

18a-F5-3

Li₄Ti₅O₁₂ / LiPF₆ 電解液界面における Li イオン移動現象の**STEM-EELS 観察****STEM-EELS observation of the Li-ion transfer at Li₄Ti₅O₁₂ / LiPF₆ electrolyte interface.****産総研、ユビキタス****AIST UBIQ., °Mitsunori Kitta, Tomoki Akita, Masanori Kohyama****E-mail: m-kitta@aist.go.jp**

【はじめに】チタン酸リチウム Li₄Ti₅O₁₂ は高速充放電が可能な高性能リチウムイオン電池の負極材料として注目されており、その充放電反応は結晶内での Li イオン移動に対して格子体積の変化が殆ど起こらないという無歪機構^[1, 2]で説明されている。一方、Li₄Ti₅O₁₂ / 電解液界面も、Li イオン移動の現場であり、それゆえ固液界面現象の実態解明はきわめて重要である。

本研究では、電解液と Li₄Ti₅O₁₂ 界面で起こりうる Li イオン移動の実態を、STEM-EELS 法によって明らかにしたので報告する。

【実験】電子顕微鏡観察に適した Li₄Ti₅O₁₂(110) 基板を作成し、室温下で電解液 (1M LiPF₆ / PC) 中に 2 週間浸漬させた。浸漬後の試料を純溶媒 (PC) で十分に洗浄し、STEM-EELS (TITAN³™ G2, FEI with Quantum, GATAN) 法による状態解析を行った。

【結果と考察】作製直後の基板と電解液浸漬後の基板の TEM 像をそれぞれ図 1 (a) (b) に示した。電解液浸漬後の基板のエッジ付近のコントラストは作製直後の基板のものに対して著しく変化していることが理解できる。図 2 には図 1 (b) と同一箇所から取得した STEM-EELS スペクトラムイメージから再構成したスペクトル強度のマッピング像を示した。(a) Li-K 端および (b) O-K 端のスペクトル強度は、図 1 (b) で見られたコントラスト変化と対応した位置で顕著に低くなっており、従って基板のエッジ付近では各元素の濃度が減少していることが理解できる。このことは電解液との界面において、Li₄Ti₅O₁₂ 結晶の表層から電解液側へ Li および O の各元素が移動したことを意味している。本発表では、結晶構造と元素定量解析の結果、および充放電特性との関係についてより詳細に述べる。

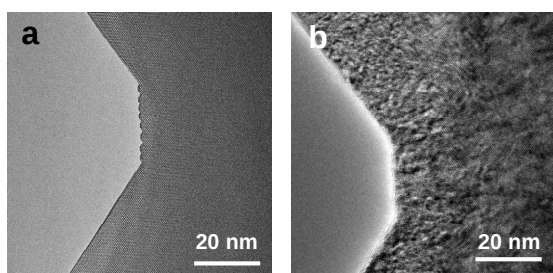


図 1 (a) 作製直後の Li₄Ti₅O₁₂(110) 基板と (b) 電解液浸漬後の基板の高分解能 TEM 像。エッジ部分のコントラスト変化は結晶構造の変質を意味している。

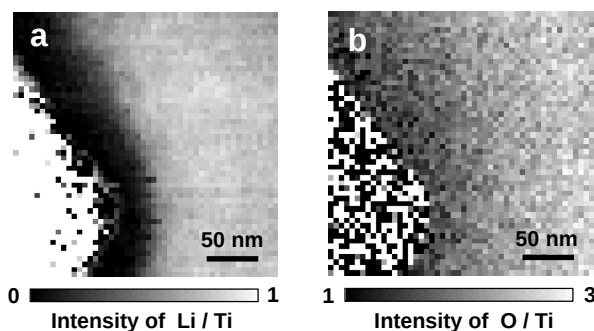


図 2 (a) Li-K 端および (b) O-K 端スペクトル強度の EELS マッピングイメージ。各々のスペクトル強度はいずれも Ti-L スペクトルの強度で規格化して表示している。

【参考文献】

- [1] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142, **1995**, 1431-1435.
- [2] K. Ariyoshi, R. Yamato, T. Ohzuku, *Electrochim. Acta* 51, **2005**, 1125-1129.