

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, Kim Kyungsu^a, 鈴木 耕太^a, 田港 聡^a, Kim Sangryun^a,
Shim Changan^a, 孫 珍永^b
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Kyungsu Kim^a, Kota Suzuki^a, Sou Taminato^a, Sangryun Kim^a,
Changan Shim^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

リチウム電池の性能向上のために、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LiMn₂O₄薄膜電極に金属伝導性を有するペロブスカイト酸化物SrRuO₃を堆積させ、BL46XUで硬X線光電子分光測定を行い、金属/半導体電極界面における電子状態を検出した。光電子分光器の薄膜に対する角度を変化させて、電極最表面と内部を分離して検出した。電極表面を絶縁体である固体電解質Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃、Li₃PO₄で修飾した場合はMn 2p_{3/2}、O 1sの結合エネルギーがともに増大するが、SrRuO₃を修飾した場合には、Mn 2p_{3/2}のみの結合エネルギーが増大することが明らかになった。修飾材料の組成や修飾法、またその材料の電子伝導性によって電極表面の電子構造に与える影響が異なることを見出した。

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[1-3]。その結果、表面反射率・表面回折測定(BL14B1で実施)から、電池反応中、電極表面は電極内部とは全く異なり、原子配列の大きな変化や相転移が起きていること、表面構造で電極安定性が変化することを明らかにした。さらに、電極表面を固体電解質Li₃PO₄(LPO)やLi_{0.5}La_{0.5}TiO₃(LLTO)で修飾することによって、電極の構造安定性や反応速度が変化することを見いだした。詳細な表面構造や修飾効果を明らかにするためには、価数変化、結合状態を調べる必要がある。非破壊で深さ分解可能な手法としてHAXPES法に着目し、2010B、2011B期においてLiMn₂O₄(LMO)モデル電極について表面が内部とは異なる電子状態を有し、電池反応中にMnが溶出すること、表面にLPO、LLTOを修飾することで溶出を抑制し、サイクル中の電極安定性が向上することを明らかにした。修飾効果発現のメカニズムを明らかにし、修飾材料の種類による影響を検討するために、修飾材料として金属伝導性を示すSrRuO₃(SRO)を選択し、金属伝導性材料/半導体電極界面の電子状態を調べた。得られた光電子スペクトルの解析を行い、未修飾電極、固体電解質修飾電極と比較した。

実験：

0.5%Nb:SrTiO₃ (111)単結晶基板の上にパルスレーザー堆積法で集電体としてSRO、さらにその上にLMOを650℃酸素圧6.6Paで蒸着させたモデル薄膜電極を作製した。同様にSROを700℃酸素圧10Paで表面修飾したモデル電極を作製した。薄膜の配向と膜厚、表面粗さはX線回折法とX線反射率法で評価した。また、LPO修飾電極(室温、酸素圧3.3Pa)、LLTO修飾電極(800℃、酸素圧13.3Pa)も同様の手順で合成した(2010B、2011B)。BL46XUにおいてO 1s、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7940eV、電極内部はTOA=80°、表面はTOA=8-15°として測定を行った。Au 4f_{7/2}の結合エネルギーを84eV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。解析にはソフトウェアCasaXPSを用い、直線法でバックグラウンドを補正した。

結果および考察：

モデル電極は基板法線方向に 111 配向したエピタキシャル薄膜であり、膜厚は約 30 nm であった。修飾層の厚さは LPO, LLTO, SRO 全て約 3 nm であることを確認した。図 1 に電極表面における製膜状態の Mn 2p_{3/2} スペクトルを示す。得られたスペクトルに対して 4 本のピーク(Mn⁴⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, イオン結合性 Mn)を仮定して解析を行った。LLTO 修飾電極では、未修飾および LPO, SRO 修飾電極に比べて Mn²⁺ピーク強度が小さいことが明らかになった。LLTO 修飾時に高温高酸素圧にさらされたことで、LMO 電極中の Mn²⁺が酸化されたと考えられる。また、Mn³⁺, Mn⁴⁺のピーク位置が全ての修飾電極で、未修飾電極に比べて高エネルギー側にシフトした。このことから、LMO 電極を修飾することで、電極表面の Mn の電子状態が変化することを確認した。ピーク位置のシフト量は LLTO 修飾>LPO 修飾≈SRO 修飾であった。修飾条件の類似した LLTO と SRO 修飾の差が大きく、修飾条件の異なる LPO と SRO 修飾による変化が同程度であることから、修飾による表面電子状態の変化が、修飾を行う材料に大きく依存することが明らかになった。図 2 に電極表面における製膜状態の O 1s スペクトルを示す。得られたスペクトルに対して、LMO 格子内酸素、修飾材料内の酸素、表面不純物 Li₂CO₃の酸素を仮定して解析を行った。SRO 修飾電極では、SRO と LMO の O 1s ピーク位置がほぼ一致するため、修飾材料に帰属されるピークは観測されなかった。LMO に帰属される O 1s ピーク位置に着目すると、LPO, LLTO 修飾電極では未修飾電極に比べてピーク位置が高エネルギー側にシフトすることが分かった。一方で、SRO 修飾電極ではピークシフトは観測されなかった。これらの結果から、LLTO と LPO(絶縁体)による修飾は Mn と酸素の電子状態を変化させるが、金属伝導性を有する SRO 修飾は Mn のみの電子状態を変化させ、酸素の電子状態には強く影響を与えていないことが明らかになった。酸素は結晶構造中で Mn やリチウムと結合を形成しているため、その電子状態は電極劣化や充放電反応速度と強い相関があると考えられる。表面修飾が電極反応に与える影響と表面電子状態の相関を明らかにするためには、Mn の電子状態のみだけでなく、酸素の電子状態についても詳細に検討する必要があることが示唆された。HAXPES は表面修飾効果を解析する強力なツールであり、表面電子状態を調べ、電極特性との相関を明らかにすることで、リチウム電池材料の特性改善に重要な役割を果たすと期待される。

今後の課題：

本課題では電極表面電子状態の修飾材料依存性を Mn 2p_{3/2}, O 1s スペクトル変化から調べた。半導体電極に対する絶縁体修飾と金属伝導性材料修飾が与える影響をさらに詳しく調べるために、内殻電子だけでなくフェルミ順位近傍の電子状態変化を検討する必要がある。また、製膜時の表面電子状態は大気との接触により、材料本来の電子状態から変化している可能性があるため、合成から HAXPES 測定までを不活性雰囲気下で行い、大気暴露の影響についても検討を行う。

参考文献：

- [1] 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).
- [2] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- [3] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).

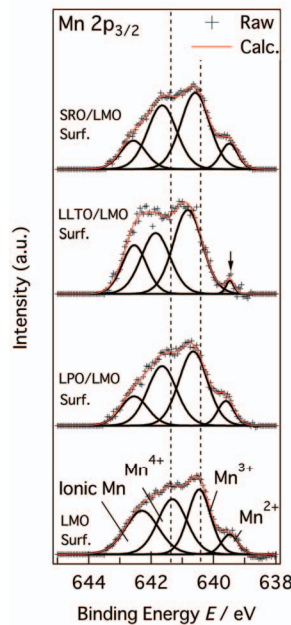


図 1. 電極表面の Mn 2p_{3/2} スペクトル解析結果

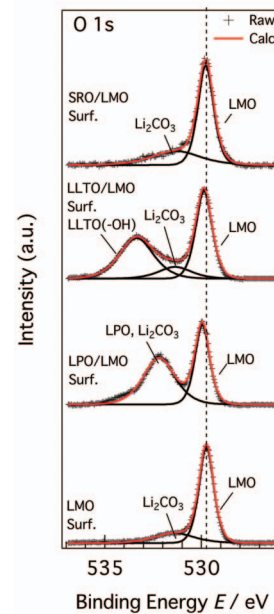


図 2. 電極表面の O 1s スペクトル解析結果