

(様式第5号)

酸化物系全固体リチウム電池上に生成した電極分布の엑クス線 吸収のマッピングによる評価 (I)

XAFS mapping of electrode formed on the all-solid-state Li batteries

猪石篤¹⁾、西尾陽²⁾

Atsushi Inoishi¹⁾, Akira Nishio²⁾

1九州大学先導物質化学研究所、2九州大学大学院総合理工学府
1Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
2Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

$\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ は正極、負極、固体電解質の機能を単一材料で担うことができる。両極は電気化学的に集電体表面から形成されるが、その生成分布は一律ではない。今回X線吸収分光を用いてTi L吸収端を測定し、Tiの酸化状態を評価したところ、中心部付近でより還元が進行していることが分かった。

(English)

$\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ can perform the functions of positive electrode, negative electrode, and solid electrolyte with a single material. Both electrodes are electrochemically formed from the surface of the current collector, but its distribution is not uniform. In this study, the X-ray absorption spectroscopy of Ti L-edge was measured to evaluate the oxidation state of Ti. It was found that the central part was deeply reduced compared with outside.

2. 背景と目的

酸化物系全固体電池は、電解質と電極を焼成によって接合させる際に副反応が生じ、大きな界面抵抗が生じる。申請者はこれまで単一材料が正極、負極、固体電解質の全ての機能を有する「単相型全固体電池」の研究を行っており、ポリアニオン化合物の $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ を用いた全固体電池に注力して研究を行っている¹⁾。この電池では、電池ペレットに対して電場を印加することで電極が電気化学的に生成、成長する。 $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ では負極で $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 、正極で $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ の反応が起こる。これらの反応は可逆的に起こるが、集電体表面全体で均一に進行しない可能性が示唆されている。また、深さ方向に対してどれだけ電極が成長しているのかは明らかになっていない。反応分布を3次元的に理解することで単相型全固体電池の界面抵抗の起源を明らかにすることができ、高性能化の指針を得ることができる。そこで本研究では、電池を充電した際のリチウムがどの部分から脱離していくのか、正極及び負極のレドックスを通して明らかにするため、電池表面のX線吸収及びX線光電子分光の測定を行いマッピングを行うことで、生成した電極の分布を調査する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ における充放電の模式図を図1に示す。白金集電体表面で電気化学反応(充電)が開始され、片側で正極反応、反対で負極反応が起こる。実際の実験は、図1のような充電状態(容量100 μAh)のペレットをグローブボックス中に取り出し、トランスファーベッセルに封入して大気非曝露で電池の表面について測定箇所を変えながら軟X線XAFS測定を行った。BL12を用いて、電子収量法により測定を行った。

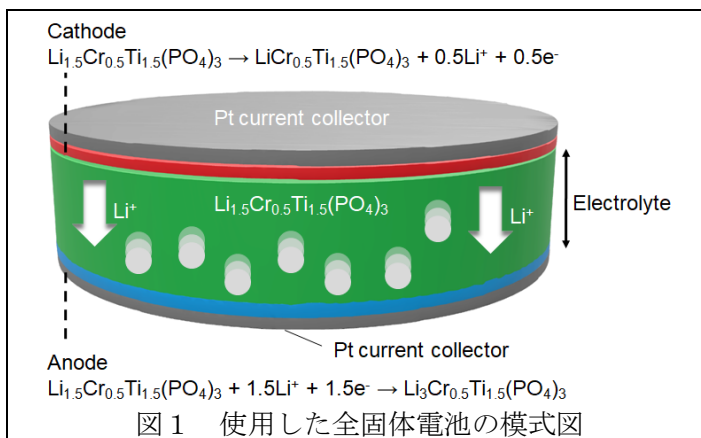


図1 使用した全固体電池の模式図

4. 実験結果と考察

室温で $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ を 100 μAh 充電し、その状態の負極表面をX線吸収分光法を用いてTi L吸収端を測定した。図2にTi L吸収端ピーク位置のマッピング画像を示す。その結果、中心部付近はピーク位置がより低エネルギーであり、端では高エネルギーの状態であることが明らかとなった。高エネルギーの状態はTiが4価であることに対応し、低エネルギーの状態はTiが3価に還元され、リチウムが挿入されたと考えられることから、電極反応は中心部でより進行していることが分かった。

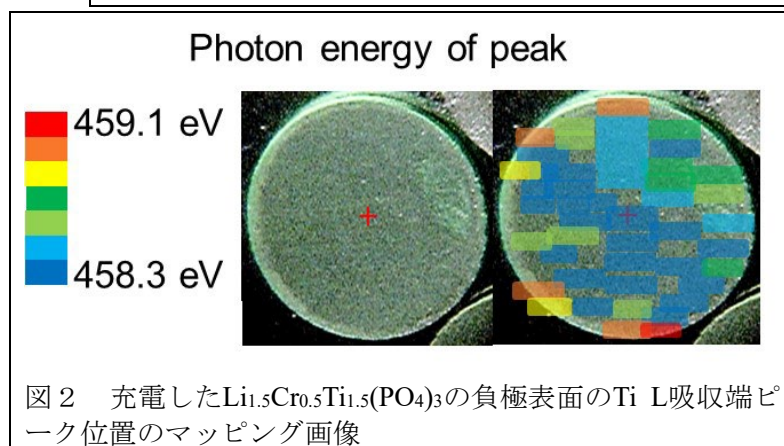


図2 充電した $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の負極表面のTi L吸収端ピーク位置のマッピング画像

5. 今後の課題

図2で示した通り、XAFSを用いて表面の酸化状態をマッピングできることが分かった。今後、正極側のXAFSによるマッピング及びXPSを用いたマッピングにより、Ti及びCrの酸化状態を確認する。

6. 参考文献

1. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Yuto Yoshioka, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Based on $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ for High Rate Capability and Low Temperature Operation", 2018, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 3178-3181.

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)

1. Akira Nishio, Nobuaki Shirai, Hironari Minami, Hiroaki Izumi, Atsushi Inoishi, Shigeto Okada, "Effect of Na_3BO_3 Addition into $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Single-Phase All-Solid-State Batteries", *Electrochemistry*, **89**, 2021, 244-249.

2. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Silver Battery using $\text{Ag}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as anode, cathode, and electrolyte", *Chemistry Select*, 2018, **3**, 9965-9968.

3. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Yuto Yoshioka, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Based on $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ for High Rate Capability and Low Temperature Operation", 2018, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 3178-3181.

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)

$\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、電子収量法、マッピング

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2022年 4月)