

Na を吸蔵-放出した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の高分解能電子顕微鏡観察 Structural study of the Na-included $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by HR-TEM

○橋田 晃宜、香山 正憲、秋田 知樹 (産総研)

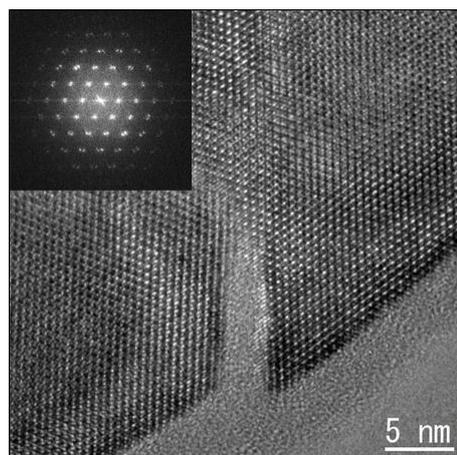
○Mitsunori Kitta, Masanori Kohyama, Tomoki Akita (AIST)

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【緒言】 ポストリチウムイオン電池として Na-ion 電池が注目されている。スピネル型チタン酸リチウム (LTO; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) はその負極材料として注目されており、Na-ion 電池の安全性や信頼性を向上させる上で魅力的な物質である。我々はこれまでに Na-ion 電池動作に伴う LTO 粒子の構造変化について調査し、初回 Na 吸蔵-放出サイクルを経ることで、格子体積の大きい Na 含有 LTO 相 (Na-LTO 相) が LTO 粒子内部で部分的に生成する事を明らかにしてきた^[1]。一方、LTO 相と Na-LTO 相が結晶学的にどのように共存しているかはいまだ明らかではない。そこで本件では、LTO 結晶内部に Na-LTO 相がどのように存在するのかを明らかにするべく、LTO 単結晶試料を用いた高分解能電子顕微鏡観察を行ったので報告する。

【実験】 LTO(110) 単結晶試料は $\text{TiO}_2(001)$ 単結晶基板から Li-VIG 法によって作製した^[2]。作製した基板試料を高真空条件下 ($\sim 10^{-4}$ Pa) 若しくは乾燥雰囲気下 (露点 -80°C 以下) で金属 Na と接触させることで Na を吸蔵させた。観察は高分解能電子顕微鏡 (JEM-3000F, JEOL) にて行った。

【結果】図には Na 吸蔵させた LTO (110) 単結晶試料の高分解能 TEM 観察像を示した。観察された格子縞の間隔は{111} 方向におよそ 0.48 nm であり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶の格子間隔とほぼ一致する事から、試料の結晶構造は Na 吸蔵の前後でほとんど変化していない事が理解できる。一方、図中でも確認できる通り、結晶にはところどころ割れや欠陥が観察できた。これらは Na 吸蔵に伴う体積膨張や格子ひずみが原因であると推測でき、従って本像は吸蔵初期の状態のものであると考えられる。さらに Na を吸蔵させた試料の結晶構造に関しては本発表で報告する。



[1] Kitta, M. et. al., Electrochimica A. 148 (2014) 175-179.

[2] Kitta, M. et. al., Surf. Interface Anal. 46 (2014) 1245-1248.