

リチウム電池電極材料の表面局所構造のその場観察 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, KyungSu Kim^a, 田港 聡^a, 鈴木 耕太^a, 田村 和久^b
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, KyungSu Kim^a, Sou Taminato^a, Kouta Suzuki^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

リチウム電池の性能に大きく影響する電極/電解液界面反応機構を解明するために、電池反応中における電極表面の電子状態を調べた。パルスレーザー堆積法により作製した、表面が十分に平滑で X 線の全反射が可能であるエピタキシャル Li_2RuO_3 薄膜を電極とし、ビームライン BL14B2 において全反射・斜入射蛍光法により *in situ* XAFS 測定を行った。試料表面に対し、X 線を臨界角以下 ($\theta < \theta_c$), 4° から入射し、X 線侵入深さを制御することで、表面と内部 (バルク) を分けて検出した。その結果、電池反応初期過程において、吸収端位置が大きくシフトし、電極の電子状態が大きく変化することを明らかにした。本測定手法により、全反射条件時における XAFS 信号の S/N 比が改善され、電池反応中における電極表面・内部の電子状態、局所構造のその場観察手法を確立することに成功した。

キーワード： 二次電池, XAFS, 界面構造, エピタキシャル薄膜

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。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、その反応は複雑である上に実用電池の電極界面をその場観察する手法が乏しく、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 *in situ* 表面回折、反射率、*ex situ* 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すること、再構成構造により電極反応の安定性・速度が決定される可能性を見出した。電池反応中における電極表面の電子状態について、2010A 申請課題において、 Li_2RuO_3 エピタキシャル薄膜電極に対し、*in situ* 全反射・斜入射蛍光 XAFS 測定から電極表面の電子状態の変化を検出した。しかし、臨界角以下の全反射条件において、試料サイズの問題から照射 X 線の一部が漏れることによる検出強度の低下、また SrTiO_3 基板に含まれる Sr の吸収端の影響や漏れた X 線の散乱によるバックグラウンドの増加によって、EXAFS 領域における良好なデータが得られない問題点が残る。界面における電極の電子状態と電池特性の相関を明らかにするためには *in situ* 測定による反応のその場観察が不可欠である。本課題では、従来(10 mm)と比較して X 線の照射方向にサイズを大きくした(40 mm) Al_2O_3 単結晶基板上に Li_2RuO_3 エピタキシャル薄膜電極を作製し、X 線を臨界角以下 ($\theta < \theta_c$), 4° から入射することで X 線侵入深さを制御した *in situ* 全反射・斜入射 XAFS 測定を行い、電池反応中における表面 Ru の電子状態変化をその場観察した。

実験：

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で蒸着した $\text{Li}_2\text{RuO}_3(002)$ エピタキシャル薄膜を電極とし、作製した Li_2RuO_3 薄膜の膜厚は X 線反射率でおよそ 30 nm と確認した。*In situ* 測定は対極に Li, 電解液を 1M-LiPF₆ EC/DEC(3:7) とした X 線透過電気化学セルで製膜後(Dry), 電池作製時(OCV), 充放電中の各電位において XAFS 測定を行った。ビームライン BL14B2 において 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法で Ru K-edge について測定した。アライメントにより X 線の全反射角 θ_c を割り出し、全反射測定は θ_c よりもわずかに小さな X 線入射角で、斜入射測定は 4° で行うことで、バルクと最表面の Ru 原子の電子状態の違いの検出を試みた。

結果および考察：

図1に充放電反応の初期過程(Dry, OCV)における表面とバルク,それぞれの XANES スペクトルを示す。Dry, OCV いずれの過程においても,電極表面における吸収端はバルクと比べて低エネルギー側に位置し,表面領域に存在する Ru は内部と比べて低価数状態で存在することが示唆された。同様な傾向は 2010A 申請課題においても確認されており,基板サイズによらず電極表面とバルクの本質的な差であることが明らかになった。Dry から OCV にかけて吸収端位置の顕著な変化を観測した。反応初期過程における電子状態の変化が,これまで明らかにしてきた電極最表面における結晶構造の再配列との相関が示唆された。基板サイズを 40 mm へ,組成を Al_2O_3 へ変えた効果は,他の電極材料でも確認できた。2010A 申請課題の試料(SrTiO_3 , $10 \times 10 \text{ mm}^2$)と比較すると,ビーム漏れの抑制, Sr の寄与を除去したことによるバックグラウンドの低減,及び検出強度の増加が確認された。図2に初期充放電中における Li_2RuO_3 薄膜電極表面の Ru K-edge XANES スペクトルを示す。充放電反応に対応した吸収端位置のシフトを観測し,反応中のリチウムイオンの脱挿入に伴う可逆的な表面 Ru の価数変化をその場観察することに成功した。

今後の課題：

今回の実験により Li_2RuO_3 をモデル電極とし, in situ XAFS 法で電池電極表面の電子状態を検出可能にした。今後,本測定を実用電極である層状岩塩型,スピネル型,オリビン型化合物に適用することで,電極界面での電極反応機構を明らかにし,電池安定性や出力の向上に向けた指針の構築が期待される。

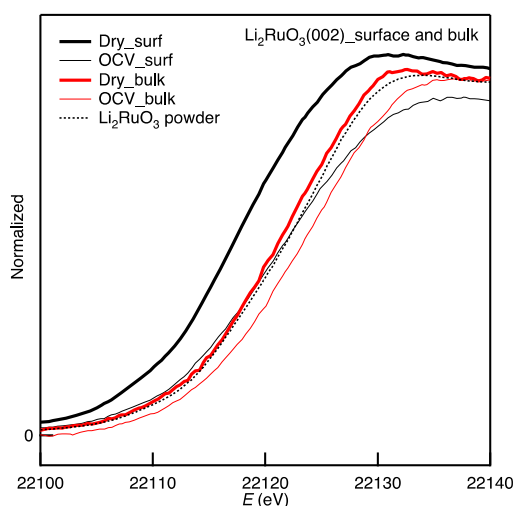


図1 充放電初期過程(Dry, OCV)における表面,バルクの Ru-K XANES スペクトル。

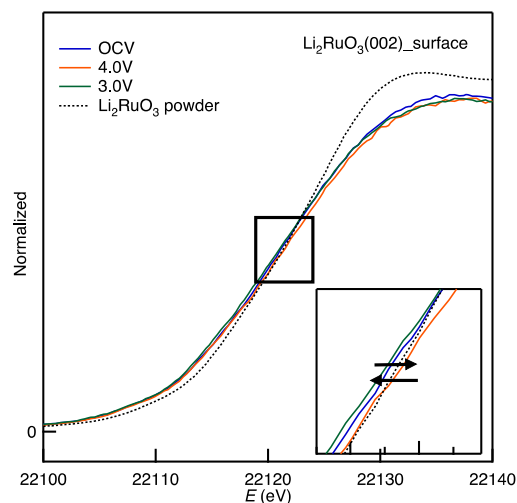


図2 充放電中における表面の Ru-K XANES スペクトル。

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, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura, and J. Mizuki, *Electrochim. Acta*, 53, 871 (2007).
- [3] 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).
- [4] K. Sakamoto, H. Konishi, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Power Sources*, 174, 678 (2007).
- [5] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Chem. Mater.*, 21, 2632 (2009).
- [6] K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupre, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 3815 (2010).
- [7] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15268 (2010).