

## 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<sup>a</sup>, 平山 雅章<sup>a</sup>, Kim KyungSu<sup>a</sup>, Zheng Yueming<sup>a</sup>, Lim Jaemin<sup>a</sup>, Jin-Young Son<sup>b</sup>  
Ryoji Kanno<sup>a</sup>, Masaaki Hirayama<sup>a</sup>, KyungSu Kim<sup>a</sup>, Yueming Zheng<sup>a</sup>, Jaemin Lim<sup>a</sup>, Jin-Young Son<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokyo Tech, <sup>b</sup>JASRI

リチウム電池負極材料  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は表面 10 数 nm の領域で内部とは異なる電池特性を示すことが注目されている。保持条件の異なる  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  試料について、最表面から内部に渡る電子状態を角度分解光電子分光測定で調べた。大気中で保持した場合、表面 20 nm 領域で Ti 2p, O 1s の結合エネルギーが増大し、大気成分との化学反応が示唆された。電解液浸漬前後の試料では最表面の電子状態が変化した。界面での反応により表面領域の組成、構造が変化し、充放電特性に影響を及ぼす可能性が示された。

キーワード： 二次電池, HAXPES, 界面構造, エピタキシャル薄膜,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

### 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されること、再構成構造により電極反応の容量、安定性、速度が決定される可能性を見出した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極では、表面 10 nm の領域で理論容量(175 mAh/g)以上の Li が吸蔵されるが、充放電反応中に岩塩型構造へ相転移し、容量は急激に減少する。特性を改善するためには、界面現象を解明し、界面高容量相の形成機構を明らかにする必要がある。電池反応場での界面現象は、試料作製時、電解液浸漬時の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極の表面状態と関連する。本申請では、保管環境の異なる  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極について、角度分解光電子分光測定により、最表面から 20 nm 程度の領域における Ti と O の電子状態を調べ、界面構造と電気化学特性の相関を解明することを目的とした。

### 実験：

パルスレーザー堆積法で Nb:SrTiO<sub>3</sub>(111)単結晶基板上に、膜厚 24 nm の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)エピタキシャル膜を蒸着した。大気に晒した薄膜(air)と Ar 雰囲気グローブボックス内で保管した薄膜(GB)を試料とした。グローブボックス内で保管した薄膜については、1 M-LiPF<sub>6</sub> を含む ethylene carbonate(EC)-diethyl carbonate(DEC) (3:7)電解液に 40 分浸漬したのち dimethyl carbonate (DMC)で洗浄した試料(EL)を作製した。試料は専用のトランスファーベッセルを用いてグローブボックスから HAXPES 測定チャンバーに導入した。HAXPES 測定は、ビームライン BL46XU においてアンジュレータ光源からの硬 X 線(8 keV)を用いて行った。試料表面に対する光電子の脱出角(TOA)を変えることで、表面(TOA=15°)及び内部(TOA=80°)の光電子を検出した。Au 4f<sub>7/2</sub> 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 に異なる環境で保管した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  薄膜の Ti 2p, O 1s スペクトルを示す。グローブボックス内で保管した試料(GB)、電解液に浸漬した試料(EL)、空気に触れた試料(air)について HAXPES 測定を行った。図 1(a)から電極表面における Ti 2p の結合エネルギーは、GB は 459.40 eV, EL は 459.34 eV,

air は 459.49 eV となり、試料を大気や電解液と接触させることで、表面の電子状態がわずかに変化した。図 1(b)より、電極表面における O 1s の結合エネルギーについても Ti と同様の挙動を示した。図 1(c,d)から電極内部における Ti 2p, O 1s の結合エネルギーは、大気と触れることで増大した。一方で、電解液浸漬後は結合エネルギーの変化が観測されず、電極内は浸漬前と電子状態が変化しないことが分かった。Li 含有酸化物表面では大気中の H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> と反応し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> や LiOH が生成することが知られている。本測定により、大気との反応で電極表面から 20 nm にわたる領域で、電子状態が変化することを明らかにした。Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> では、スピネル構造の 16c 位置が関与する通常のインターカレーション反応では説明できない高容量のリチウム吸蔵が、表面のナノ領域で出現する。表面の電子状態は電池電極特性に大きく影響をおよぼすことから、この高容量を安定に出現させるには、電極作製プロセスで形成される表面構造および表面電子状態が電池充放電性能に与える影響を明らかにし、制御することが重要である。

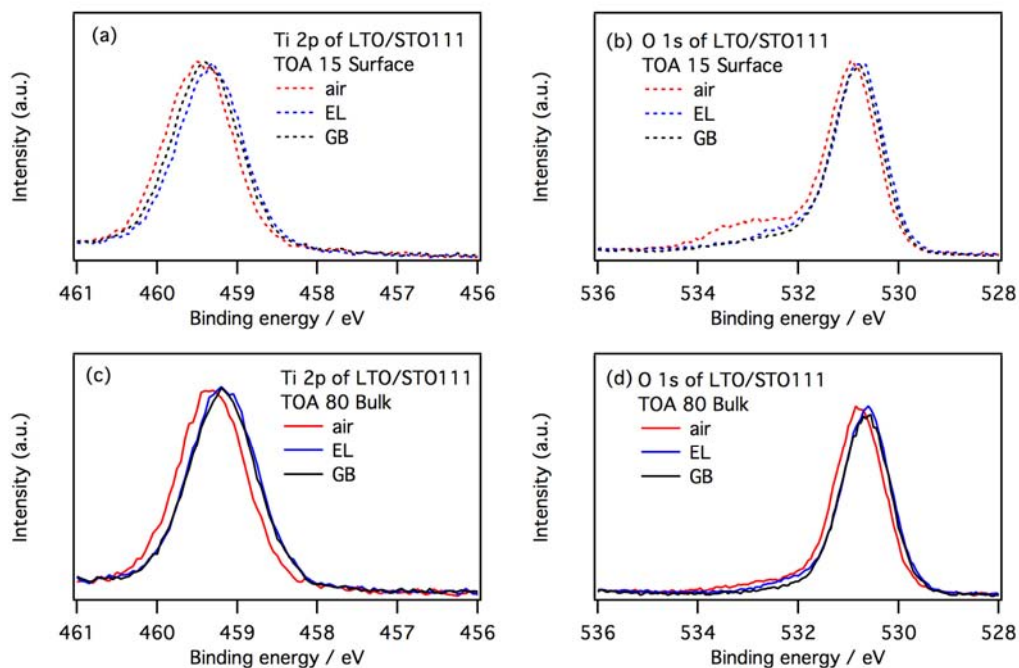


図 1. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(111)薄膜の Ti 2p, O 1s 光電子スペクトル. (a) Ti 2p TOA 15°, (b) O 1s TOA 15°, (c) Ti 2p TOA 80°, (d) O 1s TOA 80°. グローブボックス内で保管した試料(GB), 電解液浸漬後の試料(EL), 大気暴露後の試料(air)を表す。

#### 参考文献：

- [1] M. Hirayama, et al., *J. power sources*, **168**, 493 (2007).
- [2] M. Hirayama, et al., *Electrochim. Acta*, **53**, 871 (2007).
- [3] M. Hirayama, et al., *J. electrochem. Soc.*, **154**, 11, A1065 (2007).
- [4] K. Sakamoto, et al., *J. Power Sources*, **174**, 678 (2007).
- [5] K. Sakamoto, et al., *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- [6] K. Sakamoto, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3815 (2010).
- [7] M. Hirayama, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).