

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, KyungSu Kim^a, 田港 聡^a, 粉生 守^a, 田村 和久^b
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, KyungSu Kim^a, Sou Taminato^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、電池反応前後における電極表面の電子構造、局所構造を調べた。パルスレーザー堆積法で作製したエピタキシャル LiMn_2O_4 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 BL14B2 において二次元検出器 PIRATUS を用い、斜入射蛍光法により XAFS 測定を行った。試料表面からの蛍光 X 線強度の出射角依存性を測定することにより、表面と内部を分けて検出した。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, XAFS, 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。スピネル型 LiMn_2O_4 電極表面について、 Li_3PO_4 を修飾することで構造を制御すると、充放電反応時における電極安定性が向上する。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、 Li_3PO_4 による表面修飾前後、充放電反応前後の LiMn_2O_4 電極について、二次元検出器 PIRATUS を用いた深さ分解 XAFS 測定を行い、表面 Mn の電子状態への表面修飾の影響を検討した。

実験：

$\text{SrTiO}_3(111)$ 単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で蒸着した $\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$ エピタキシャル薄膜を電極とし、固体電解質 Li_3PO_4 を室温で蒸着することで表面修飾を施した。作製した LiMn_2O_4 , Li_3PO_4 薄膜の膜厚は X 線反射率で 34 nm, 2 nm と確認した。固体電解質 Li_3PO_4 を室温で蒸着することで表面修飾を施した。充放電測定は、対極に Li, 電解液を 1M- LiPF_6 EC/DEC(3:7)とした電気化学セルで 10 サイクル行った。修飾の有無、充放電前後による Mn 原子の電子状態の違いを明らかにするために、BL14B2 において二次元検出器 PIRATUS を用いた斜入射蛍光法で Mn-K 端の XAFS 測定を行った。X 線入射角は 3° とした。低角度で出射した蛍光 X 線を PIRATUS で検出し、表面近傍における Mn の電子状態を評価した。

結果および考察：

図 1 に充放電前後におけるエピタキシャル $\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$ 膜, $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$ 膜の電極表面の Mn K-edge XANES スペクトルを示す。作製後(pristine)の $\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$ 膜, $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$ 膜の Mn K-edge XANES スペクトルは有意な違いが観測されなかった。 Li_3PO_4 蒸着により表面 Mn

の価数が増加しないことが分かった。LiMn₂O₄(111)膜では充電反応前後に有意なスペクトルの変化は観測されなかった。一方で、Li₃PO₄/LiMn₂O₄(111)膜では、充放電反応前後の XANES スペクトルにおいて、相対強度の増加が観測され、電子状態の変化が認められた。Li₃PO₄を修飾することで、電極表面における Mn の電子状態に影響を与えることが明らかになった。LiMn₂O₄ 電極表面では充放電初期に原子配列の再構成が起きるが[7]、Li₃PO₄修飾により異なる再構成構造が形成されていると考えられる。以上より、Li₃PO₄による表面修飾を施したエピタキシャル薄膜電極を用い、表面修飾によりリチウム電池電極表面電子状態が変化することを見出した。表面修飾による電極表面における構造制御が高機能電極開発の鍵となると期待される。

今後の課題：

今後、*in situ* その場測定を適用することで、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。そのためには EXAFS 領域を用いた配位環境などの局所構造に関する知見を得ることが必要となる。LiMn₂O₄ 薄膜電極の *In situ* その場測定を行うにあたり、第一遷移元素の吸収端を電解液中で測定するため X 線透過率(<20%)の問題で現実的な時間で十分な強度が得られないことが予想される。この問題に対し、*In situ* 測定に最適なエネルギー (材料系)、電気化学セルを選定することが今後の課題となる。

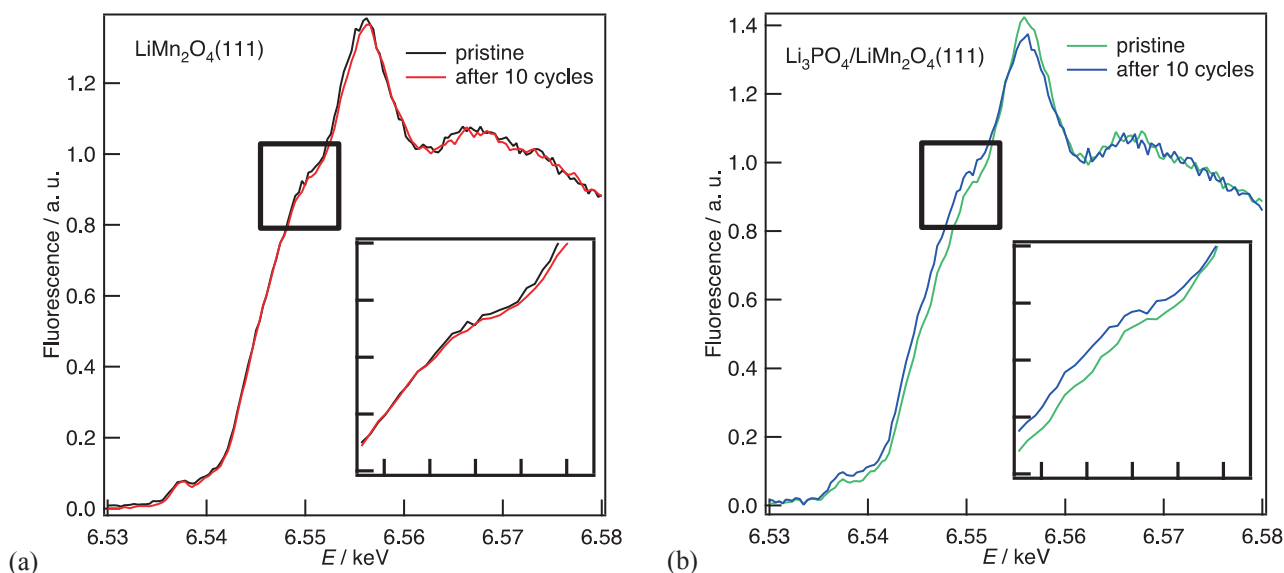


図 1. 充放電前後における Mn-K XANES スペクトル。
(a) LiMn₂O₄(111)膜表面, (b) Li₃PO₄/LiMn₂O₄(111)膜表面。

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, and R. Kanno, *Chem. Mater.*, 21, 2632 (2009).
- [6] K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupre, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki, and 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).