

理想電極界面を用いたリチウム電池充放電反応場における 電極表面局所構造解析

Local Structure Analysis of the Electrode Surface for Lithium Battery Electrodes using epitaxial thin-films

菅野 了次^a, 平山 雅章^a, 田港 聡^a, 鈴木 耕太^a, KyungSu Kim^a, 粉生 守^a, 田村 和久^b,
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Sou Taminato^a, Kouta Suzuki^a, KyungSu Kim^a, Mamoru Komo^a,
Kazuhisa Tamura^b

^a東京工業大学, ^b日本原子力研究開発機構

^aTokyo Tech, ^bJAEA

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、電池反応中における電極表面の電子構造、局所構造を調べた。表面が十分に平滑で X 線の全反射が可能であるエピタキシャル Li_2RuO_3 薄膜を電極とし、ビームライン BL14B2 において全反射、斜入射 XAFS 測定を行った。入射角を臨界角前後で変化させることで侵入深さを制御し、深さ方向への変化を測定した。その結果、電極最表面は内部と異なる電子状態を有することを明らかにした。

キーワード： 二次電池, XAFS, 界面構造, エピタキシャル薄膜

背景と研究目的：

ハイブリッド自動車や電気自動車の普及の鍵としてリチウム電池のエネルギー貯蔵デバイスとした高容量、高出力化が求められている。電池特性はこれまでセル構成の最適化や電極バルク構造に基づいた材料探索により改善されてきた。近年、様々な反応が混在する電極/電解質界面が特性に大きく影響すると考えられているが、反応の複雑さが機構理解を妨げている。申請者らは、電極界面反応を解明し、その機構に基づいた電極材料の設計が次世代リチウム電池実現のブレークスルーとなると考え、ナノオーダーで平滑なエピタキシャル薄膜を電極に用い、電気化学的な反応場が分離された理想的な電極/電解質界面を構築し、反応を単純化することによる機構解明を世界で初めて提案し、基礎研究を進めてきた[1-6]。これまでに BL14B2 では電極表面の価数、局所構造を全反射 XAFS 測定から、電池反応前後の薄膜電極の表面状態の違いについて検討し、電池反応中に表面がバルクとは異なる状態であることを明らかにした。本課題では *in situ* 全反射・斜入射 XAFS 測定により、電池表面の電子状態変化をその場解析した。

実験：

0.5%Nb:SrTiO₃ (STO) (110) 単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で蒸着した Li_2RuO_3 エピタキシャル薄膜を電極として、対極に Li, 電解液を 1M-LiClO₄ EC/DEC (3:7) とした X 線透過電気化学セルで製膜後 (Dry), 電池作製時 (OCV), 充放電中の各電位において XAFS 測定した。ビームライン BL14B2 において 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法で Ru K-edge について測定した。アライメントにより X 線の全反射角 θ_c を割り出し、全反射測定は θ_c よりもわずかに小さな X 線入射角で、斜入射測定は θ_c+4° で行うことで、電極内部 (バルク) と最表面の Ru 原子の電子状態の違いの検出を試みた。

結果および考察：

図 1 に初期充放電中における Li_2RuO_3 薄膜の Ru K-edge 斜入射 XANES スペクトルを示す。電極内部では、充放電反応に対応した吸収端位置のシフトを観測し、反応中のリチウムイオンの脱挿入に伴う可逆的な Ru の価数変化を確認した。図 2 に初期充放電反応中における Li_2RuO_3 薄膜の Ru K-edge 全反射 XANES スペクトルを示す。電極表面では、内部とは異なり吸収端はほぼ変化しなかった。以降のサイクルでは吸収端の可逆的なシフトが観測された。このことから、電極表面は内部とは異なり、特異的な変化を示すことが明らかになった。図 3 には充放電反応の進行に対

する吸収端位置 E_0 の変化を示す。 E_0 の値は吸収端の midpoint とした。 電極表面における吸収端は内部と比較して低エネルギー側に存在し、表面領域に存在する Ru は内部と比べて低価数状態で存在することが示唆された。 また、電極内部、表面の双方において、製膜後から電池作製により吸収端位置が低エネルギー側にシフトし、Ru 価数の低下が確認された。 この変化は特に、電極表面において顕著に現れた。 このことから、反応中だけでなく電解液との接触により Ru 電子状態が変化することを見出した。

今後の課題：

全反射入射角が小さいことと試料サイズが小さいことから、エネルギースキャン時のビームゆらぎが影響し、EXAFS 領域では良好なデータが得られなかったことが今後の課題となる。 電池反応過程における表面近傍の構造変化を追跡し、電極界面構造と電池反応との相関を明らかにすることで、高容量、高出力に必要な電極構造の設計指針を得ることが期待出来る。

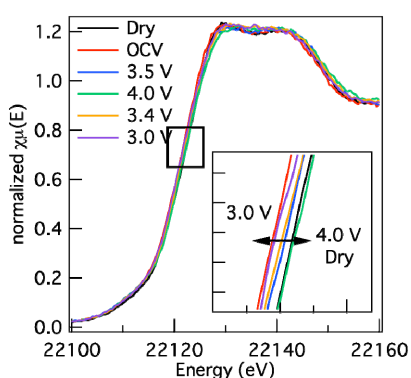


図 1. 充放電中における Li_2RuO_3 (110) 膜のバルクの Ru K-edge XANES スペクトル

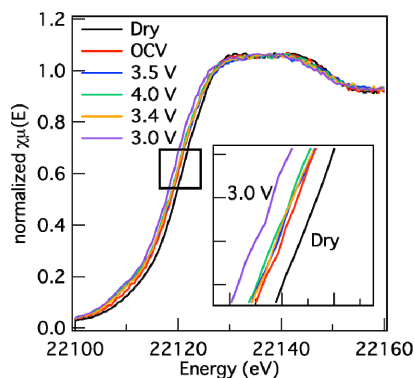


図 2. 充放電中における Li_2RuO_3 (110) 膜の表面の Ru K-edge XANES スペクトル

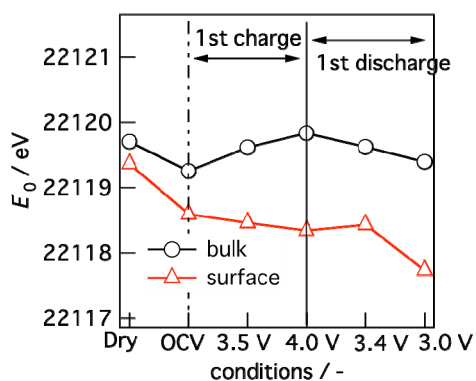


図 3. 充放電前後に対する Li_2RuO_3 (110) 膜の表面・バルクの Ru K-edge XANES スペクトル

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).