

リチウム電池電極界面における局所構造変化その場観察 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, 鈴木 耕太^a, 田港 聡^a, 水野 善文^a,
Lim Jaemin^a, 引間 和浩^a, 田村 和久^b
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Kota Suzuki^a, Sou Taminato^a, Yoshifumi Mizuno^a,
Jaemin Lim^a, Kazuhiro Hikima^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

PLD 法で合成したスピネル型構造を有する Li-Co-Mn-O エピタキシャル薄膜電極の電子構造を蛍光 XAFS 法で調べた。Co, Mn-K 吸収端の XAFS 測定を行い、吸収端位置から合成時および充放電反応中の Co, Mn の価数を明らかにした。製膜後、Co が 3 価、Mn が 3.5 価以上の酸化状態であった。初期充電 4.5 V において、リチウム脱離に伴い 3 価 Mn は 4 価へと酸化された。一方、Co は初期放電 1.6 V において、3 価から 2 価への価数変化を示した。蛍光 XAFS 法によるその場観察で、Li-Co-Mn-O 積層薄膜電極の充放電反応場における電子状態変化を明らかにした。

キーワード： 二次電池, 蛍光 XAFS, スピネル型構造, 界面電子構造

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、リチウム電池の飛躍的な特性向上が求められている。実現のため、新規な電極物質の設計が求められている。パルスレーザー堆積(PLD)法で異種の材料を積層させることで、超格子、濃度分布、準安定構造を有する新規な材料合成が可能である[1-3]。これまでに、LiCoO₂, LiMn₂O₄ を順に単結晶基板上に堆積させることで、スピネル型構造を有する Li-Co-Mn-O エピタキシャル薄膜(LCMO 薄膜)を得た。LCMO 薄膜は放電 1.8 V 付近で Co, Mn 系スピネル材料では現れない電位平坦部が観測され、積層法で異なる電気化学特性を有する電極物質を合成できることを明らかにした。本研究では、酸化還元に参加する遷移金属を明らかにするため、BL14B2 で蛍光法による X 線吸収分光(XAS)測定を行い、LCMO 薄膜の合成時、充放電中の電子構造を調べた。

実験：

パルスレーザー堆積法で Nb:SrTiO₃(111)単結晶基板上に、LiCoO₂, LiMn₂O₄ を順に堆積させることで LCMO 薄膜を得た。LCMO 薄膜の配向、結晶構造、膜厚は X 線回折法、走査型透過電子顕微鏡(STEM)で調べた。組成は誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)で決定した。得られた LCMO 薄膜を正極、リチウムを負極、1M-LiPF₆, EC/DEC(3:7)を電解質として、その場観察電気化学セルを作製した。BL14B2 に設置された θ ステージに in situ セルを設置し、薄膜に対する X 線入射角度を 4°として、斜入射条件で蛍光 XAFS 測定を行った。Si(111)結晶を用いて X 線の単色化および、エネルギー走査を行った。Co, Mn の K 吸収端領域の蛍光を 19 素子 SSD で検出した。in situ XAFS 測定は測定電位まで電位を走査し、電流値が十分に減衰してから行った。

結果および考察：

LCMO 薄膜は、基板法線方向に 111 配向したエピタキシャル薄膜であり、結晶構造は薄膜全域でスピネル型(*Fd-3m*)構造を有することを確認した。膜厚は 30 nm であり、Co, Mn が薄膜全体にほぼ均一に分布した単相薄膜であった。ICP-MS より、薄膜の組成は Li_{0.92}Co_{0.65}Mn_{1.35}O₄ (Li_{0.92}Co³⁺_{0.65}Mn³⁺_{0.35}Mn⁴⁺_{1.0}O₄)であることを確認した。STEM 観察より遷移金属が 8a, 16d の両サイトを部分占有することが分かり、陽イオン不規則配列の存在が明らかになっている。Fig.1 に薄膜合成時の Co, Mn それぞれの XANES スペクトルを示す。Co の吸収端エネルギー E_0 ($\mu = 0.5$)に着目

すると、標準試料 LiCoO_2 と同程度のエネルギーであり、Co の価数が 3 価であることが明らかになった。一方、Mn は吸収端エネルギーが、 LiMn_2O_4 と Li_2MnO_3 の中間位置に存在した。このことから、Mn の平均価数が 3.5 価以上であることが明らかになり、ICP-MS で決定した組成から導出される、3.8 価とほぼ一致した。Fig.2 に初期充放電反応中の XANES スペクトルおよび、充放電曲線を示す。測定は電池作製時(OCV)、OCV から 4.5 V へ充電した初期充電 4.5 V(1C. 4.5 V)および、4.5 V から 1.6 V まで放電した初期放電 1.6 V(1D. 1.6 V)の三点で行った。1C. 4.5 V で Mn の XANES スペクトルは高エネルギー側へシフトした。一方、Co の XANES スペクトルは変化しなかった。このことから、4.0 V で観測される電位平坦部では、Mn の 3 価から 4 価への酸化反応が進行することを確認した： $\text{Li}_{0.92}\text{Co}^{3+}_{0.65}\text{Mn}^{3+}_{0.35}\text{Mn}^{4+}_{1.0}\text{O}_4 \rightarrow 0.35\text{Li}^+ + 0.35\text{e}^- + \text{Li}_{0.57}\text{Co}^{3+}_{0.65}\text{Mn}^{4+}_{1.35}\text{O}_4$ 。初期放電 1.6 V では Mn および、Co の XANES スペクトルが共に低エネルギー側へシフトした。4.0 V 付近の電位平坦部は、初期充電時に酸化された Mn の還元反応に対応する。また、1D. 1.6 V では OCV に比べて吸収端位置がさらに低エネルギー側へシフトしたことから、3.0 V 付近の電位平坦部は立方晶から正方晶への構造相転移を伴う Mn の 4 価から 3 価への還元と考えられる： $\text{Li}_{0.92}\text{Co}^{3+}_{0.65}\text{Mn}^{3+}_{0.35}\text{Mn}^{4+}_{1.0}\text{O}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{1.92}\text{Co}^{3+}_{0.65}\text{Mn}^{3+}_{1.35}\text{O}_4$ [4]。Co の吸収端位置変化から 1.8 V に観測される電位平坦部は Co の 3 価から 2 価への還元と考えられる： $\text{Li}_{1.92}\text{Co}^{3+}_{0.65}\text{Mn}^{3+}_{1.35}\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{1.92+x}\text{Co}^{3+}_{0.65-x}\text{Co}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1.35}\text{O}_4$ [4]。LCMO 薄膜はこれまで報告されていない 1.8 V での Co の還元反応が進行することで、 350 mAhg^{-1} の放電容量を示すことが明らかになった。今後 EXAFS 領域を含む詳細な電子構造、局所構造変化の解析を行い、LCMO 薄膜の構造と電気化学特性の相関を明らかにする。

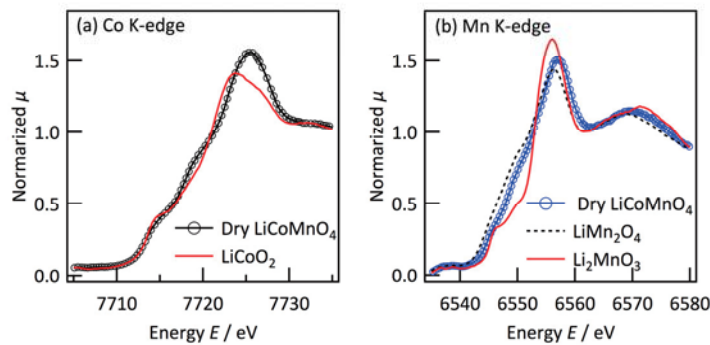


Fig.1. XANES spectra of LCMO film at dry condition for Co K-edge (a) and Mn K-edge (b).

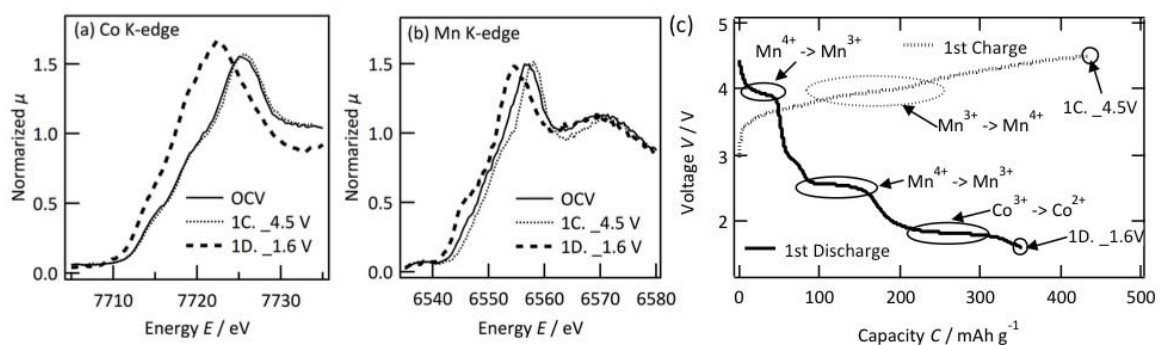


Fig.2. XANES spectra of LCMO film during first charge-discharge process for Co K-edge (a) and Mn K-edge (b) Charge-discharge curve at the first cycle is also illustrated (c).

参考文献：

- [1] R.V. Mangalam et al., *Adv Mater*, **25**, 1761-1767 (2013).
- [2] B. Mercey et al., *J. Mater. Chem.*, **9**, 233-242 (1999).
- [3] D.P. Norton et al., *Materials Science and Engineering: B*, **41**, 374-378 (1996).
- [4] N. Kuwata et al., *Solid State Ionics*, **262**, 165-169 (2014).