

硬 X 線光電子分光法によるリチウム電池積層薄膜電極の電子構造解析 Electronic Structural Analysis for Multi-layered Thin Film Lithium Battery Electrodes by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

菅野 了次^a, 平山 雅章^a, 鈴木 耕太^a, Kim KyungSu^a, 田港 聡^a, Jaemin Lim^a,
陰地 宏^b, Jin-Young Son^{b ‡}
Ryoji Kanno^a, Masaaki Hirayama^a, Kota Suzuki^a, KyungSu Kim^a, Sou Taminato^a, Jaemin Lim^a,
Hiroshi Oji^b, 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

リチウム電池負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は SrRuO_3 で表面修飾をすると, その界面 10 nm の領域で高容量を可逆的に示す新規相が形成されると考えられている. 電極全体が新規相からなる多層薄膜電極を構築するため, SrRuO_3 と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を積層させたモデル電極を用いて最表面から内部に渡る電子状態を深さ分解光電子分光測定により調べた. SrRuO_3 と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極からなる界面領域においてのみ, Ti の電子状態が変化することが分かった. また, $\text{SrRuO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{SrRuO}_3$ 電極は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 全体で新規相が形成することを確認した. 薄膜積層法により電極全体が界面領域特有の電子構造を有する電極の合成が可能であることを見出した.

キーワード: 二次電池, HAXPES, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 界面構造

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, リチウム電池の特性改善が求められている. リチウム電池の出力特性, 寿命および安全性向上の鍵は, 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[1-5]. スピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ から $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の組成範囲で可逆的に Li が脱挿入可能であり, 理論容量 170 mAh g^{-1} を有するリチウム電池負極材料である. 近年, 粒子サイズを数 10 nm 以下とした電極において, 1 V(vs. Li/Li^+)以下に新たな放電容量が出現し, 300 mAh g^{-1} 以上の可逆容量が得られることが報告された. さらに, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極表面に SrRuO_3 (SRO) を修飾し, 固体固体界面を形成すると高容量相が安定化し, 容量が維持されることが分かった. 本申請では, 原子レベルで制御した固固界面を有する薄膜電極の充放電時の異なる電位で保持した LTO 電極について, 硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行い, Ti の内殻準位スペクトルから, 界面領域に形成されると考えられる新規相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)単結晶基板上に合成した LTO/SRO, SRO/LTO/SRO エピタキシャル膜をモデル電極として用いた. 各電極の膜厚は LTO(28.3 nm)/SRO(9.0 nm)/SrTiO₃(111), SRO(5.5 nm)/LTO(25.0 nm)/SRO(8.3 nm)/SrTiO₃(111)である. また, 全ての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ることを確認した. HAXPES 測定は, ビームライン BL46XU でアンジュレータ光源とした硬 X 線(7940 eV)を用いて行った. 測定は製膜後, 初期放電 1.0 V 保持後, 初期充電 3.0 V 保持後の試料について行った. 電池作製は 1M-LiPF₆ を含んだ ethylene carbonate/diethyl carbonate(3:7)を電解液とし, 負極には Li 金属を用いた. 試料表面の 대기との副反応, 汚染を防ぐため, 全ての試料は専用のトランスファーベッセルを用いて, グローブボックスから HAXPES 測定チャンバーに直接導入した. 薄膜試料表面に対する光電子の脱出角(TOA)を変えることで, 各試料の表面近傍(TOA = 15, 30°), 内部領域(TOA = 45, 80°)における光電子を検出した. Au 4f_{7/2} の結合エネルギーを 84 eV として校正を行い, 結合エネルギーに変換した.

‡ 現所属: (独)日本原子力研究開発機構

結果および考察：

予備実験より算出した SrRuO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 内における光電子の平均自由行程はそれぞれ約 10 nm, 12 nm であり, この値を基に推定した LTO 電極最表面からの検出深さを TOA と共に示す. 図 1 に得られた LTO/SRO, SRO/LTO/SRO 薄膜の Ti 2p 内殻準位付近の HAXPES スペクトルを示す. C 1s などの基準結合エネルギーを用いて補正を行うことが困難であったため, ここでは各試料における相対的な変化のみを議論する.

合成時

製膜後試料(DRY)における Ti 2p スペクトルは LTO/SRO, SRO/LTO/SRO 電極共に LTO に由来する Ti^{4+} ピークのみ観測された. 合成した LTO の Ti は 4 価であり, 化学量論組成で得られていることを確認した. SRO/LTO/SRO 電極では TOA = 80° (26 nm) と TOA = 30° (12 nm) のスペクトルに顕著な差は観測されなかった. 一方, LTO/SRO 電極では, TOA = 45° (26 nm) のスペクトルが TOA = 15° (10 nm) に比べて, 低結合エネルギー側に存在することを確認した. X 線回折測定では, 両電極共に SRO との界面を有さない LTO 電極に比べて格子が収縮しており, 新規な Li 欠損相が形成したことを確認している. HAXPES 深さ分解測定により, SRO と LTO 電極の界面にのみ新規相が形成し, SRO/LTO/SRO 電極では LTO 電極全体, LTO/SRO 電極では電極内部領域のみに新規相が形成することが分かった.

充放電時

LTO/SRO 電極の Ti 2p スペクトルでは, 初期放電(1D. 1.0 V)で, Ti^{4+} に加え Ti^{3+} に帰属されるピークが出現した. その後, 初期充電(1C. 3.0 V)後において, Ti^{3+} 由来のピークは消失し Ti^{4+} 由来のピークのみ観測された. この変化は, LTO 格子への可逆的な Li 挿入, 脱離により Ti が還元, 酸化されたことを示している. 一方, SRO/LTO/SRO 電極の Ti 2p スペクトルは, 初期放電(1D. 1.0 V)後も Ti^{3+} 由来のピークがほとんど観察されず, LTO/SRO 電極と異なる挙動を示した. これらの結果より, LTO と SRO からなる固固界面形成により LTO 電極全体が界面特有の電子状態を有する場合, 充放電中の電子構造の挙動が変化する可能性を見出した. 充放電試験により, SRO/LTO/SRO 電極は LTO/SRO 電極に比べ放電容量が増大し, 新規相領域に過剰のリチウムを貯蔵することを確認している. 以上の結果から, 薄膜積層法により固固界面を繰り返し形成させることで, 固体固体界面のみに存在するナノ領域を電極全体に広げられる可能性が見出された. また, その電子構造変化は通常の一相からなる電極とは異なることが示された. 今後, 界面特有の構造変化と電極特性との相関を調べることで, 薄膜積層法を利用した高性能電極の設計指針を構築する.

参考文献：

- [1] M. Hirayama et al., *J. power sources*, **168**, 493 (2007).
- [2] M. Hirayama et al., *J. electrochem. Soc.*, **154**, 11, A1065 (2007).
- [3] K. Sakamoto et al., *J. Power Sources*, **174**, 678 (2007).
- [4] K. Sakamoto et al., *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009).
- [5] M. Hirayama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010).

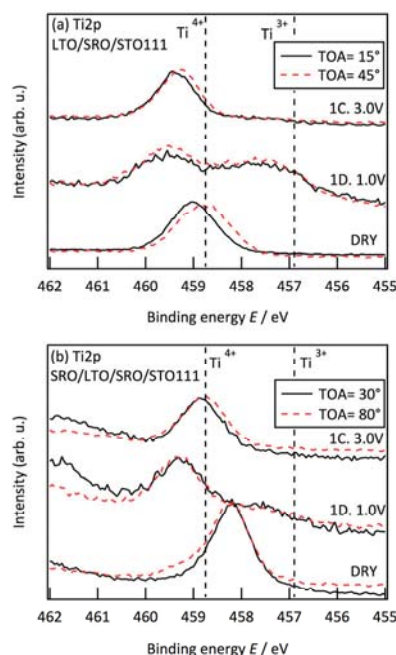


図 1. HAXPES core level spectra of Ti 2p at as-prepared (DRY), 1st discharge (1D. 1.0V) and 1st charge (1C. 3.0V) conditions for (a) LTO/SRO and (b) SRO/LTO/SRO electrodes with various TOA angles.