

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, Kim KyungSu^a, 田港 聡^a,
Zheng Yueming^a, 孫 珍永^b

Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Kota Suzuki^a, KyungSu Kim^a, Sou Taminato^a,
Yueming Zheng^a, Jin-Young Son^b

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

リチウム電池負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ について, 電池反応時の電子状態変化と表面皮膜形成過程を硬 X 線光電子分光で調べた. $\text{Ti } 2p_{3/2}$ スペクトルの変化から, リチウム脱挿入に伴う可逆的な酸化還元を確認した. 表面皮膜は充放電サイクル時に徐々に成長し, 10 サイクル後において表面皮膜の成分は主にフッ化物であることを明らかにした. 硬 X 線光電子分光は, 表面皮膜領域とより内側に存在する電極領域からの電子構造情報を同時に検出可能であり, 電池反応解析に有用な手法である.

キーワード: 二次電池, HAXPES, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 界面構造, 表面皮膜

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. 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[1-7].

スピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ から $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の組成範囲で可逆的に Li が脱挿入可能であり, 理論容量 170 mAh g^{-1} を有するリチウム電池負極材料である. 近年, 粒子サイズを数 10 nm 以下とした電極において, 1.0 V(vs. Li/Li^+)以下に新たな放電容量が出現し, 300 mAh g^{-1} 以上の可逆容量が得られることが報告された. 界面領域に高容量相が形成されると考えられるが, LTO 電極の 1.0 V 以下における界面現象に関する知見は少なく, 電極反応機構は明らかになっていない. 本研究では, 異なる充電深度で保持した LTO モデル電極について, 硬 X 線光電子分光(Hard X-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES)測定を行い, Ti, O, F, C の内殻準位スペクトルの変化から, 電極界面反応を調べた.

実験:

パルスレーザー堆積法で Nb:SrTiO₃(111)単結晶基板上に合成した, LTO(111)エピタキシャル薄膜(膜厚 49.1 nm)をモデル電極として用いた. HAXPES 測定は, BL46XU においてアンジュレータ光源とした硬 X 線(8 keV)を用いて行った. 測定は製膜後, 初期放電 0.5 V 保持後, 初期充電 3.0 V 保持後, 10 サイクル充電 3.0 V 保持後の試料について行った. 電池作製は 1MLiPF₆ を含んだ ethylene carbonate/diethyl carbonate(3:7)を電解液とし, 負極には Li 金属を用いた. 試料表面と大気との副反応を防ぐため, 全ての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 測定チャンバーに直接導入した. 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_{7/2} の結合エネルギーを 84.0 eV として校正を行い, 結合エネルギーに変換した.

結果および考察:

Fig.1 に LTO 薄膜の Ti 2p_{3/2}, O 1s, F 1s, C 1s 内殻準位付近の HAXPES スペクトルを示す. 製膜後試料(DRY)の Ti 2p_{3/2}, O 1s スペクトルは LTO 電極に帰属されるピークのみ観測され, 大気中の

水分、二酸化炭素との反応により生じる Li 欠損相, Li_2CO_3 , LiOH は観測されなかった. トランスファーベッセルにより, 不活性雰囲気を維持して測定が可能であることを確認した. 一方, DRY のスペクトルにおいて F1s ピークが観測された. グローブボックス中に存在する有機電解液由来のフッ化物成分が表面に付着したと考えられる. また, Ti $2p_{3/2}$ の TOA 依存性を調べた結果, 電極最表面において, 僅かに高結合エネルギー側にシフトし, 最表面と内部で Ti の結合環境が異なることを確認した. 充放電後の試料では, 表面被膜と被膜下の電極を同時に観測するため, TOA=80°のみ測定を行った. 初期放電(1D05)後における Ti^{3+} 由来のピークの出現, 初期充電(1D30)後における, Ti^{3+} のピーク消失は, LTO 電極への可逆的な Li 挿入, 脱離により, Ti が還元, 酸化されたことを示している. O 1s, F 1s, C 1s スペクトルについては, 初期充放電時に新たなピークが観測されなかった. 初期過程において, 電解液の分解生成物は LTO 表面に堆積しないと考えられる. 10 サイクル充電時(10C30)において, Ti $2p_{3/2}$ スペクトルは初期充電と同様に Ti^{4+} 成分のみが検出された. F 1s スペクトルでは2つのピークが検出され, サイクルを重ねるに連れて電極表面にフッ化物皮膜が形成されることが分かった. 一方で, O 1s, C 1s スペクトルについては, 新たな成分に由来するピークは検出されなかった. これより, LTO 電極表面にはフッ化物成分を主とした表面皮膜が形成されることを明らかにした. 表面修飾形成時においても, Ti^{4+} 成分が観測されたことから, 高エネルギーX線を用いることで, 表面皮膜より内側に存在する電極領域から光電子が脱出可能であることを確認した.

以上の結果から, HAXPES は電池反応中における電極界面の電子状態と表面皮膜成分とを同時に観測可能な手法であることを明らかにした. 今後, 様々な電池条件における測定を行い, 界面現象と電極特性との相関を調べることで, 高性能電極の界面設計指針構築を目指す.

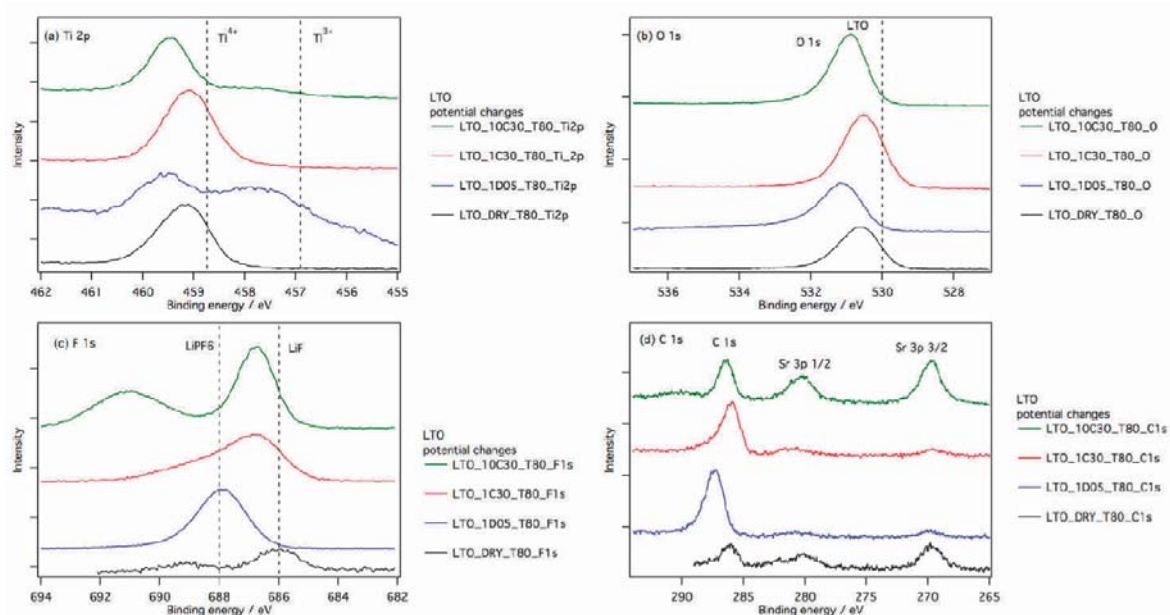


Fig.1. (a) Ti $2p_{3/2}$, (b) O 1s, (c) F 1s and, (d) C 1s HAXPES core level spectra of LTO electrodes at various voltages with TOA of 80°. Dashed lines are binding energies reported previously for each component.

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).