

硬 X 線光電子分光法によるリチウム電池電極表面状態の解析
Surface characterization of lithium battery electrodes
by hard X-ray photoemission spectroscopy

菅野 了次, 平山 雅章, KyungSu Kim, 鈴木 耕太, 田港 聡, 粉生 守
Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, KyungSu Kim, Kouta Suzuki, Sou Taminato, Mamoru Komo

東京工業大学
Tokyo Tech

リチウム電池の性能に大きく影響する電極/電解液界面反応機構を解明するために、電池反応前後における電極表面から内部に渡る電子状態を調べた。パルスレーザー堆積法で作製したエピタキシャル Li_2RuO_3 (LRO)薄膜上に固体電解質 Li_3PO_4 による表面修飾を施した電極を作製した。ビームライン BL46XU においてアンジュレータ光源を用いた硬 X 線による角度分解光電子分光測定を行った。試料表面に対する光電子の脱出角を変えることで、表面及び内部の光電子を検出した。その結果、表面修飾は電極の電子状態に影響を及ぼすことを明らかにした。

キーワード： 二次電池, HAXPES, 界面構造, エピタキシャル薄膜

背景と研究目的：

電気自動車の実用化やエネルギー需要の増大に伴い、リチウム電池の特性改善が求められている。電気化学反応の開始点である電極/電解液界面が電池特性を左右すると考えられてきたが、その機構は複雑で未だ不明である。申請者らは、ナノオーダーで平滑で単一配向したエピタキシャル薄膜電極/電解質モデル界面に、放射光 X 線を用いた表面回折、反射率、XAFS、XPS の手法を適用することで、界面での構造変化を検出し、界面反応を解析してきた[1-7]。その成果として、電池反応初期過程に電極最表面で結晶構造が再構成すること、再構成構造により電極反応の安定性・速度が決定される可能性を見出した。 Li_2MnO_3 と類似した層状構造を有する Li_2RuO_3 電極表面について、 Li_3PO_4 (LPO)を修飾することで構造を制御すると、充放電反応の可逆特性が向上する。界面制御による材料開発に展開するためには、より詳細に界面構造と電池特性の相関を明らかにする必要がある。本課題では、角度分解光電子分光測定により、充放電反応前後の Li_2RuO_3 電極について、Ru の電子状態を深さ分解することを試みた。また、 Li_3PO_4 を修飾した Li_2RuO_3 電極について、Ru の表面電子状態への表面修飾の影響を検討した。

実験：

Al_2O_3 (0001)単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で Li_2RuO_3 を蒸着させ、(002)配向したエピタキシャル Li_2RuO_3 薄膜電極を作製した。作製した Li_2RuO_3 薄膜の膜厚はおよそ 40 nm であることを確認した。同様の方法で Li_3PO_4 を表面修飾した電極を作製した。作製した薄膜を正極、Li を負極とし、電解液に 1M-LiPF₆、または 1M-LiClO₄ を含む EC-DEC(3:7)を用いて電池を構成した。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を 10 サイクル行ったものを分解洗浄して電気化学反応後の試料とした。BL46XU において Ru 3p, 3d の HAXPES 測定を行い、薄膜表面と分光器のなす角度(TOA)を変化させることで、表面および内部の光電子を検出した。入射 X 線を 8 keV, TOA=8°, 30°, 80°として、電極最表面(8°)から内部(80°)に渡り測定を行った。Au 4f_{7/2} の結合エネルギーを 84 eV として校正を行い、光電子エネルギーを結合エネルギーに変換した。

結果および考察：

図 1(a)に製膜後、および充放電反応後における Li_2RuO_3 電極、 Li_3PO_4 修飾膜の Ru 3p_{3/2} スペクトルを示す。製膜後について、電極表面では Li_2RuO_3 電極において低エネルギー側の相対強度が増大し、内部とは異なる電子状態をとることが明らかになった。一方、修飾膜では相対強度の増大は確認されなかった。 Li_3PO_4 を修飾することで、電極表面の電子状態が変化することが明らかにな

った。電極表面への P の固溶や、結合状態の異なる酸素が Ru-O, Ru-Ru の結合に影響を与えることが考えられる。充放電反応後、修飾膜における低エネルギー側の相対強度が増大した。これは特に、電極表面において顕著であった。同様の変化は Ru 3d_{5/2}, 3d_{3/2} スペクトルにおいても確認された。図 1(b)に製膜後、および充放電反応後における Li₂RuO₃ 電極, Li₃PO₄ 修飾膜の Ru 3d_{3/2}, C 1s スペクトルを示す。充放電反応後の修飾膜において、低エネルギー側の相対強度が Ru 3p_{3/2} スペクトルと比べて大きく増大した。表面修飾による表面構造の安定化が内部の電子状態にも変化をもたらすことで、電極反応の可逆特性が向上する可能性が示唆された。

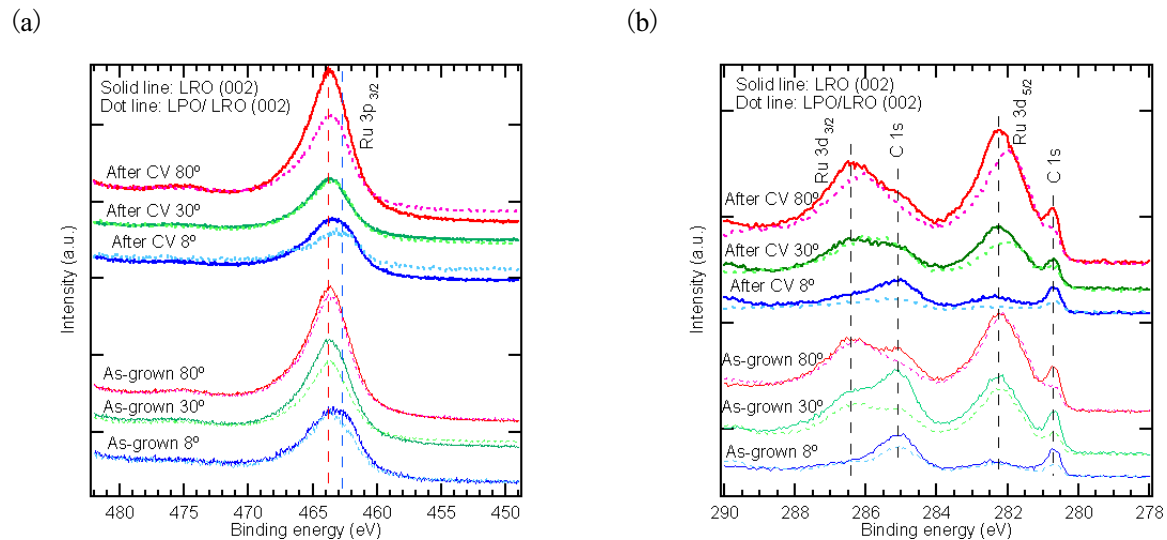


図 1 製膜後、および充放電反応後における Li₂RuO₃ 電極, Li₃PO₄ 修飾膜の Ru 3p_{3/2} (a), と Ru 3d_{3/2}, 3d_{5/2} および C 1s スペクトル(b).

今後の課題：

TOA を変化させることで、電極最表面と内部の電子状態を検出することは可能になったが、TOA による光電子の正確な脱出深さや、表面修飾を行った場合に变化する検出深度が明らかになっていない。今後、薄膜合成条件の最適化を行い表面粗さの影響を排除し、また表面修飾膜の膜厚を変化させ、より多くの TOA での測定を行うことで深さ分解能と脱出深さを明らかにする必要がある。また内核軌道だけでなく、価電子帯の測定を行うことでより詳細な電子状態を明らかにして、反応機構との相関を解明し、電池反応を高出力、高い安定性で進行させることのできる界面構造の設計指針を提案する。

参考文献：

- [1] M. Hirayama, N. Sonoyama, T. Abe, M. Minoura, M. Ito, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, T. Terashima, M. Takano, K. Tamura, and J. Mizuki, *J. power sources*, 168, 493 (2007).
- [2] M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura, and J. Mizuki, *Electrochim. Acta*, 53, 871 (2007).
- [3] M. Hirayama, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *J. electrochem. Soc.*, 154, 11, A1065 (2007).
- [4] K. Sakamoto, H. Konishi, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Power Sources*, 174, 678 (2007).
- [5] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Chem. Mater.*, 21, 2632 (2009).
- [6] K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupre, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 3815 (2010).
- [7] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15268 (2010).