

理想電極界面を用いたリチウム電池充放電反応場における 電極表面局所構造解析

Local Structure Analysis of the Electrode Surface for Lithium Battery Electrodes using Epitaxial Thin-films

平山 雅章^a, 鈴木 耕太^a, KyungSu Kim^a, 粉生 守^a, 田村 和久^b, 菅野 了次^a
Masaaki Hirayama^a, Kouta Suzuki^a, KyungSu Kim^a, Mamoru Komo^a, Kazuhisa Tamura^b, Ryoji Kanno^a

^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、電池反応前後における電極表面の電子構造、局所構造を調べた。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 LiMn₂O₄ 薄膜を電極とし、ビームライン BL14B2 において全反射 XAFS 測定を行った。入射角を臨界角前後で変化させることで侵入深さを制御し、深さ方向への変化を測定した。その結果、電極最表面は内部と異なる電子状態を有することを明らかにした。

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：

ハイブリッド自動車や電気自動車の普及の鍵として、リチウム電池の高容量、高出力化が求められている。電池特性はこれまでセル構成の最適化や電極バルク構造に基づいた材料探索により改善されてきた。近年、様々な反応が混在する電極/電解質界面が特性に大きく影響すると考えられているが、反応の複雑さが機構理解を妨げている。申請者らは、ナノオーダーで平滑なエピタキシャル薄膜を電極に用い、電気化学的な反応場が分離された理想的な電極/電解質界面を構築し、反応を単純化することによる機構解明を世界で初めて提案し、基礎研究を進めてきた [1-6]。これまでに放射光 X 線反射率・表面回折測定により、リチウム電池電極/電解液界面での電極表面結晶構造、不純物溶出、表面皮膜 (SEI) 形成、電極粗さ変化のその場検出に成功した。その結果、電極表面はバルクと異なり劇的な変化をすることを明らかにした。以上の知見を基にして、より詳細な電極反応機構解析を行うため、電極表面における化学結合の解析が必要であると考えた。本課題ではスピネル型 LiMn₂O₄ 電極エピタキシャル薄膜電極について全反射・斜入射 XAFS 測定を行い、電極表面における電子状態を明らかにすることを目的とした。

実験：

SrTiO₃(111)(110)単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で蒸着した LiMn₂O₄(111)(110)エピタキシャル薄膜を予め 2 つずつ作製し、1 つは対極に Li、電解液を 1M-LiPF₆ EC/DEC(3:7)とした電気化学セルで 10 サイクル充放電測定させた。この 4 枚の LiMn₂O₄ について、BL14B2 において 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法で Mn-K 端の XAFS 測定を行った。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 $\theta_c + 4^\circ$ で行うことで、電極内部と最表面の Mn 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 に充放電前後におけるエピタキシャル LiMn₂O₄(111)膜の Mn K-edge の XANES スペクトルを示す。電極表面では 6550 eV の肩が電極内部よりもより大きな相対強度を示し、表面付近に低価数の領域が存在することが明らかになった。また 6538 eV 付近のプレエッジピークが表面ではより明確に観測されることから、対称性も異なっていることが示唆された。充放電前後において

電極内部では有意な変化が観測されなかったが、表面においてはフリンジの振幅が小さくなっており、充放電による電子状態の変化に対応していると考えられる。これより Mn の電子状態は電極表面と内部で異なり、表面の電子状態は充放電反応によって変化することが明らかになった。図 2 に示した充放電前後におけるエピタキシャル LiMn₂O₄(110)膜の Mn K-edge の XANES スペクトルも、(111)面と同様に表面は電極内部と異なるスペクトルを示した。電極内 Mn は(111), (110)膜いずれにおいてもほぼ同様のスペクトルであるが、表面では違いが観測され、表面状態は結晶面によって変化することを見出した。以上より、エピタキシャル薄膜電極を用いたリチウム電池電極表面・バルク電子状態の検出に成功した。

今後の課題：

今後、in situ その場測定を適用することで、電池反応過程における表面近傍の構造変化を追跡し、電極界面構造と電池反応との相関を明らかにすることで、高容量、高出力に必要な電極構造の設計指針を得ることが期待出来る。In situ 測定に最適なエネルギー（材料系）、電気化学セルを選定し、詳細なその場観察を行うことで充放電中の表面構造変化を明らかにする。

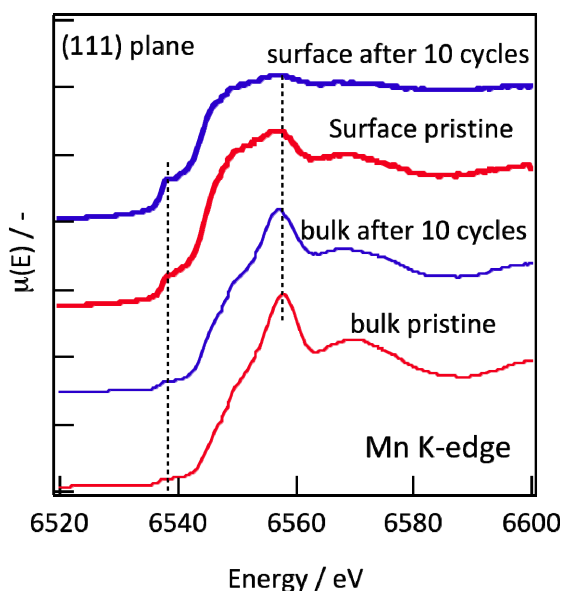


図 1. 充放電前後における LiMn₂O₄(111)膜の表面・バルクの Mn K-edge XANES スペクトル

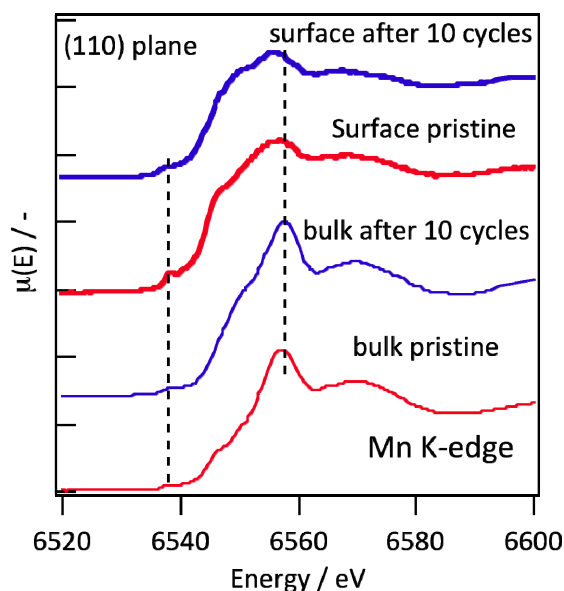


図 2. 充放電前後における LiMn₂O₄(110)膜の表面・バルクの Mn K-edge XANES スペクトル

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).