

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 Analysis of the surface electronic structure of electrodes for lithium batteries by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

菅野 了次^a, 平山 雅章^a, 田港 聡^a, 鈴木 耕太^a, Kim KyungSu^a, 粉生 守^a
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Sou Taminato^a, Kouta Suzuki^a, KyungSu Kim^a, Mamoru Komo^a

^a東京工業大学
^aTokyo Tech

リチウム電池の性能向上を実現するために、電池特性に深く関与する正極材料表面の電子状態を調べた。エピタキシャル LiMn_2O_4 薄膜電極を作製し、BL46XU で電池反応前後の薄膜に対して硬 X 線を用いた光電子分光測定を行い、反応による変化を検討した。光電子分光器の薄膜に対する角度を変化させて、電極最表面と内部のスペクトルを分離して検出した。また固体電解質による表面修飾の効果を調べるため、 LiMn_2O_4 薄膜の上に Li_3PO_4 を約 2 nm 堆積させた電極に対しても同様の測定を行った。電極表面の Mn の電子状態は、電極内部とは異なることを確認した。また、充放電反応によって電極最表面の Mn の電子状態が大きく変化するが、修飾膜の場合その変化が抑制されることが明らかになった。

キーワード： リチウム電池, 硬 X 線光電子分光法(HAXPES), 界面構造, エピタキシャル薄膜

背景と研究目的：

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するために、電極の反応機構が X 線回折法、分光法、電気化学測定などを用いて詳細に調べられている。近年、電極材料をナノ化する手法が多く確立されたことや、表面修飾による電極特性の向上が報告されたことで、電極界面での反応の重要性が広く認識されている。これまでに電極界面反応を解明するために、二次元理想界面が構築可能なエピタキシャル薄膜電極を用いた反応解析手法を開発した[1-6]。薄膜電極に対して X 線表面回折、X 線・中性子反射率、全反射 XAFS 法を用いたその場観察を行い、界面反応機構を検討してきた。本研究では新たに、非破壊で深さ分解可能な HAXPES の適用を試みた。エピタキシャル LiMn_2O_4 薄膜の表面と内部の Mn $2p_{3/2}$ スペクトルを分離して検出し、電池反応前後の変化および固体電解質(Li_3PO_4)による表面修飾の影響を検討した。

実験：

0.5%Nb:SrTiO₃ (111)単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で集電体として SrRuO₃、さらにその上に LiMn_2O_4 を蒸着させ(111)配向したエピタキシャル薄膜電極を作製した。同様の方法で Li_3PO_4 を表面修飾した電極を作製した。作製した薄膜を正極、Li を負極とし、電解液に 1M-LiPF₆ を含む EC-DEC(3:7)を用いて電池を構成した。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を 10 サイクル行ったものを分解洗浄して電気化学反応後の試料とした。BL46XU において Mn $2p_{3/2}$ の HAXPES 測定を行い、薄膜表面と分光器のなす角度(TOA)を変化させることで、最表面(界面)および内部の光電子を検出した。入射 X 線を 7.9499 keV、電極内部は TOA=80°、表面は TOA=8°(修飾膜の場合は TOA=30°)として測定を行った。Au $4f_{7/2}$ 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。またスペクトルの解析を行うために、Shirley 法でバックグラウンド補正を行った。

結果および考察：

図 1 に製膜状態の LiMn_2O_4 薄膜および修飾膜の Mn $2p_{3/2}$ スペクトル解析結果を示す。得られたスペクトルに対して 4 本のピークを仮定して解析した結果、電極表面では 643 eV 付近のピークの相対強度が大きく、両方の薄膜で内部と異なる電子状態にあることを確認した。また、修飾膜の表面では 642 eV 付近のピークの相対強度が LiMn_2O_4 薄膜に比べ大きく、表面修飾を行うことで電

極最表面の電子状態が変化することを確認した。薄膜の Mn-O の結合にリンや結合状態の異なる酸素が関与することが表面状態を変化させたと考えられる。図 2 に、電気化学反応前後の LiMn_2O_4 薄膜および修飾膜の表面の Mn $2p_{3/2}$ スペクトルを示す。両方の膜で高エネルギー側の相対強度が増大した。電気化学的にリチウムの脱挿入反応が進行したことによって、電極表面（界面）の電子状態が変化することが明らかになった。しかし、スペクトルの変化は未修飾の膜において、より大きいことが確認された。このことから、表面修飾によって、反応中に進行する電極表面での劣化の進行が抑制される可能性が示唆された。

今後の課題：

TOA を変化させることで、電極最表面と内部の電子状態を検出することが可能になったが、TOA による光電子の正確な脱出深さや、表面修飾を行った場合に变化する検出深度が明らかになっていない。今後、薄膜合成条件の最適化を行い表面粗さの影響を排除し、また表面修飾膜の膜厚を変化させ、より多くの TOA での測定を行うことで深さ分解能と脱出深さを明らかにする必要がある。また内核軌道だけでなく、価電子帯の測定を行うことでより詳細な電子状態を明らかにして、反応機構との相関を解明し、理想的な界面構造を有する電極材料の設計指針を提案する。

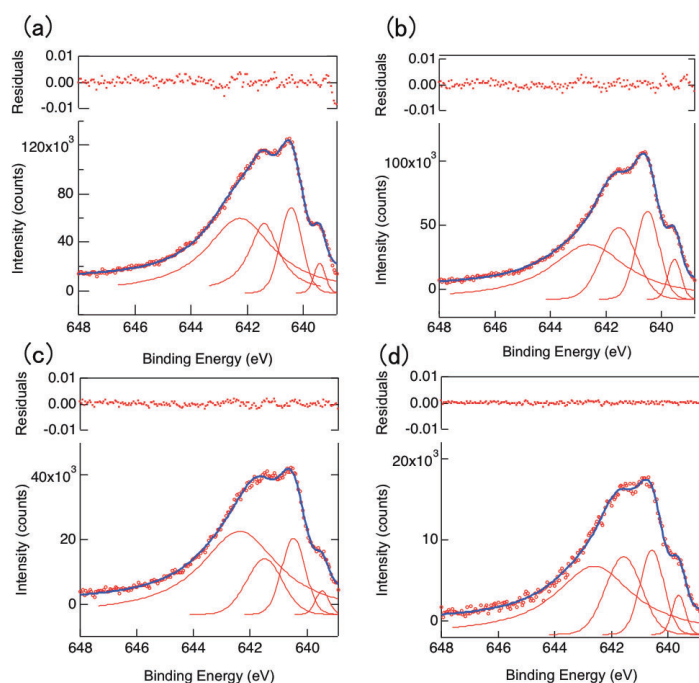


図 1. 製膜後の Mn $2p_{3/2}$ スペクトルの解析結果, (a) 内部, (b)修飾膜の内部, (c) 表面, (d) 修飾膜の表面.

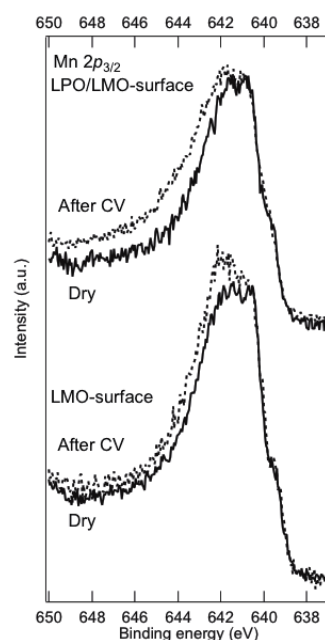


図 2. 電気化学反応前後の Mn $2p_{3/2}$ スペクトルの比較

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, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *J. electrochem. Soc.*, **154**, 11, A1065 (2007).
- [3] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. and Kanno, *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- [4] 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).
- [5] M. Hirayama, M. Yonemura, K. Suzuki, N. Torikai, H. Smith, E. Watkinsand, J. Majewski, and R. Kanno, *Electrochemistry*, **78**, 413 (2010).
- [6] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).