

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 Analysis of the surface electronic structure of electrodes for lithium batteries by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

菅野 了次^a, 平山 雅章^a, 鈴木 耕太^a, 田港 聡^a, Kim KyungSu^a, 南嶋 宏映^a, 孫珍永^b
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Kota Suzuki^a, Sou Taminato^a, KyungSu Kim^a,
Hiroaki Minamishima^a, Jin-Young Son^b

^a東京工業大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Tech, ^bJASRI

リチウム電池の性能向上を実現するために、電池特性に深く関与する充電状態での正極材料表面の電子状態を調べた。エピタキシャル LiMn_2O_4 薄膜電極を作製し、BL46XU で充電状態(4.5 V)に保持した電極に対して硬 X 線光電子分光測定を行い、反応による変化を検討した。光電子分光器の薄膜に対する角度を変化させて、電極最表面と内部を分離して検出した。また固体電解質による表面修飾の効果を調べるため、 LiMn_2O_4 薄膜の上に Li_3PO_4 を約 2 nm 堆積させた電極に対しても同様の測定を行った。電極全体で充電による、4 価の Mn 成分の増大が観測された。また、 LiMn_2O_4 電極表面においてイオン結合性の Mn 成分が内部に比べて増大し、Mn の溶出が示唆された。 Li_3PO_4 を堆積させた電極においても同様の結果が得られ、高電位に長時間保持することで表面修飾を行った場合にも、Mn の溶出が進行したと考えられる。

キーワード： リチウム電池, 硬 X 線光電子分光法(HAXPES), 界面構造, エピタキシャル薄膜

背景と研究目的：

リチウム電池の出力特性、寿命および安全性の向上を実現の鍵は、電気化学界面における電極反応機構の解明である。我々はエピタキシャル薄膜で構築したモデル界面で反応を単純化し、放射光 X 線表面解析により界面構造変化を直接観測することで反応解析を進めてきた[1-3]。その結果、表面反射率・表面回折測定 (BL14B1 で実施) から、電池反応中、電極表面は電極内部とは全く異なり、原子配列の大きな変化や相転移が起きていること、表面構造で電極安定性が変化することを明らかにした。詳細な機構解析のためには、電池電極表面の価数変化、結合状態を調べる必要がある。非破壊で深さ分解可能な手法として HAXPES 法に着目し、2010B, 2011A1 期において LiMn_2O_4 モデル電極について表面が内部とは異なる電子状態を有し、電池反応中に Mn が溶出すること、表面に Li_3PO_4 を修飾することで溶出を抑制し、電極安定性が向上することを明らかにした。 Li_3PO_4 修飾効果発現のメカニズム明らかにし、さらに実用電池に求められる充電時の安定性に与える影響を調べるために、充電状態 4.5 V に保持した LiMn_2O_4 , $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ について HAXPES 測定で電極表面の電子構造を解析した。

実験：

0.5%Nb:SrTiO₃ (111)単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で集電体として SrRuO₃, さらにその上に LiMn_2O_4 を蒸着させたモデル薄膜電極を作製した。同様の方法で、室温で Li_3PO_4 を表面修飾したモデル電極を作製した。薄膜の配向と膜厚、表面粗さは X 線回折法と X 線反射率法で評価した。作製した薄膜を正極、Li を負極とし、電解液に 1M-LiPF₆ 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 3.0-4.5 V の範囲で 2 サイクル行った後に、電位を 4.5 V まで走査し、約 5 時間電位保持した電池を分解洗浄して充電状態の試料とした。また、同様に 10 サイクル CV 測定を行い 3.0 V で保持した後、分解洗浄したサンプルを CV 後のサンプルとした(2010B)。BL46XU において Mn 2p_{3/2} 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、最表面(界面)および内部の光電子を検出した。入射 X 線を 7940 eV, 電極内部は TOA=80°, 表面は TOA=8° (修飾膜の場合は TOA=30°) として測定を行った。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。スペクトルの解析には解析ソフト CasaXPS を用い、バックグラウンドは直線法で補正した。

結果および考察：

モデル電極は基板法線方向に 111 配向したエピタキシャル薄膜であり、膜厚は約 30 nm であった。Li₃PO₄ は厚さ約 3 nm であり、室温で製膜したため非晶質であると考えられる。CV 測定では修飾の有無によらず酸化還元ピークが観測されたことから、次に示すリチウム脱挿入反応の進行を確認した； $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$ 。図 1 に製膜状態(Dry)，電気化学反応後(CV)，4.5 V 保持での電極表面の Mn 2p_{3/2} スペクトル解析結果を示す。得られたスペクトルに対して 4 本のピーク (Mn⁴⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, イオン結合性 Mn) を仮定して解析を行うことで、良好なフィッティング結果が得られた。LiMn₂O₄ 電極では電気化学反応後にイオン結合性 Mn のピーク強度が製膜状態から増大した。イオン結合性 Mn は電解液の分解によって生成した表面被膜中に存在する MnF₂ と考えられ、充放電サイクル中において Mn の電極表面からの溶出が進行することが確認された。一方で、Li₃PO₄ 修飾電極ではスペクトルの変化はほとんど観測されなかった。Li₃PO₄ を電極表面に堆積させることで、サイクル中の電極表面構造が安定化し、Mn 溶出の進行が抑制されたと考えられる。4.5 V 保持の状態では、Li₃PO₄ 修飾の有無によらず Mn⁴⁺ のピーク強度の増大が観測された。充電によって構造内のリチウムが脱離することで、Mn の価数が LiMn₂O₄ の 3.5 価の状態から 4 価に近づいたためであると考えられる。また、Li₃PO₄ 修飾の有無による、Mn⁴⁺ と Mn³⁺ 相対強度比に差は見られず、どちらの電極においても同程度にリチウム脱離が進行したと考えられる。また、イオン結合性 Mn ピークに着目すると、LiMn₂O₄ 電極、Li₃PO₄ 修飾電極ともに製膜状態と比較してピーク強度の増大が観測された。このことから、両方の電極で Mn の溶出が示唆された。Li₃PO₄ 修飾によって、充放電サイクル中の Mn の溶出は抑制されるが、長時間充電状態を保持した場合には、Mn の溶出が進行することが示唆された。表面修飾による電極の安定性は、サイクル時と高電位時では大きく異なることが明らかになり、実用電池に求められる界面設計の指針として有用な知見が得られた。

今後の課題：

HAXPES を用いて、充電状態に保持した LiMn₂O₄ および、表面修飾を行った LiMn₂O₄ の Mn 2p_{3/2} スペクトル測定を行い、表面修飾による電極の安定化が充放電サイクル中と、充電保持状態で異なることが明らかになった。充電状態での電極安定性は、電池寿命や安全性に深く関わっている。今後、Li₃PO₄ 修飾による電極安定化のメカニズムの詳細を明らかにする必要がある。また Mn だけでなく酸素やリンの電子状態、および価電子帯の測定・解析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する必要がある。

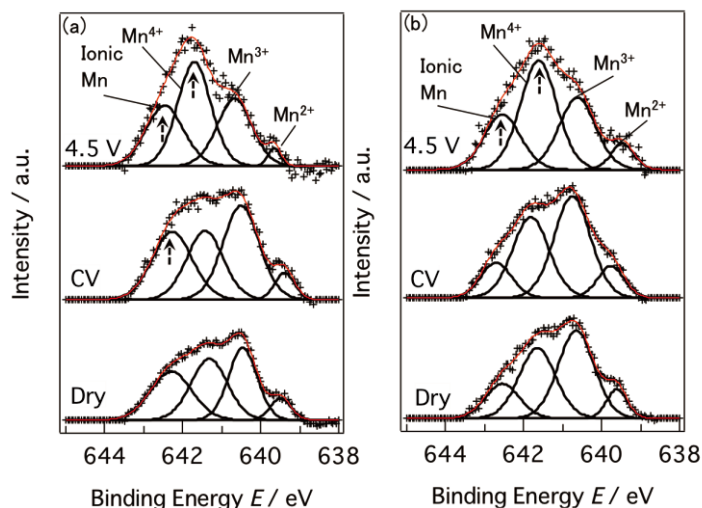


図 1. 各測定条件における Mn 2p_{3/2} スペクトルの解析結果；
(a) LiMn₂O₄, (b) Li₃PO₄/ LiMn₂O₄

参考文献：

- [1] 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).
- [2] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- [3] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).