

## 全反射蛍光 XAFS によるリチウムイオン電池の 電極／電解液界面のその場計測

### In situ TRF-XAFS Analysis of the Electrode/Electrolyte Interface of LIBs

高松 大郊, 平野 辰巳, 春名 博史, 遠山 達哉  
Daiko Takamatsu, Tatsumi Hirano, Hiroshi Haruna, Tatsuya Toyama

(株)日立製作所 日立研究所  
Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

LIB のさらなる高安全化・長寿命化・高出力化に必要な不可欠な過酷条件下での電極／電解液界面の挙動を解明するために、温度制御下での  $\text{LiCoO}_2$  薄膜モデル電極のその場全反射蛍光 XAS 測定を実施した。電解液浸漬前後、および高温  $60^\circ\text{C}$  にセル温度を制御しながら、電極表面・バルクの Co-K XANES スペクトルを取得し、以下の結果を得た。①被覆無  $\text{LiCoO}_2$ : 電極表面 Co は電解液浸漬により還元、高温  $60^\circ\text{C}$  ではさらに還元が進行する。② $\text{ZrO}_2$  被覆  $\text{LiCoO}_2$ : 電極表面 Co は、電解液浸漬後、さらに  $60^\circ\text{C}$  でも還元されない。このことから、被覆無  $\text{LiCoO}_2$  では、高温  $60^\circ\text{C}$  で電極表面の還元劣化が加速するのに対し、 $\text{ZrO}_2$  被覆により高温での電極表面劣化が抑制できることが示唆された。

キーワード： 薄膜正極、 $\text{LiCoO}_2$ 、温度制御、電極・電解液界面、全反射 XAS

#### 背景と研究目的：

プラグインハイブリッド電気自動車、電気自動車の本格的普及のため、高安全・長寿命なリチウムイオン電池(LIB)の車載用途への適用が求められている。車載用のLIBへの要求性能として、広範な温度域( $-30^\circ\text{C}$ ~ $60^\circ\text{C}$ )における充放電特性の確保が求められている。しかしながら、LIBのさらなる高安全化・高出力化・長寿命化のために不可欠な過酷環境下(高温または低温、高電位)における界面挙動の詳細は未だ明らかにされていない。

これまでに、筆者らは、NEDO\_RISINGプロジェクトの一環として、電池動作中の電極／電解液界面領域をナノスケールで評価解析する技術開発に取り組み、二次元検出器を用いた深さ分解X線吸収分光法、およびSSD(Solid state detector)を用いた全反射蛍光X線吸収分光法(全反射蛍光XAS法)を検討し、以下の知見を報告している。

- ①  $\text{LiCoO}_2$ 薄膜電極／電解液界面では、電解液浸漬直後から電解液からの電子移動により電極表面Coが還元され、電極劣化が進行する[1, 2]。
- ②  $\text{LiCoO}_2$ 電極に $\text{ZrO}_2$ を表面被覆した場合、電子絶縁性の $\text{ZrO}_2$ 層により、電解液からの電子移動を阻害でき、表面Co還元が抑制される[3]。
- ③ 電解液にVC(vinylene carbonate)やLiBOB(lithium bis(oxalate) borate)を添加することでも、表面Co還元が抑制される傾向にある[4]。

これらは、すべて室温での実験結果から得られた知見である。しかしながら、実電池においては、高温( $60^\circ\text{C}$ 以上)・低温( $0^\circ\text{C}$ 以下)といった過酷環境で電池特性が著しく低下することが課題となっており、このことは、過酷環境では室温とは異なる電池反応が進行している可能性があることを示唆している。

そこで、本実験では、過酷環境下における LIB の電極／電解質界面反応の機構解明を目指し、表面被覆有無の  $\text{LiCoO}_2$  薄膜電極に対して、温度制御下でのその場全反射蛍光 X 線 XAS 法を検討した。

#### 実験：

試料：PLD 法で作製した  $\text{LiCoO}_2$  薄膜、 $\text{ZrO}_2$  被覆  $\text{LiCoO}_2$  薄膜試料。

実験条件：BL01B1

- ・ Co-K 端の蛍光 XAS 測定。
- ・ 入射角制御：全反射臨界角以下の入射角で電極表面、 $2^\circ$ 以上の入射角で電極バルクの情報取得。

- ・ビームサイズ：5 mm(水平)×50 μm(垂直)。4 象限スリットで上流側制限。
- ・検出器：19 素子 SSD、イオンチェンバー。
- ・試料セル：温度制御機構付その場 XAS 計測用薄膜セル  
薄膜正極/電解液浸漬セパレータ/Li 負極から成る密閉式セル(He フロー式)。
- ・測定手順：LiCoO<sub>2</sub> 薄膜、ZrO<sub>2</sub> 被覆 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜試料(pristine)を測定。  
側室 GB 内でセル組立後(電解液浸漬後)、室温および 60°C にセル温度を制御して測定。

### 結果および考察：

パルスレーザーデポジション(PLD)で成膜したLiCoO<sub>2</sub>薄膜およびZrO<sub>2</sub>を被覆したLiCoO<sub>2</sub>薄膜の膜厚は100 nm以下のものを用いた。作製した薄膜正極からの蛍光X線を、19素子SSDで検出し、Co-K端のXANES(X-ray absorption near edge structure)領域を測定した。全反射条件は、蛍光X線強度の入射角度依存から最適化した。全反射臨界角以下にて電極表面の情報を、入射角2°以上に電極バルクの情報を交互に得た。

図1に、電解液浸漬前(pristine)の被覆有無LiCoO<sub>2</sub>薄膜の(a)電極最表面の、(b)電極バルクのCo-K XANESスペクトルを示す。図1(b)から、電極バルクは、被覆の有無に依らず、全てスペクトルが一致している。このことから、作成した薄膜の電極バルクは、サンプルに依らず不変であり、再現性良く成膜できていることが確認できた。一方、図1(a)から、ZrO<sub>2</sub>被覆LiCoO<sub>2</sub>薄膜では、被覆無しLiCoO<sub>2</sub>薄膜に比べて、表面XANESスペクトルが低エネルギー側に観察された。これは、ZrO<sub>2</sub>被覆によりLiCoO<sub>2</sub>電極最表面の化学状態が変化していることを示唆しており、RISINGで報告した文献[3]の結果を再現している。ただし、文献[3]では室温で被覆したZrO<sub>2</sub>はLiCoO<sub>2</sub>のCoサイトやLiサイトに固溶せず、表面上を覆っているだけのため、Coの価数に影響を与えないことが予想され、現在、解釈を検討中である。

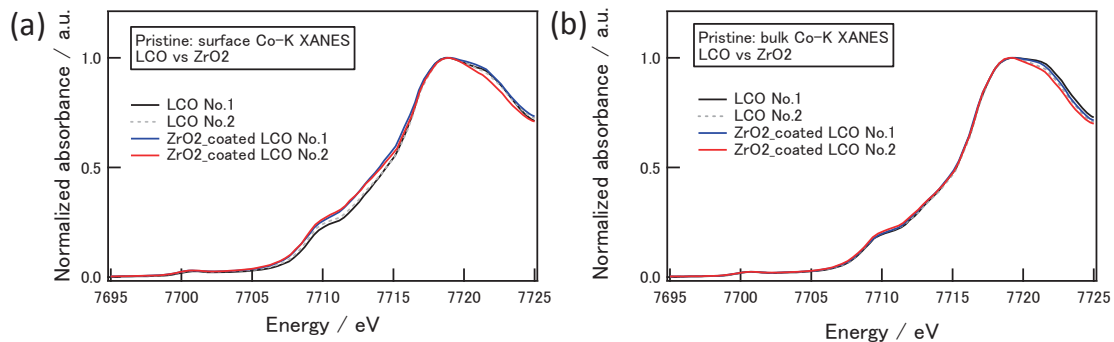


図1. Pristine での被覆有無 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の Co-K XANES スペクトル。  
(a)電極表面、(b)電極バルク。

次に、作製した薄膜正極/電解液含有セパレータ/Li負極から成る密閉式その場セルを組み立て、セパレータ/Li越しのLiCoO<sub>2</sub>電極からの蛍光XAFSをCo-K殻にて測定した。セルの薄膜電極下部にヒーターを取り付けてPIDによる温度制御を実施し、室温および高温60°Cにおいて、電極最表面およびバルクのCo-K XAFSを測定した。電解液には、1M LiClO<sub>4</sub> in EC(ethylene carbonate)/DEC(diethyl carbonate)を用いた。

図2に、被覆なしLiCoO<sub>2</sub>の電解液浸漬前、浸漬後室温および高温60°Cにおける(a)電極最表面の、(b)電極バルクのCo-K XANESスペクトルを示す。図2(a)から、電解液浸漬後の表面XANESスペクトルが低エネルギー側にシフトしており、電解液浸漬により表面Coが還元されたことがわかる。

この挙動は、文献[2]で報告した結果と一致しており、再現性がある挙動といえる。図2(a)において、室温から高温60°Cにした場合、XANESスペクトルがさらに低エネルギーシフトしたことから、電極最表面Coが、高温ではさらに還元されることが分かった。一方、図2(b)に示したように、電極バルクのXANESスペクトルは、60°Cでも不変であった。

図3に、ZrO<sub>2</sub>被覆LiCoO<sub>2</sub>の電解液浸漬前、浸漬後室温および高温60°Cにおける(a)電極最表面の、(b)電極バルクのCo-K XANESスペクトルを示す。図3(a)から、室温では、電解液浸漬前後でのXANESスペクトルが変化していないことから、電解液浸漬による表面Co還元がZrO<sub>2</sub>被覆により抑制されていることが確認された。これは、文献[3]で報告した結果を再現している。さらに、室温

から高温60°Cにした場合も、表面のXANESスペクトルは変化していないことから、ZrO<sub>2</sub>被覆したLiCoO<sub>2</sub>電極では、最表面の還元劣化挙動が高温60°Cでも抑制されることが示唆された。

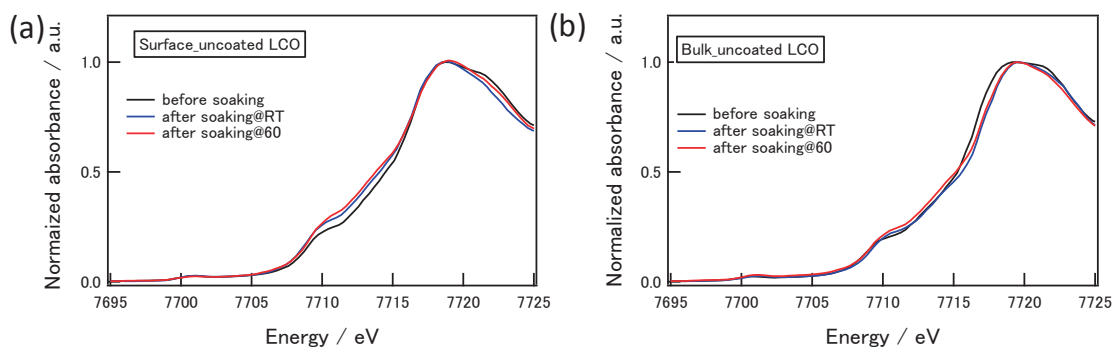


図 2. 被覆無し LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の電解液浸漬前、浸漬後室温(25°C)、60°C での Co-K XANES スペクトル。(a)電極表面、(b)電極バルク。

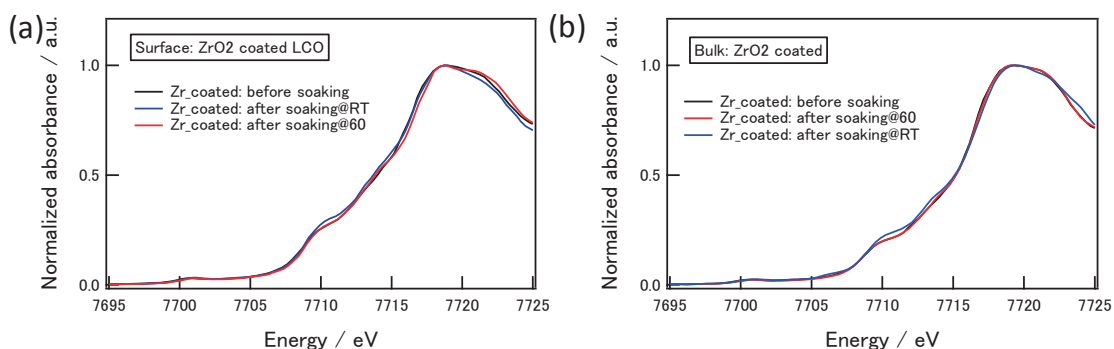


図 3. ZrO<sub>2</sub> 被覆 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の電解液浸漬前、浸漬後室温(25°C)、60°C での Co-K XANES スペクトル。(a)電極表面、(b)電極バルク。

#### 今後の課題：

今回用いた He フロー式モデルセルでは、高温では電解液蒸発による液枯れ(それに伴う電池動作困難)の懸念がでてきた。そのため、今後は新規に機密性が高いセルを用いた薄膜全反射 XAS 法の確立を検討する。これにより、今回実施できなかった高温かつ高電位状態といった過酷環境での充放電中のデータを取得することで、温度環境の違いによる LIB の界面反応機構の詳細解明を目指す。

#### 参考文献：

- [1] D. Takamatsu et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2511 (2011).
- [2] D. Takamatsu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11597 (2012).
- [3] D. Takamatsu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3054 (2013).
- [4] D. Takamatsu et al., 220th ECS Meeting, Boston, USA, p. **633** (2011).