



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1303009R

BL番号：BL15

(様式第5号)

in-situ XRDによる固体電解質・電極界面における結晶構造変化の解析  
Crystal Structure at Interfaces between Solid Electrolytes and Electrodes studied by in-situ XRD

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おける局所構造を調べるため、斜入射 X 線を利用した X 線回折を測定した。得られたプロファイルでは、電位による変化は見られなかったが、深さ方向にピークのシフトが見られた。固体電解質表面は、組成変化による構造の歪みが生じていると考えられる。

### (English)

Grazing Incidence X-Ray Diffraction 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 distorted structure compared to its bulk.

## 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 線回折を測定し、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)。ポテンショスタットを用いて、電極電位を3.0, 4.0, 5.0 Vに保持して、それぞれの電位で波長1.0 Å(12.4 keV)のX線を入射角度0.3, 0.5, 1.0, 1.5°で入射し、In-planeで回折X線を記録した。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。



図1 in-situ GIXD 用セルおよび試料の構成

### 4. 実験結果と考察

図2(a)に in-situ 斜入射 X線回折プロファイルの入射角度依存性を示す。不純相の存在は確認されなかったが、入射角が0.3°から1.5°に増すにつれ、回折ピークは約0.16°低角度側にシフトした。またバルクの値と比較すると、d値にして0.06~0.07 Åほど格子が収縮していることが分かった。今回測定に用いた固体電解質シートは、結晶子径数10 nmの多結晶であるが、表面近傍では格子が大きく収縮しており、バルク内部に向かって徐々に緩和していることが分かった。一方、図2(b)には入射角0.3°で測定したピークの電極電位依存性を示す。電位による変化は見られなかった。

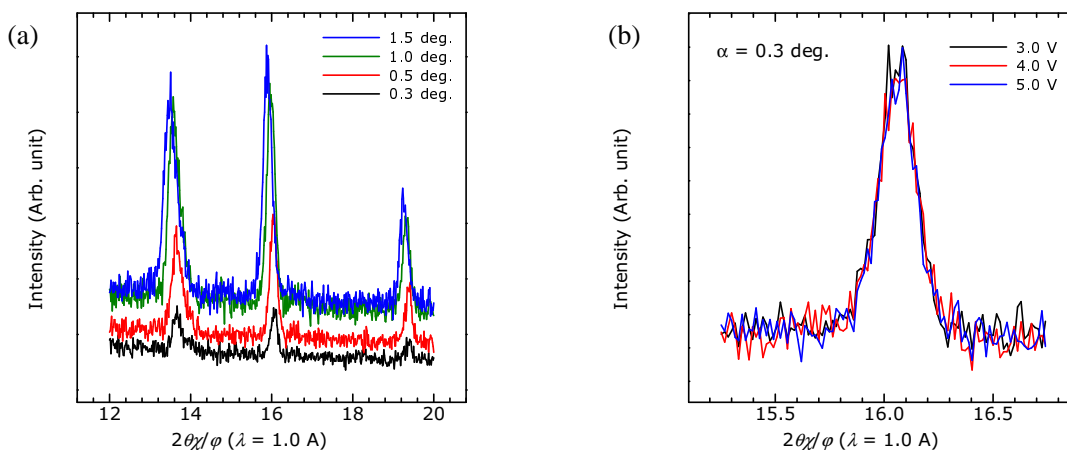


図2 in-situ GIXD プロファイル

(a) 入射角度依存性 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, (b) 電極電位依存性

### 5. 今後の課題

電位印加による格子定数の変化は確認されなかったが、深さ方向に対する変化が確認できた。格子定数の変化の原因について、深さ方向に対する組成分析を行う。

### 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。

固体電解質：イオン伝導性の固体で、イオン輸率がほぼ 1 である物質。セラミックス系固体電解質は不燃性であることから次世代蓄電池用に研究されている。

**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）**