮を示した. 初期充放電過程に着目すると, SRO を導 入した場合に, 格子変化の可逆性が向上することが明らか になった. このことから, 電極と固体電解質からなる固体 固体界面に, 適切なバッファ層を導入することで, 電極反 応の可逆性を大きく向上させることが可能であることが 示された.

固体電解質 LLTO の格子定数は、LTO 電極と同様に、 放電時に膨張, 充電時に収縮を示した. このことは, 固体 電解質においても、インターカレーション反応による充電 や放電時に、電極電解質界面におけるリチウム濃度が変化 するため、格子定数が変化することを示している.5サイ クル目放電 0.5V において, SRO 有りの場合に顕著な格子 膨張を示した. 固体電解質 LLTO は電極として用いた場合 に,1.7 V (vs. Li/Li⁺)でTiの4価から3価への還元を伴う, リチウム挿入反応が進行することが報告されている.その ため、SRO有りの場合において、0.5Vまで放電した場合 には、リチウム濃度勾配による格子の膨張収縮だけでなく、 LLTO 電解質の酸化還元を伴うインターカレーション反 応が進行したと考えられる. 電子伝導性に優れる SRO 層 を導入することで、LTO 電極から、LLTO 固体電解質への 電子の供給が促進され、その結果 LLTO 内の Ti が還元さ れたと考えられる.

LTO 電極と LLTO 固体電解質界面において,LTO 電極の回折強度は SRO 有りの場合に,その減少が抑制された. このことは,バッファ層により界面における電極の構造安定性が変化することを示しており,SRO の導入によりに, 固体固体界面における,LTO 電極の構造劣化の抑制が可能であることが明らかになった.

エピタキシャルモデル電極と電解質からなる,固体固体 界面の構造変化その場観察に成功した. SRO バッファ層 効果の解析により,バッファ層が,1. 電極全体の反応可 逆性,2. 固体電解質の電気化学的な安定性,3. 固体固体 界面における電極の構造安定性に強く影響することを明 らかにした.全固体電池実現に向け,電子構造変化の情報 と合わせることで,界面現象をより詳細に解析する必要が ある.

<u>4. 引用(参照)文献等</u>

[1] K. Takada, *Langmuir*, **29**, 7538-7541 (2013).

[2] K. H. Kim, et al., J. Power Sources, 196, 764-767 (2011).

[3] S. Stramare, et al., Chem. Mater, 15, 3974-3990 (2003).



Fig. 1 Schematic drawing of the stacked model electrode and solid electrolyte prepared in this study, (a) without SRO and (b) with SRO.



Fig. 2 Changes in lattice parameters calculated using LTO 111 peak (a) and LLTO 111 peak (b), and changes in intensity of LTO 4-40 peak during charge-discharge process.