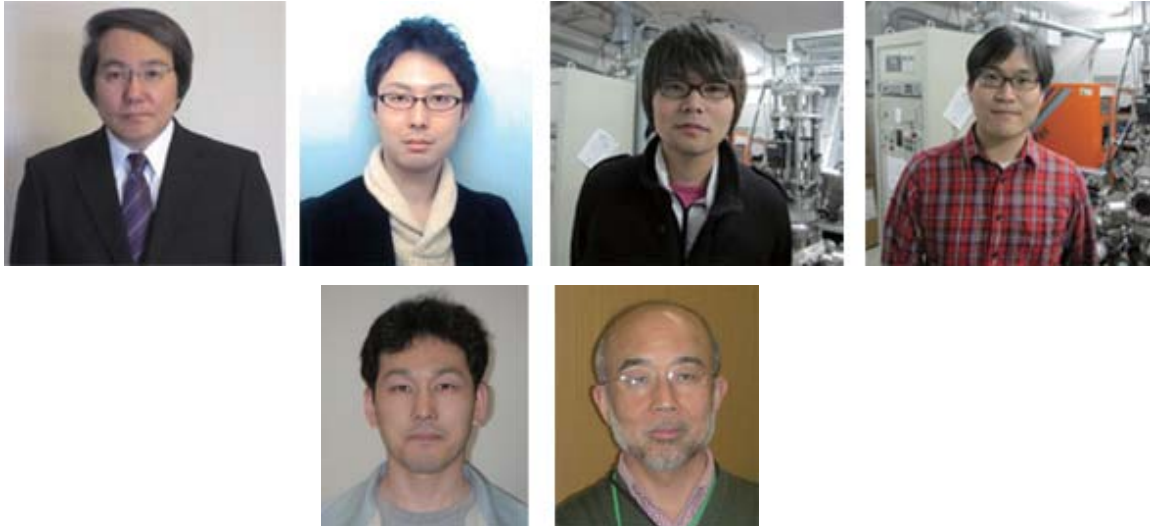


フォーカス 26 <第7回> : 成果事例クローズアップ (放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析)
表面 X 線散乱法によるリチウム電池電極表面構造の直接観測

東京工業大学大学院 菅野了次, 平山雅章, 鈴木耕太, 金 敬洙
 日本原子力研究開発機構 田村和久, 水木純一郎



写真上: 東京工業大学大学院 (左から) 菅野了次, 平山雅章, 鈴木耕太, 金 敬洙
 写真下: 日本原子力研究開発機構 (左から) 田村和久, 水木純一郎

1. はじめに

省エネルギー・環境負荷の立場から、内燃機関から電気化学デバイスへの転換が促されている。リチウム二次電池は技術の蓄積、材料の多様性の観点からその第一候補であり、さらなる容量の増加と入出力速度の向上が望まれている。リチウム電池特性の改善に向けて電極/電解質界面の重要性が指摘されてきた。これまで電気化学、分光学的な手法を用いた解析は試みられてきたが、反応解析を材料開発へと展開するためには、電極界面構造に関する情報が必要不可欠である。東京工業大学は日本原子力研究開発機構と共同で、エピタキシャル薄膜電極に放射光 X 線表面散乱法を適用することで、電池電極界面における構造変化のその場観察に成功した。本稿では、放射光 X 線表面散乱測定から得た電池電極の表面構造変化を基に、電極/電解質界面反応を検討した結果を紹介する。

2. リチウム電池界面反応解析の現状

リチウム電池の電極反応は通常の金属の電気化学と異なり、電極内部へのリチウムのイオン輸送を伴うため、反応に伴う電極の内部構造の変化を電池特性改善の指針として物質開拓が行われてきた。しかし、電気化学反応の開始点である電極/電解質界面での反応が、電池特性を左右することも事実であり、電池特性改善のための研究開発の指針が望まれている。近年、分光学的手法や電子顕微鏡を用いた界面層検出の試みや [1][2][3][4][5][6], 電気化学反応の素過程の解析から [7], 電極/電解質界面の反応を明らかにする試みがなされている。構造制御の立場で電池特性の改善を考える場合、電極界面構造からバルク構造に至る様々なレベルの構造を電池特性と関連づけて指針を立てる必要に迫られている。特に電気二重層での電気化学反応過程や、界面での副反応の詳細を明らかにすることが、充放電反応の高速化を図る上で重要である。電気化学界面では放電に伴い、負極では電極構造中の Li が電解液中にディインターカレートし、正極では電解液中の Li⁺ が電極構造内にインターカレートする。充電ではこの反応の逆反応が進行する。この際の電極界面での反応機構はほとんど調べられていない。金属電極での金属の電析過程など、これまでに調べられている電気化学反応と類似の反応が起こると仮定すると、電解液

*問い合わせ：
 放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析
 (独) 日本原子力研究開発機構
 関西光科学研究所 プロジェクト推進室
 〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
 電話：0791-58-2640
 E-mail：nanonet_office@jaea.go.jp

から電極内部へインターカレートする過程では、次の反応が進行すると考えられる。

1. 溶媒和したリチウムイオンが電解液中を電極表面へ拡散する。
2. 電極表面にリチウムイオンが吸着する。
3. リチウムに溶媒和した溶媒和イオンが脱離する。
4. 電荷交換反応
5. リチウムイオンが電極内部へインターカレートする。
6. リチウムイオンが電極内部を拡散する。

実際には有機溶媒を用いた電解液系であるために水などの不純物の影響を受けやすく、電極特性に大きく影響を与える界面での副反応も重要になってくる。代表的な副反応は表面被膜の形成であり、電解質や電解液の分解や、イオン拡散種であるリチウムとの反応によって、solid electrolyte interphase (SEI) と呼ばれる皮膜が形成する。SEI が負極と正極表面を覆い、電極と電解質が過剰に反応し崩壊することを防ぐことで、安定した充放電特性が得られるとされている。SEI の分析や形成過程の解明が、長期にわたる電池特性改善の鍵として分光法により広く研究されてきた [1][2][3][4][5]。これらの反応は、材料、形態、温度など多くの因子により影響されることから、詳細な反応機構の解明は困難であり、電極界面構造制御の指針が得られていない。

3. X線表面散乱法による界面構造の検出方法

我々は電池電極界面の検出手法として、単結晶上に成長させたエピタキシャル薄膜電極を用いた X 線表面散乱測定を用いた [7][8][9][10]。この手法の利点を次に挙げる。

- ① X 線表面散乱測定（回折、反射率）で表面数 nm からの構造変化をその場観察できる。
- ② 配向制御した薄膜電極により反応面を規定できる
- ③ ドメインサイズ、平滑性により粒界、表面形態の影響を制御できる。

このような利点からエピタキシャル薄膜は電気化学デバイスの界面反応解析に適しているが、これまでに実用デバイスへ適用された例はない。

我々は固相法で合成した各電極材料をターゲットとして、パルスレーザー堆積 (PLD) 法で SrTiO₃:0.5%Nb 単結晶基板上にエピタキシャル薄膜を作製した。成長条件は温度、レーザーエネルギー、基板・ターゲット間距離、基板結晶面等を変化させることで最適化できる。薄膜の配向は薄膜 X 線回折測定 (Rigaku: ATX-G) で基板面直 (out-of-plane)、面内方向 (in plane) から決定した。得られたエピタキシャル薄膜電極を用いて、電解液浸漬前後、電池作製後、初期充放電における電極構造変化を、SPring-8 にある原子力機構専用ビームライン BL14B1 における in situ X 線散乱測定 (反射率、バルク・表面回折) で追跡した。反射率測定から得られた反射率曲線をソフトウェア Parratt32 で解析し、各層の膜厚、密度、界

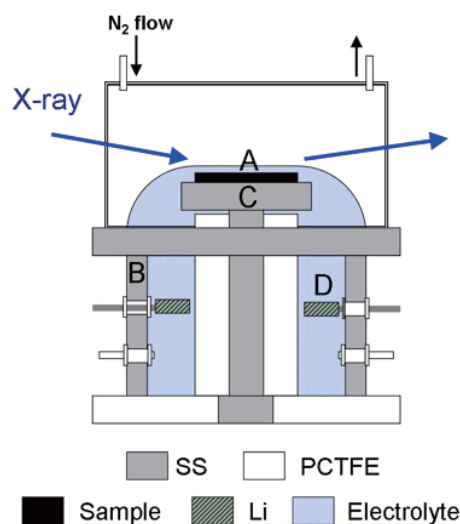


図1 X線表面散乱測定に用いた電気化学セル

面粗さを算出して薄膜界面構造を検討した。バルク回折測定では薄膜内部構造を、全反射条件で行う表面回折では薄膜表面構造変化を検出した。実験に使用した電気化学セルを図1に示す。電気化学測定は対極 Li、電解液 1M-LiPF₆ EC/DEC(3:7) として電圧制御で行った。

4. 代表的な電極における界面構造と反応機構

これまでに代表的な正極材料である層状岩塩型、スピネル型についてエピタキシャル薄膜電極を作製し、X 線表面散乱測定で界面構造変化を調べてきた。本稿では、主に充放電初期過程における電極/電解質界面反応について述べる。

4.1 層状岩塩型電極 [8][9][10][11][12]

二次元骨格構造を有する LiCoO₂, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ いずれの材料においても SrTiO₃ 基板面 (110), (111) に対して、それぞれ面直に 110, 003 配向したエピタキシャル薄膜作製に成功した。電気化学測定からリチウム拡散面が基板に垂直な 110 配向膜は、平行な 003 配向膜よりもインターカレーション活性が高く、結晶面依存性を示した。反射率解析から、作製した薄膜表面は配向によらず密度約 2.0gcm⁻³ の皮膜で覆われていることが明らかになった。これより電極内 Li と大気中の水分や二酸化炭素との反応による Li₂CO₃ (2.1gcm⁻³) や LiOH (1.4gcm⁻³) の形成が示唆された。これらの不純物相は電解液浸漬時に消失し、電解液中へ溶解した。充放電初期段階における電極界面変化を追跡した結果、インターカレーション活性の高い 110 面上でのみ電解液の分解生成物と推察される表面皮膜の形成が観測され、表面粗さが増大した。これらの界面反応の挙動はおおむね材料組成にはよらず、層状岩塩型電極表面上における皮膜形成へのインターカレーション反応の関与が明らかに

なった。

界面反応下における結晶構造変化は放射光 X 線（表面）回折で検出した。図 2, 3 に 110, 003 配向した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 膜のバルク・表面回折図形を示す。インターカレーション活性を示した (110) 面では可逆的なバルク構造変化が観測された。一方、表面 006 反射は電解液浸漬時 (EL) に消失し、電池作製後に強度が回復し、充放電中 3.0-4.2V の範囲ではほとんど変化しなかった。電極表面は内部とは異なり電解液浸漬時に大きな原子配列の変化が起きることが明らかになった。インターカレーション不活性な (003) 面はバルク・表面構造ともに変化せず界面反応性も低かった。図 4 に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 電極反応をまとめる。Li の二次元拡散に関連した異方的な電極反応性を有することを明らかにした。

4.2 スピネル型電極 [13]

$\text{SrTiO}_3(100)$, (110), (111) 各基板上に PLD 法で作製した LiMn_2O_4 薄膜は、いずれも基板方位に沿ってエピタ

キシャル成長した。充放電試験の結果、全ての面がインターカレーション活性を有した。この結果はスピネル格子内でリチウムが三次元拡散することに一致する。反射率解析から、いずれの面上にも不純物皮膜が観測され、電解液浸漬により溶解したが、SEI 相の形成は (111) 面上にのみ観測され、界面反応の異方性が存在した。In situ 反射率測定により、初期充電中における電極構造変化を追跡した結果、界面反応性の低い (110) 面では、電極膜厚の減少、粗さが増大し、(111) 面と比較して低い電極安定性を示した。以上より、 LiMn_2O_4 電極結晶面により界面反応性が異なり、その差が電極安定性に影響することが明らかとなった。

LiMn_2O_4 電極の結晶構造を放射光 X 線回折で直接観察することにより、電極反応初期の構造変化を検討した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(111)$, (110) いずれの配向面も、初期充電中の電極バルクの構造変化において、リチウムディインターカレーションに伴う格子収縮が観測された。また放電中に 2.0V まで電位を低下させた場合には、立方晶から正方晶への転移が観測された。リチウムの電極内三次元拡散

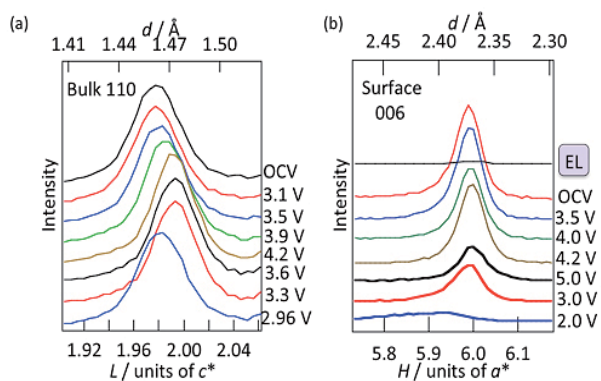


図2 エピタキシャル $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2(110)$ 薄膜の In situ X 線回折図形。
(a) バルク 110 反射, (b) 表面 006 反射。

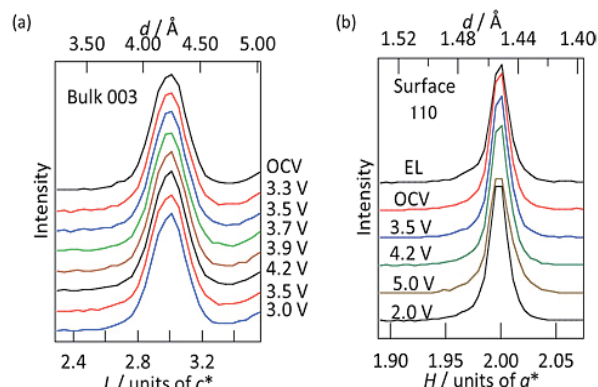


図3 エピタキシャル $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2(003)$ 薄膜の In situ X 線回折図形。
(a) バルク 003 反射, (b) 表面 110 反射

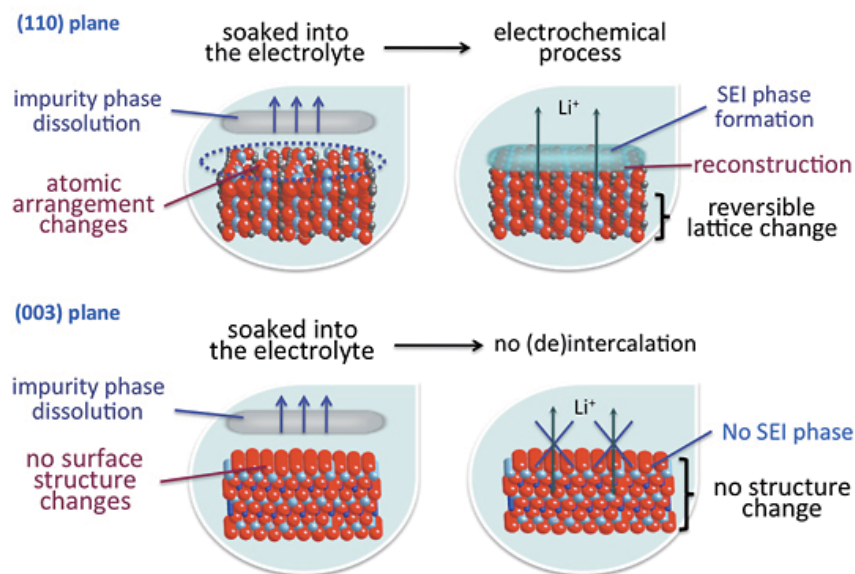


図4 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 電極における (110) 面と (003) 面の界面反応性の違い。

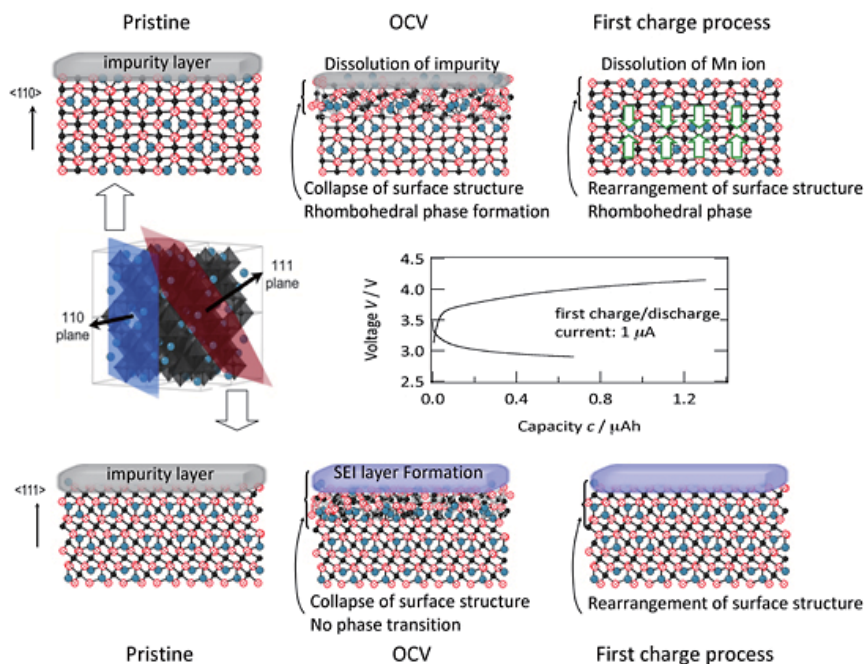


図5 LiMn₂O₄電極における(111)面と(110)面の界面反応性の違い。

に一致して、反応面による差は観測されなかった。一方、表面X線回折測定ではLiMn₂O₄(110)、(111)いずれの反射も、電池作製により回折強度が低下し、初期充電中に回復した。バルク構造と異なり表面構造は反応初期段階に劇的な構造変化を示すことが明らかになった。回折図形のシミュレーションから、この構造変化は、原子位置のずれと再配列とによって説明することが出来る。電解液浸漬後、LiMn₂O₄(110)の表面<111>方向に新たな反射が観測された。これは立方晶LiMn₂O₄の相転移によって生じた反射と考えられ、この転移は不可逆であり電極劣化との関連が示唆された。図5に反射率および回折測定から得られた電極初期における表面変化をまとめた。表面皮膜形成に依らず原子位置のずれ・再配列現象が観測されたことから、表面の結晶構造変化は皮膜形成に由来した変化ではなく、リチウムの脱挿入反応に起因することが示唆された。一方、電極表面における相転移は、表面皮膜が形成されず不安定な(110)面上で観測されたことから、表面皮膜が電極表面の相転移を抑制していることが示唆された。以上、反射率測定、回折法による電極界面の直接観測を組み合わせることで、これまで不明であった電極界面反応過程の一部を検出することに成功した。

5. まとめ

層状岩塩型LiCoO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、スピネル型LiMn₂O₄の各材料について、エピタキシャル薄膜電極を作製し、充放電初期過程における皮膜生成、電極溶出、表面結晶構造変化を検出し、電極/電解質界面

反応を検討した。材料によらず作製した膜の表面はLiを含んだ不純物相で覆われており、大気成分との界面反応を示唆された。電解液浸漬から初期充電にかけての初期過程では不純物相の溶出やSEI層の形成等の界面反応が進行し、対応して電極表面では原子配列が劇的に変化し、バルク構造とは異なる挙動を示した。界面反応や界面構造は材料、組成、結晶面により変化し、LiMn₂O₄ではサイクル特性への関連が示唆された。反応場を規定した薄膜電極を作製し、X線散乱法で電極表面構造変化を明らかにすることで、電極界面挙動を反応初期段階から直接観測することが可能になった。これまででは、安定な電極界面を試行錯誤によって構築する開発手法がもっぱら用いられてきたが、複雑な実用電気化学界面においても、構造化学に基づく開発の指針が得られることが今後期待される。

謝辞

本報告の放射光X線散乱測定は、独立行政法人日本原子力研究開発機構(JAEA)が文部科学省の委託を受け実施する、「先端研究施設共用イノベーション創出事業(ナノテクノロジーネットワーク)」による研究支援を受けて実施しました。

参考文献

- [1] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, and G. Salitra, J. Electrochem. Soc., 145, 3024 (1998).
- [2] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra,

- Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, and M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1322 (2000).
- [3] K. Araki and N. Sato, *J. Power Sources*, 124, 124 (2003).
- [4] Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, and K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A68 (2001).
- [5] M. Menetrier, C. Vaysse, L. Croguennec, C. Delmas, C. Jordy, F. Bonhomme, and P. Biensan, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A140 (2004).
- [6] D. P. Abraham, R.D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 4, 620 (2002).
- [7] T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2151 (2005).
- [8] M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura and J. Mizuki, *Electrochim. Acta*, 53, 871 (2007).
- [9] 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).
- [10] K. Sakamoto, H. Konishi, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Power Sources*, 174, 678 (2007).
- [11] K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *Chem. Mater.*, 21(13), 2632-2640 (2009).
- [12] K. Sakamoto, M. Hirayama, H. Konishi, N. Sonoyama, N. Dupré, D. Guyomard, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 3815-3823 (2010).
- [13] M. Hirayama, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A1065 (2007).

(東京工業大学大学院 総合理工学研究科 平山雅章)