

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^a, 平山 雅章^a, 鈴木 耕太^a, 田港 聡^a, Zheng Yueming^a, Jaemin Lim^a,
崔 藝涛^b, 陰地 宏^c, Jin-Young Son^{c †}
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Kota Suzuki^a, Sou Taminato^a, Zheng Yueming^a, Jaemin Lim^a,
Yitao Cui^b, Hiroshi Oji^c, Jin-Young Son^{c †}

^a東京工業大学, ^b東京大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Tech, ^bUniv. Tokyo, ^cJASRI

優れた安全性を有する全固体リチウム電池実現の鍵は、固体固体界面における反応機構の理解と制御である。正極材料 LiCoO_2 のエピタキシャル薄膜上に、厚さ 30 nm の固体電解質 Li_3PO_4 薄膜を堆積させたモデル固体固体界面を作製し、界面における電子構造を硬 X 線光電子分光法で解析した。 Li_3PO_4 薄膜を堆積させた場合にも、Co の内殻ピークの観測が可能であった。入射 X 線エネルギーを 14 keV とすることで、30 nm 程度の深い領域の埋もれた界面が、非破壊で観測可能となった。固体電解質を堆積させることで、固体固体界面において Co が一部還元されることを見出した。14 keV の X 線を利用した電子状態解析法が全固体電池における固体固体界面の解析に有用であることを確認した。

キーワード： 全固体電池, HAXPES, LiCoO_2 , 界面構造

背景と研究目的：

究極の安全性を有する全固体リチウム電池の実現が強く望まれている。課題は電極と電解質との固体固体界面における抵抗を低下し、液系リチウム電池の性能に匹敵する出力特性を達成することである。これまで液系電池系において、エピタキシャル薄膜で構築したモデル界面と放射光 X 線表面解析で界面構造変化と電池特性の相関を調べ、界面の設計指針を提案してきた[1-5]。固体固体界面においても、界面構造の実測に基づく反応解析、材料開発を可能にする必要がある。

本申請では、硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定の手法を全固体電池の固体固体界面を観測に展開することを目的とした。これまで利用してきた X 線エネルギー 8 keV では固体電解質を通して、電極からの光電子を検出することが困難であるため、より高い X 線エネルギーとして 14 keV を選択した。これより、30 nm 程度の固体電解質が堆積した正極材料について、電子構造情報が取得できると見積もられる。固体電解質 Li_3PO_4 (30 nm)/正極材料 LiCoO_2 のモデル固固界面について、HAXPES 測定を実施し、界面における電子構造の検出可能性を調べた。

実験：

パルスレーザー堆積法で Nb:SrTiO₃(100)単結晶基板上に LiCoO_2 エピタキシャル薄膜を合成した。 LiCoO_2 薄膜上に Li_3PO_4 を室温で RF スパッタリングにより堆積させ、モデル固固界面を構築した。薄膜 X 線回折法により結晶構造解析を行い、 LiCoO_2 薄膜は基板法線方向に 104 配向したエピタキシャル薄膜であり、 Li_3PO_4 は非晶質であることを確認した。X 線反射率解析により膜厚を評価し、 LiCoO_2 、 Li_3PO_4 はそれぞれ 35 nm、30 nmであることを確認した。HAXPES 測定は、ビームライン BL46XU でアンジュレータ光源とした硬 X 線(14 keV)を用いて行った。測定中、測定チャンバーは 5×10^{-7} Pa 以下の高真空を維持した。試料表面の大気との副反応、汚染を防ぐため、全ての試料はグローブバックを用いて、Ar 雰囲気を維持しながら HAXPES 測定チャンバーに導入した。薄膜試料表面に対する光電子の脱出角(TOA)は 80°を選択し、検出可能深さが最大となるようにした。Co $2p_{3/2}$ スペクトルのピークトップの結合エネルギーを 780 eV と定義し、運動エネルギーを結合エネルギーに変換した[6]。

† 現所属：(独)日本原子力研究開発機構

結果および考察：

図 1(a)に得られた Co 2p_{3/2} スペクトルの解析結果を示す. LiCoO₂ は薄膜電極内の 3 価の Co に帰属されるピークが観測された[6]. Li₃PO₄/LiCoO₂ においても, 分光器で検出される光電子強度は 7 分の 1 以下まで低下したが, 3 価の Co に帰属されるピークを検出した. このことは, 厚さ 30 nm の固体電解質 Li₃PO₄ 膜の下に存在する LiCoO₂ の電子状態の検出が可能であることを示している. X 線エネルギーを 14 keV とすることで, 全固体電池の固固界面の電子構造解析が可能である. Li₃PO₄/LiCoO₂ において, 低結合エネルギー側にショルダーピークが存在した. 電極内の一部の Co が還元されたと考えられる. この結果は, Li₃PO₄ と LiCoO₂ からなる固固界面において, 界面の形成時に不純物相が形成することを示しており, 全固体電池動作においてイオン拡散の抵抗成分となる可能性がある.

図 1(b)に O 1s スペクトルの解析結果を示す. Li₃PO₄ の有無によらず, LiCoO₂ 内の酸素に帰属されるピークが 529 eV 付近に観測された[7]. Li₃PO₄/LiCoO₂ では固体電解質 Li₃PO₄ 内の酸素に帰属されるピークが 532 eV 付近に観測された[7]. Li₃PO₄/LiCoO₂ の場合, Co 2p_{3/2} ピークと同様に, 表面に固体電解質 Li₃PO₄ が存在するため, LiCoO₂ 由来のピークの相対強度が大幅に低下した. LiCoO₂ 由来のピークの結合エネルギーに着目すると, Li₃PO₄ が存在する場合に, 僅かに低結合エネルギー側にシフトすることが分かる. この変化は, Li₃PO₄/LiCoO₂ の Co 2p_{3/2} スペクトルで観測された, 低結合エネルギー成分に対応すると考えられ, 酸素-Co 結合に関与する電子の結合エネルギーが, 部分的な Co の還元により低下したことが予想される.

14 keV の X 線を用いることで, 厚さ 30 nm の固体電解質の下に存在する電極材料の電子状態解析が可能であることを示した. 全固体電池の固固界面の解析が可能であることを意味している. 今後, 反応前後における詳細な電子状態解析を推し進めることで, 固固界面の解析と理想的な界面設計指針の取得が可能となる.

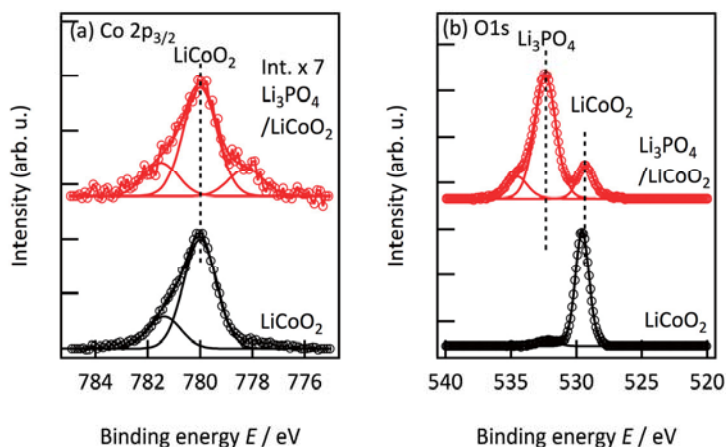


図 1. HAXPES core level spectra with fitting curves for (a) Co 2p_{3/2} and (b) O 1s for LiCoO₂ and Li₃PO₄/LiCoO₂ model electrodes.

参考文献：

- [1] M. Hirayama et al., *J. power sources*, **168**, 493 (2007).
- [2] K. Sakamoto et al., *J. Power Sources*, **174**, 678 (2007).
- [3] K. Sakamoto et al., *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- [4] K. Sakamoto et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3815 (2010).
- [5] M. Hirayama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).
- [6] L. Daheron et al., *Chem. Mater.*, **20**, 583 (2008).
- [7] A. T. Appapillai et al., *Chem. Mater.*, **19**, 5748 (2007).