

(様式第 5 号)

in-situ XAFS による固体電解質・電極界面における局所構造変化の解析
Local Structure at Interfaces between Solid Electrolytes and Electrodes studied by in-situ XAFS

山田 博俊
Hirotoshi Yamada

長崎大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Nagasaki University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

固体電解質の電極界面近傍にける局所構造を調べるため、斜入射 X 線を利用した X 線吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルでは、電位による変化は見られなかったが、深さ方向のスペクトルにわずかながら変化が見られた。固体電解質表面は、価数には違いはないが、構造の歪みが生じていると考えられる。

(English)

Grazing Incidence X-Ray Absorption Spectra were conducted to investigate local structure of interfacial region of a solid electrolyte adjacent to electrode. The results suggested that local structure depended on depth from surface of the solid electrolyte, while it showed no electrode potential dependence. It is suggested that the surface of the solid electrolyte exhibits the same valence state as its bulk but slightly distorted structure.

2. 背景と目的

エネルギー資源の有効利用のため、電源系統に二次電池を組み込んだシステム（電気自動車、ハイブリッド自動車、スマートグリッドなど）の開発が盛んである。小型電子機器用に普及したリチウムイオン二次電池（LIB）を大型化・高容量化する研究がなされているが、LIB は可燃性の有機液体電解質を用いるため、安全性と信頼性が懸念されている。セラミックス系固体電解質を用いた全固体型二次電池は安全性・信頼性に優れるが、出力が低い。この要因の一つとして、電極活物質との界面における高抵抗層の存在が示唆されている。高抵抗層の要因として、空間電荷層、界面反応相、格子不整合による歪みなどが報告されている[1-3]。

固体電解質・電極活物質の界面の結晶構造や化学状態について、詳細な検討は少ない。申請者らは、固体電解質と電極活物質のナノ複合体を作製し、固体電荷質の結晶格子が活物質の電位に応じて膨張することを明らかにした[4]。膨張する領域は、数 10~数 100 nm に及ぶと見積もられ、従来の界面のモデルでは説明できない。より詳細な研究には、電池内部での変化を直接その場（in-situ）観察することが必要である。

そこで、本課題では、全固体型二次電池の固体電解質・電極活物質界面の局所構造が電位の掃引によってどのように変化するか、またどの程度の領域で（界面からの距離）で変化するかを調べることを目的とする。高輝度 X 線を非常に浅い角度で入射することで、表面敏感な状態での X 線吸収スペクトルを測定し、局所構造の変化を調べることを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Li-Al-Ti-Ge-P-Si-O系リチウムイオン伝導性固体電解質シートに、カーボンおよびアルミニウムをスパッタして電極を形成したものを試料とした。対極として金属リチウムを用いたが、固体電解質中に含まれるTiおよびGeがLiによって還元されることを防ぐため、ポリプロピレン製多孔質フィルムに電解質溶液を保護層として挿入した (図1)。ポテンシオスタットを用いて、電極電位を3.0, 4.0, 5.0 Vに保持して、それぞれの電位でTi K吸収端 (4.96 keV) およびGe K吸収端 (11.1 keV) のX線吸収スペクトルを蛍光法により測定した。セルには大気および水分の混入を防ぐために、Heガスをフローさせた。測定はXANES領域に対して行い、シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた。

入射角度は、0.3, 0.5, 1.0, 1.5°とした。

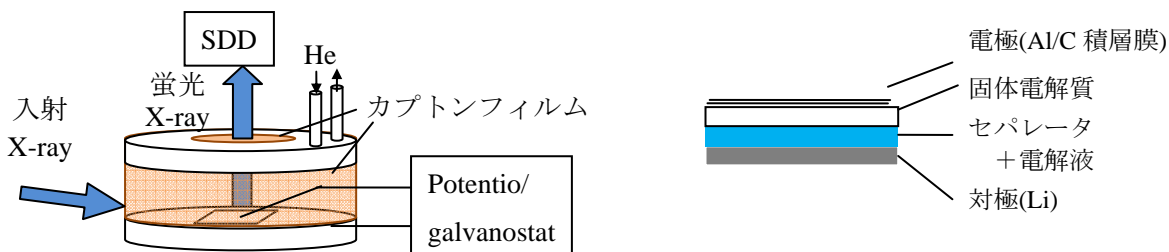


図1 in-situ GIXAS 用セルおよび試料の構成

4. 実験結果と考察

図2に電位印加状態で測定した斜入射X線吸収スペクトルを示す。今回測定した条件は、計算上はX線の全反射臨界角よりも大きい。Ti K-edge (~5 keV) の場合、全反射臨界角は約0.33°であり、入射角0.5°で侵入深さは75 nmである。Ge K-edge (~12 keV) では、全反射臨界角は約0.17°であり、入射角0.5°で侵入深さは1.2 μmである。また、バルク試料のデータは、in-situ セルは用いずに固体電解質シートのみに対して、45°で入射した際のスペクトルである。Ti K-edge では、バルクと電極界面 (斜入射 XAS) とではほとんど差異は見られなかった。また電極界面においても、電位や入射角度の違いによるピーク位置やスペクトルの変化は確認できなかった。若干であるが、ホワイトラインの強度が、バルク > 1.5° > 0.5°の傾向が見られた。Ge K-edge では、バルクと電極界面とでは、吸収端におけるホワイトラインの形状に違いが見られたが、ピーク位置の違いは確認されず、また電位や入射角度の違いによる差異は見られなかった。ピーク形状に変化が見られたことから、Ge 周辺の対称性の変化が示唆される。

以上の結果より、電極表面において、固体電解質は電位印加状態による化学状態 (価数) の変化はないが、深さ方向では違いがあることがわかる。

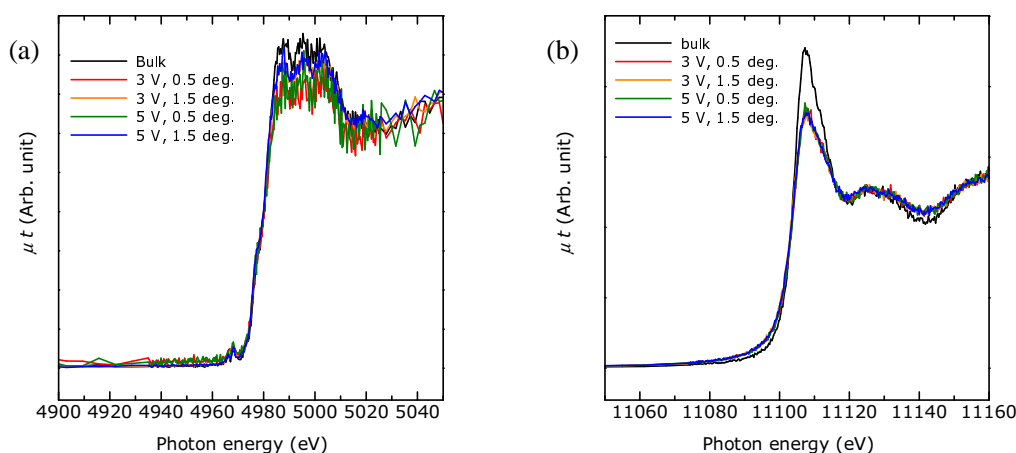


図2 in-situ 斜入射 X 線吸収スペクトル。

(a) Ti K-edge, (b) Ge K-edge

5. 今後の課題

電位印加による価数や化学状態の大きな変化は確認されなかったが、深さ方向における違いがわずかながら確認できた。その違いをより明確にするためには、長時間の測定によって S/N の高い測定を

行う。また、今回は分極性電極を用いたが、実際に電気化学反応を示す系での測定が望ましい。そこで、薄膜状の活物質や溶液系活物質との界面における評価が必要である。

6. 参考文献

- [1] N. Ohta, et al., Adv. Mater., 18 (2006)2226.
- [2] T. Okumura, et al, J. Mater. Chem., 21 (2011) 10051.
- [3] A. Sakuda, et al., Chem. Mater., 22 (2010) 949.
- [4] H. Yamada, et al., J. Electrochem. Soc., 159 (2012) A380.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

斜入射 X 線：平らで滑らかな物体の表面に対して非常に小さな角度（平面からの角度）で入射された X 線。角度が浅くなるにつれて、物体への侵入深さは浅くなるため、吸収スペクトルや回折 X 線では、バルク（物体内部）からの情報に比べて、表面からの情報が増える。また X 線は物体に対して 1 より小さい屈折率をもつので、ある角度よりも小さな入射角では、X 線は物体内に侵入せず全て反射する。これを全反射といい、全反射が起こる最大の角度を全反射臨界角という。

X 線吸収スペクトル(XAS)：X 線の波長（エネルギー）を変えて吸光度を測定する。一般には透過法が用いられるが、薄膜試料や希薄試料では蛍光法が用いられる。

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

(報告時期：2014年12月)