

全反射X線吸収分光法による 電極／電解液界面の充放電その場観察

In situ Total-reflection X-ray Absorption Spectroscopy of Electrode/Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries

高松 大郊
Takamatsu Daiko

折笠 有基
Orikasa Yuki

平野 辰巳
Hirano Tatsumi

小久見 善八
Ogumi Zempachi

大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県) において、リチウムイオン二次電池の電極最表面のX線吸収分光 (XAS) を測定した。パルスレーザー堆積法で白金基板上に作製したLiCoO₂薄膜電極に、Co-K吸収端の全反射蛍光XAS (TRF-XAS) 法を適用することで、電極最表面(3 nm 深さ)のCoの化学状態を抽出計測することに成功した。さらに、充放電制御させながらTRF-XAS測定が可能な実験系を構築し、電池作動環境下でのLiCoO₂電極と電解液のナノ界面挙動のその場観察に成功した。電極最表面のCoが電解液によって還元され、電解液浸漬直後から電極劣化が始まっていることが示唆された。また、界面反応制御の有力な手法の一つである活物質表面被覆の例として、ZrO₂被覆がこの初期劣化を抑制することを実証し、リチウムイオン二次電池の長寿命化の指針を得た。

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、携帯電話・ノートパソコンなどのポータブル機器の電源や自動車のスタータとして幅広く使われている。近年になって、ハイブリッド自動車や電気自動車、自然エネルギー貯蔵などの新たな用途が期待されており、エネルギー環境問題の解決に必要な不可欠なキーデバイスである^{1)~3)}。そのためには、リチウムイオン二次電池のさらなる高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化が課題であり、電池内で起こる反応を十分理解して、改善策を練る必要がある。

リチウムイオン二次電池は、正極から負極(あるいは負極から正極)の電極間を、有機電解液を介してリチウムイオンが移動することで電極反応が進行する。リチウムイオン二次電池の内部では、ナノオーダーの電極活物質／電解液界面におけるリチウムイオンの溶媒和・脱溶媒和と電荷移動、サブマイクロオーダーの一次粒子で構成される活物質粒子バルクへのリチウムイオンの挿入・脱離反応、サブミリオーダーの厚さでシート状に形成される活物質粒子・

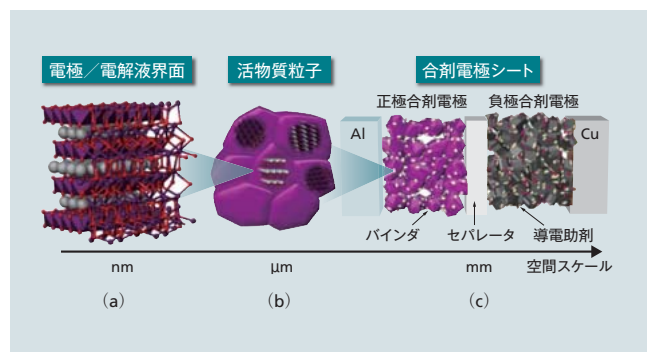


図1 | リチウムイオン二次電池の階層構造

正極／セパレータ／負極からなるサブミリオーダーの合剤電極シート(c)、サブマイクロオーダーの活物質粒子(b)、ナノオーダーの電極活物質／電解液界面(a)を示す。

導電助剤・バインダ(結着剤)から成る合剤電極における反応分布といったように、さまざまな空間的な階層構造が存在する(図1参照)。さらに時間スケールにおいても、ミリ秒程度で生じるイオン移動や界面層生成と、年レベルで進行する副次反応に起因する劣化過程といった時間的な階層構造が存在する。

これらの空間的・時間的な階層構造が関連した反応過程が、電池の耐久性・出力特性・安定性などの特性に大きな影響を及ぼす。しかし、リチウムイオン二次電池は密封されており、内部の可視化が容易でないため、この電池反応の階層構造が電池特性に与える影響は明らかにされていない。

これらを解明するためには、電池の反応が起こる「その場」(in situ)観察が可能な新しい解析技術の確立が必要である。

ここでは、全反射X線吸収分光法による電極／電解液界面の充放電その場観察について述べる。

2. シンクロトロン放射光を用いた電池解析

シンクロトロン放射光の特徴として、(1) 高強度かつ透過能が高いこと、(2) 大気中で測定ができること、(3) ビームの絞りや検出器の工夫によってミリからナノ程度までの空間分解能を実現できること、(4) エネルギーが可変であり、解析手法としてのバリエーションが広いことなどが挙げられる。(1)と(2)は、密閉されたリチウムイオン二次電池の非破壊評価に有効で、ラミネートセルなどの実用電池系のその場測定・解析を可能にする。(3)は、空間的な階層構造を有する電池反応において、さまざまなスケールでの挙動解析に適している。(4)は、XRD (X-ray Diffraction: X線回折法)による電極活物質の結晶構造解析、XAS (X-ray Absorption Spectroscopy: X線吸収分光法)による電子・局所構造解析、PES (Photo-emission Spectroscopy: 光電子分光法)による結合状態・化合物同定、といった多様な解析を可能にする^{4)~7)}。

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の国家プロジェクトである RISING (Research and Development Initiative for Scientific Innovation of New Generation Batteries: 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業) プロジェクトでは、産官学が連携し、高輝度放射光・高強度パルス中性子などの量子ビーム技術を用いて、高い空間分解能・時間分解能、元素選別性を備える、世界最先端の蓄電池解析用その場測定技術の開発を進めている⁸⁾。

次に、RISING プロジェクトの一環として実施したリチウムイオン二次電池における電極/電解液界面反応のその場解析技術とその結果について述べる。

3. リチウムイオン二次電池における界面反応

従来、リチウムイオン二次電池の研究開発は、正極・負極に用いる活物質において、新規あるいは既存材料を効果的に選択することで電池特性を改善することに注力されてきた^{9)~11)}。これは、電極に用いる活物質材料のバルク特性が、エネルギー密度・電池容量を規定するためである。一方、電気自動車や定置型蓄電池など使用期間が長い用途で必要になる寿命特性は、電極/電解液界面での副反応(特に正極側)に依存することが共通認識になっている^{12), 13)}。

図2の模式図で示したように、電極反応進行時、電極/電解液界面では、イオンの溶媒和・脱溶媒和による界面層 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) の形成、イオン挿入・脱離に伴う電極の電子・局所構造の変化、リチウムイオンの化学ポテンシャル勾配に伴う電気二重層・空間電荷層が生じており、これら種々の界面反応がリチウムイオン二次電池のサイクル特性や出力特性の限界を規定していると考えられる。そのため、蓄電池の性能向上には、電極/電解

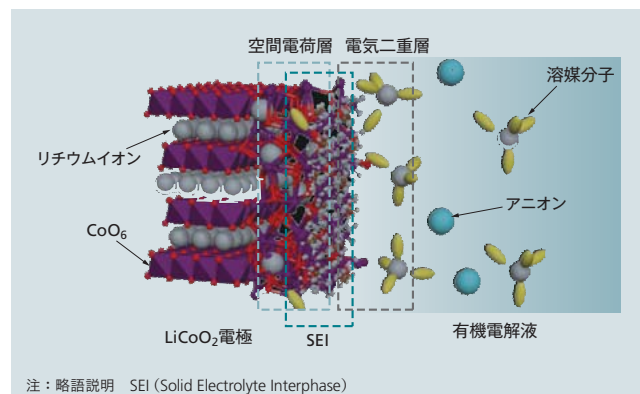


図2 | 電極/電解液界面反応

溶媒和されたリチウムイオン、アニオンから成る有機電解液とLiCoO₂電極活物質の間のナノ界面の概念図を示す。電解液側に電気二重層、電極側に空間電荷層、界面にSEIが形成される。

液界面の詳細を明らかにし、その界面反応を制御することが必要不可欠である。しかしながら、この界面の化学状態を直接観測する手段は確立されておらず、反応機構については未知の部分が多い。これは、界面反応が数ナノメートルのオーダーで起こり、この領域での挙動を電池作動状態で観察する手法が確立されていないことに起因する。そのため、電池作動状態でナノ界面を直接観察する手法を確立することができれば、界面反応メカニズムの解明、さらには、これまで不明瞭であった電極/電解液界面の設計指針の確立につながる可能性が高い。

リチウムイオン二次電池におけるこれまでの状態分析は、主として使用後の実用電池を解体して、各種測定手法で評価するものであった。実用電池では、合剤電極特有の三次元構造のため、電極/電解液界面の規定が困難である。また、解体後の解析では、解体による状態変化の懸念があり、得られるデータの解釈が推測の域を出ない。その結果、電池における界面反応機構はいまだにブラックボックスのままであるのが現状である。最も一般的な電極活物質であるLiCoO₂においてでさえも、耐久性や出力特性を左右する因子はいまだ不明確であり、界面挙動の詳細を明らかにしたうでの特性向上が望まれている。

4. XAS

XASは、内殻電子の励起を利用した分光法で、元素固有のエネルギーのX線を試料に照射した際の吸収端近傍の吸収スペクトルを測定する。吸収端近傍の領域をXANES (X-ray Absorption Near-edge Structure)、そして、これよりも高エネルギー側をEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。XANESは、内殻電子の非占有軌道への励起過程であるため、測定対象元素の空間対称性や価数に関する情報(電子構造)が得られる。EXAFSは、励起された電子の隣接原子による散乱・干渉効果であり、そ

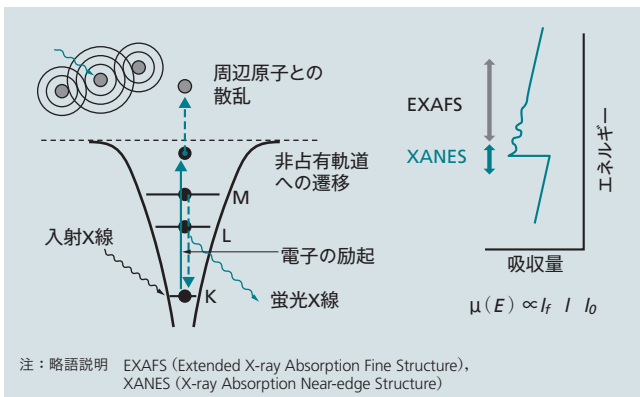


図3 | XASの原理図

元素固有のX線吸収スペクトルから目的元素の化学状態を知ることができる。XANESから価数などの電子構造の情報が、EXAFSから原子間距離などの局所構造の情報が得られる。

の振動構造を解析することにより、測定対象元素の周囲の原子配置（原子間距離や配位数など）の情報が得られ、局所構造を決定することができる^{14)~16)}（図3参照）。

X線の透過率は次式で表わされる。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t) \quad (1)$$

ここで、 I_0 ：入射X線強度、 I ：透過X線強度、 μ ：吸収係数 (cm^{-1})、 t ：試料の厚さ (cm) である。最も一般的な測定法は、試料を透過してきたX線の強度をイオンチャンバで測定する透過法であるが、ほかにも、試料のX線吸収によって放出される蛍光X線を測定する蛍光法（蛍光X線強度 $I_f \propto$ 吸収係数）、転換電子を収集してX線の吸収量を見積もる転換電子収量法などがある。XASの特徴として、試料の結晶性によらず適用できることが挙げられ、アモルファス試料にも適用できる。

リチウムイオン二次電池の正極活物質には遷移金属酸化物 (LiM_xO_y ； $M = \text{Fe, Co, Mn, Ni}$ など) が一般的に用いられ、これらの金属元素の吸収端のエネルギーは、高い透過力がある硬X線領域に相当するため、この高い透過力を用いれば、リチウムイオン二次電池の作動環境下でのその場計測が可能になる。しかし、電池作動状態でナノメートルオーダーの電極/電解液の界面領域を有効に観察する手法がなく、適切な解析手法の開発が望まれていた。

われわれは、電極/電解液の界面領域では、電極の結晶構造が乱れて規則性を失っている可能性があるため、放射光硬X線XASを用いた電極の最表面状態の解析が、最も有望な手段であると考え、以下の検討を行った。

5. 全反射蛍光XASによる電極ナノ界面のその場計測

XASを用いて電極の最表面情報を得るためには、2つの重要な課題がある。1つ目は、界面が明確に規定できる平坦な電極表面を構築すること、2つ目は、電極最表面をナ

ノメートルスケールという高い空間分解能で計測できるXAS手法の確立である。

5.1 薄膜モデル電極による界面の規定

一般に、リチウムイオン二次電池に用いられている電極構成は、 LiCoO_2 などの電極活物質粒子に、電子伝導性の導電助剤とこれらを接着するためのバインダを混ぜ合わせ、アルミなどの集電箔（はく）に塗布したものが用いられている。このようないわゆる合剤電極は、複雑なモロフォロジーを有するため、電極/電解液界面を規定することが困難である。この課題を解決するために、導電性の基板上に電極活物質だけで構成された緻密な薄膜を堆積させた薄膜モデル電極を用いることで、測定エリア内で十分に平滑な電極表面を作り、電解液と接する界面を構成することにした（図4参照）。

この研究では、鏡面研磨した平坦な白金基板上にパルスレーザー堆積（PLD：Pulsed Laser Deposition）法で LiCoO_2 薄膜を作製し、モデル電極とした。薄膜を用いたモデル電極においても実用電池と同様の電池特性を再現するために、理想的な単結晶薄膜ではなく、あえて実電池系と同様の多結晶薄膜となるような成膜条件を検討した。その結果、得られた LiCoO_2 薄膜は、透過電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscopy）像から膜厚が約50 nm、XRD測定から単相の LiCoO_2 から成る多結晶性、原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscopy）から表面粗さが

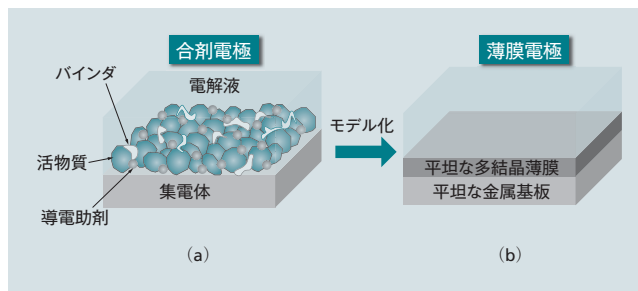


図4 | 界面反応を顕在化するための薄膜モデル化

活物質の他にバインダや導電助剤が含まれた複雑な三次元構造からなる合剤電極 (a)、緻密な活物質のみから成る平滑表面を有する薄膜電極 (b) を示す。

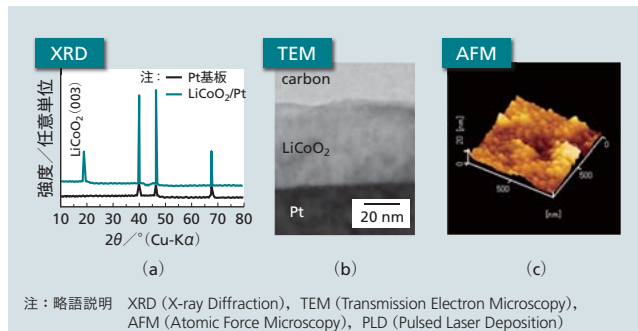


図5 | PLDで成膜した LiCoO_2 薄膜の構造評価結果

LiCoO_2 堆積前後のXRD結果 (a)、断面TEM像 (b)、 LiCoO_2 薄膜表面のAFM表面凹凸像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 領域) (c) を示す。

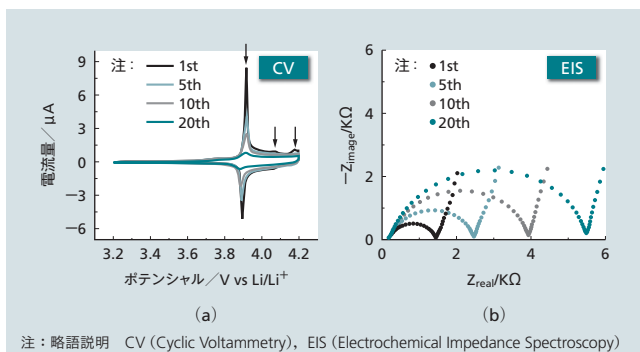


図6 | LiCoO₂薄膜の電気化学特性結果

作用極: LiCoO₂/Pt, 対極・参照極: リチウム金属にて測定した, 電位範囲3.2~4.2 V (vs Li/Li⁺), 走査速度0.1 mV/sでのCV (a), 4.0 V (vs Li/Li⁺), 25°CでのEISナイキストプロット (b) を示す。

2 nm以下であった¹⁷⁾ (図5参照)。

LiCoO₂薄膜電極の電気化学特性は, 金属リチウムを対極・参照極とした三極セルを用いて, サイクリックボルタンメトリー (CV: Cyclic Voltammetry) と交流インピーダンス測定 (EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy) で評価した (図6参照)。LiCoO₂に典型的な3.9 V (versus Li/Li⁺) 付近の大きなピーク (2種類の菱面体晶相の二相共存下でのLi⁺挿入脱離に由来) と, 4.08 Vおよび4.18 V付近に観察される小さいピーク (Li_xCoO₂の菱面体晶/単斜相の相転移に由来) が明瞭に観察されている^{18), 19)}。充放電サイクルに伴い, CVのピークの大きさが徐々に小さくなり, ピークセパレーションも大きくなっている。EISの電荷移動抵抗も, サイクルに伴い徐々に増加した。これらの結果は, 多結晶LiCoO₂薄膜の可逆性が充放電サイクルに伴い徐々に減少していることを示している。一般に合剤電極においての4.2 V上限でのCVは, Li_{1-x}CoO₂における0 ≤ x ≤ 0.55という可逆的な領域に相当する^{20), 21)}。しかし, 薄膜電極では, 界面が占める割合が合剤電極に比べて大きいため, 実際の合剤電極の耐久性に比べて加速劣化していると言える。

以上から, 作製したLiCoO₂薄膜は, 合剤電極と同様の電気化学特性および構造を有するナノメートルスケールで平滑なモデル電極であることが確認された。

5.2 全反射法による界面情報の抽出

全反射とは, 屈折率が大きい媒質から小さい媒質に光が入る際に, 入射角がある臨界値以下のときに, 物質を透過せず, すべて反射される現象である。われわれは, 全反射条件を用いたTRF-XAS (Total-reflection Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy: 蛍光XAS) による電極の界面情報の抽出に取り組んだ。X線の波長領域では, 気体の屈折率よりも固体の屈折率の方が小さいので, 臨界角以下の入射角で, 平坦な試料表面にX線を入射させた場合には全反

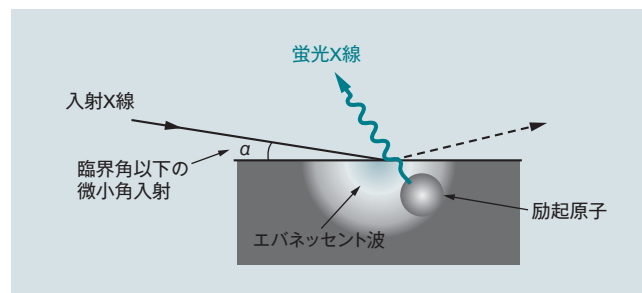


図7 | 全反射蛍光XAS法の測定原理図

全反射条件にて目的元素の蛍光X線を計測することで試料の表面情報のみを抽出する。試料へのX線の侵入深さはエバネッセント波の領域に限られる。

射が起きる。このとき, X線の物質中への侵入深さはエバネッセント波の領域 (数nmほど) に限られる。この領域内の原子だけからの蛍光X線を検出することで, 電極表面情報だけを抽出計測することが可能になる (図7参照)。

LiCoO₂への全反射臨界角は以下のように見積もった。試料に入射するX線の平面波を $E_0 e^{i(kz - \omega t)}$ とすると, 試料の屈折率 n は次式で表される²²⁾。

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2)$$

ここで, δ : 複素屈折率の実部の1からのずれ量, β : 吸収を表す量でのおおの10⁻⁵および10⁻⁶程度である。 δ および β は, 異常分散効果を考慮した原子散乱因子 $f (= f_0 + f' + if'')$ により, 次式で表される。

$$\delta = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \phi \sum_i x_i (f_0 + f')_i, \quad \beta = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \phi \sum_i x_i f''_i \quad (3)$$

ここで, r_0 : 古典電子半径, λ : X線波長, ϕ : 単位体積中の分子の個数, x_i : 分子中の原子の個数である。式(3)から δ および β は密度に比例することが分かる。試料に入射したX線の透過平面波の波数ベクトルの z 成分 k , X線の斜入射角 α , 透過平面波の強度が $1/e$ となる侵入深さ D は次式となる。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha}, \quad D = \frac{1}{2\text{Im}(k)} \quad (4)$$

Co-K吸収端エネルギー (7.7 keV) におけるLiCoO₂ (密度5.05 g/cm³) へのX線の侵入深さとX線強度 (フレネル透過係数の強度の2乗) の計算結果を図8 (a) に示す。X線強度の最大値をとる0.28°が, 全反射臨界角であると見積もられた²³⁾。

LiCoO₂薄膜に対してCo-K吸収端エネルギーのX線を入射させ, 試料からの蛍光X線を検出した。測定は, 大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL01B1 において, 19素子半導体検出器を用いて実施した。図8 (b) は, X線の薄膜への入射角度を変化させた際の, Co-K蛍光X線強度の測定結果である²³⁾。

入射角0.3°付近で全反射に特有の蛍光X線強度の著しい

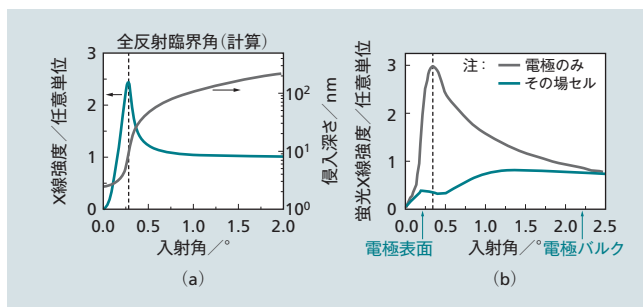


図8 | Co-K吸収端エネルギー(7.7 keV)の入射X線における全反射条件の検証結果

LiCoO₂のX線強度と侵入深さの計算結果(a), LiCoO₂電極のみとその場合セルにおけるCo蛍光X線強度の入射X線角度依存性の実験結果(b)を示す。

増強が観察された。計算結果と実験結果を比べると、全反射臨界角の計算値と実測値がよく一致していたことから、入射角制御によりLiCoO₂薄膜へのX線侵入深さを規定することができる。この臨界角付近で蛍光XAS測定を行うことが、検出強度の観点からは有効であるが、臨界角付近では反射率およびX線吸収深度が大きく変化するため、エネルギーを走査するXAS測定ではX線の侵入深さが顕著に変化する可能性が高く、電極最表面の観察という目的には適さない。そのため、臨界角よりも低角側の入射角において全反射スペクトルを計測することにした。全反射条件(臨界角より低角側)である入射角0.2°においてX線の侵入深さが3 nmと見積もれたことから、この入射角で得られた蛍光XASを「電極表面」だけからの情報とした。一方、「電極バルク」の情報は、入射角2.2°(侵入深さ: 50 nm以上)とした。

このように、全反射現象を用いることで、計測される蛍光XASの検出深さをナノメートル分解能で制御できることが分かる。

5.3 その場セル

リチウムイオン二次電池の作動条件下でのその場界面計測を実現するために、充放電状態を制御しながら蛍光XASが計測できるセルを作製した²³⁾(図9参照)。正極の

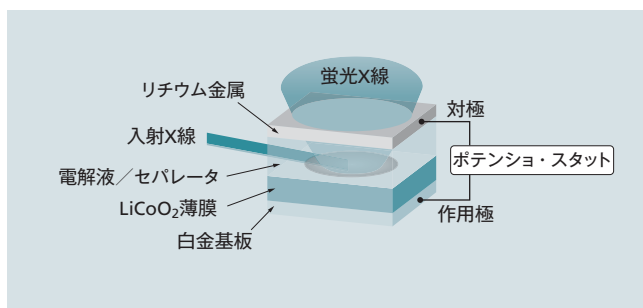


図9 | TRF-XAS計測用その場セルの模式図

作用極: LiCoO₂/Ptと対極: リチウム金属を、電解液(1M LiClO₄ in EC/DEC)に浸漬したセパレータを隔てて対向させた二極セルの模式図を示す。LiCoO₂からの蛍光X線は、リチウム・セパレータ越しに検出する。

LiCoO₂薄膜/白金基板と対極のリチウム金属が対向した2極式のセル構成で、電解液[1 mol dm⁻³ LiClO₄ in EC:DEC=1:1]に浸漬したセパレータを正負極間に挿入した。外気からの水分や酸素の混入が起こらないよう、セル内部は不活性ガス(Heガス)で置換された気密構造とした。このセルで入射角を変えて蛍光X線吸収を観察したところ、セパレータ・電解液部分での透過率が低いために蛍光X線強度は大幅に減少したものの、全反射特有の強度変化が観察された[図8(b)参照]。また、このセルを用いたCV測定においても、LiCoO₂薄膜が良好な可逆性を有することを確認した。以上により、電極/電解液界面における電子・局所構造をTRF-XAS法によって、その場計測するための測定条件が満たされた。

5.4 電解液浸漬時のLiCoO₂電極最表面の挙動

図10(a)は、LiCoO₂薄膜の電解液浸漬前後における電極表面のXANES測定結果である²³⁾。浸漬後のスペクトルは、浸漬前よりも低エネルギー側にシフトしていることが分かる。XANESの吸収端は、遷移金属の平均価数によってシフトすることが知られており、低エネルギー側へのシフトは低価数になっていることを示している^{24), 25)}。つまり、LiCoO₂電極の表面のCoが有機電解液との接触により還元されたことになる。一方、電極バルクのXANESスペクトルは、電解液の浸漬前後で変化がなかった[図10(b)参照]。このことから、電解液接触によるCoの還元挙動は、電極最表面に特有の挙動であると言える。

5.5 充放電中その場TRF-XAS結果

充放電中の電極表面と電極バルクのXANESスペクトル(XANES領域より十分高エネルギー側の8 keVで規格化)、および各XANESスペクトルの規格化強度0.5における吸収端エネルギーの変化を図11に示す。電極バルク側に注目すると、XANESスペクトルが、充電に伴い高エネルギー側にシフトする。

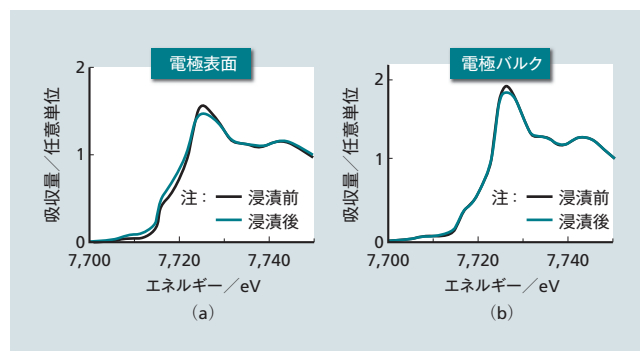


図10 | 電解液浸漬前後の電極表面(a), 電極バルク(b)のCo-K端のTRF-XANESスペクトル

入射角0.2°[図8(b)の電極表面]でのXANES結果(a), 入射角2.2°[図8(b)の電極バルク]でのXANES結果(b)を示す。

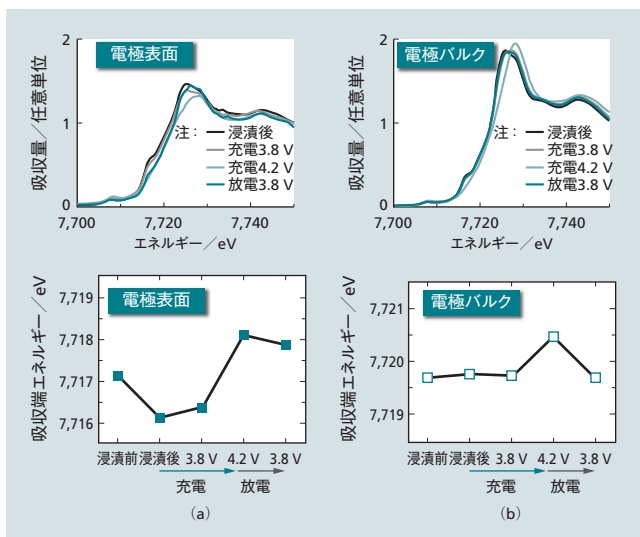


図11 | 充放電中の電極表面 (a)、電極バルク (b) のCo-K端のTRF-XANESスペクトルと吸収端エネルギーの変化

電解液浸漬前後、充電3.8 V、充電4.2 V、放電3.8 Vの順で電位制御しながら取得したXANESスペクトルである。各XANESスペクトルの吸収量0.5における吸収端エネルギー変化を示す。

ギー側に、放電に伴い低エネルギー側にシフトしている。これは、 LiCoO_2 からのLi脱離によるCo酸化反応と、Li挿入によるCo還元反応がそれぞれ進行していることを示している。吸収端エネルギーも、充放電後に元の位置に戻っていることが分かる。一方、電極表面のXANESスペクトルは、充放電に伴うスペクトルの変化は観察されたが、吸収端エネルギーは元の位置には戻っていない。このことから、電極バルクは充放電過程で可逆性よく電極反応が進行しているのに対し、電極表面では不可逆な反応挙動を示すことが明らかになった²³⁾。

5.6 LiCoO_2 電極の初期劣化メカニズム

XANESで得られた最表面Co還元は、従来、全く予想

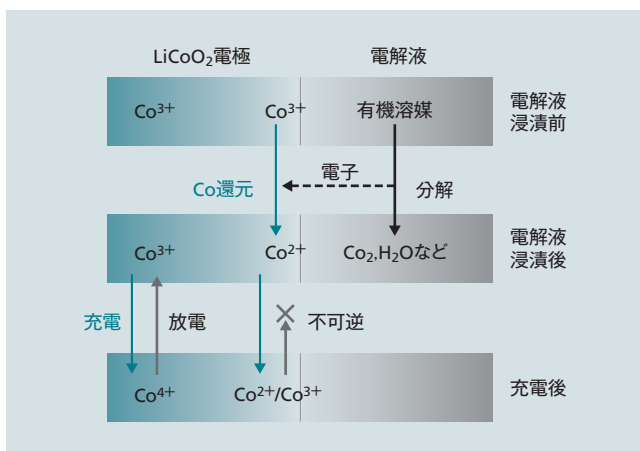


図12 | 推測された電極/電解液ナノ界面における電極の初期劣化挙動の模式図

電解液浸漬前： LiCoO_2 電極バルク、電極表面ともに Co^{3+} 、電解液浸漬後：バルクは Co^{3+} のままだが、表面は Co^{2+} に還元、充放電過程：バルクは $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$ の可逆的な挙動だが、表面は不可逆挙動である。

されていなかった現象であったため、その妥当性を調べるために、この研究ではさらに量子力学に基づく理論計算によるエネルギー評価を行った^{23), 26)}。その結果、電解液中の有機溶媒が LiCoO_2 電極の最表面に作用して、有機溶媒の酸化とコバルト種の還元が同時に起こることの妥当性を確認した。

図12は、XASの実験結果および理論計算の結果から推測される電極/電解液ナノ界面での電極の初期劣化挙動の模式図である。電解液への浸漬直後、電解液からの電子移動による LiCoO_2 電極表面のコバルト種の還元と有機溶媒の酸化分解が同時に起こり、電極/電解液ナノ界面には、 Co^{2+} 種から成る極薄(数ナノメートル)な不可逆反応層(e.g. $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$)が形成される。この不可逆反応層は、その後の充放電サイクルに伴い、少しずつだが確実に増えていき、円滑な電極反応の妨げにつながり、リチウムイオン二次電池の寿命特性を決める大きな要因になると考えられる。

6. 電極/電解液ナノ界面の反応制御

6.1 活物質表面被覆効果

電極活物質への金属酸化物(MgO , ZrO_2 , Al_2O_3 など)による表面被覆は、蓄電池の高電位・高温耐久性の向上、レート特性の向上など電池特性を向上させる有力な手法の一つとして、これまでに多くの研究がなされてきた^{27)~29)}。中でも ZrO_2 は、最も一般的な表面被覆材料の一つとして知られている^{29)~33)}。しかしながら、 ZrO_2 被覆が電池特性の向上に本質的にどう寄与しているのかという被覆効果メカニズムは諸説提案されているものの、未解明である。そのため、活物質表面被覆による蓄電池の特性向上は、経験則に基づいた方法がほとんどであり、現状では明確な指針が存在していない。これは、表面被覆による界面反応の理解にはナノスケールでの被覆構造の評価・制御が必要不可欠であるにもかかわらず、これまでは合剤電極を用いた研究が多く、被覆による界面反応の詳細の議論が困難であったことに起因する。言うまでもなく、蓄電池の充放電過程における表面被覆効果メカニズムの解明は、界面設計による界面反応制御につながる重要な課題である。そこでわれわれは、被覆材料として ZrO_2 を取り上げて、その被覆効果解明に取り組んだ。

6.2 ZrO_2 被覆 LiCoO_2 薄膜の特性

ZrO_2 被覆による電極/電解液界面をナノオーダーで明瞭にするため、 LiCoO_2 薄膜にさらにPLD法で ZrO_2 を成膜したものを被覆モデル電極とした(図13参照)。活物質被覆は被覆量や被覆膜厚により、その電池特性を大きく左右する。そのため、まず最適な ZrO_2 被覆(膜厚・被覆形態)

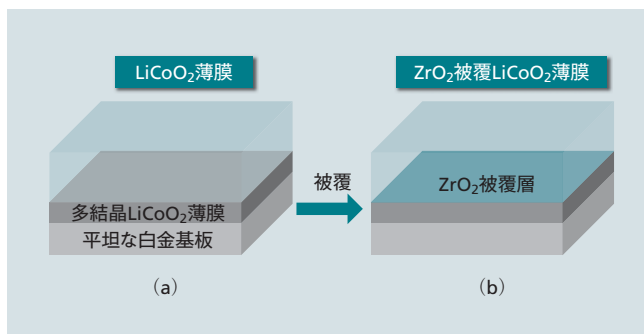


図13 | LiCoO₂薄膜へのZrO₂被覆のモデル化
緻密かつ平滑な表面を有するLiCoO₂薄膜電極 (a), LiCoO₂薄膜電極表面にZrO₂を被覆したZrO₂被覆LiCoO₂薄膜電極 (b) を示す。

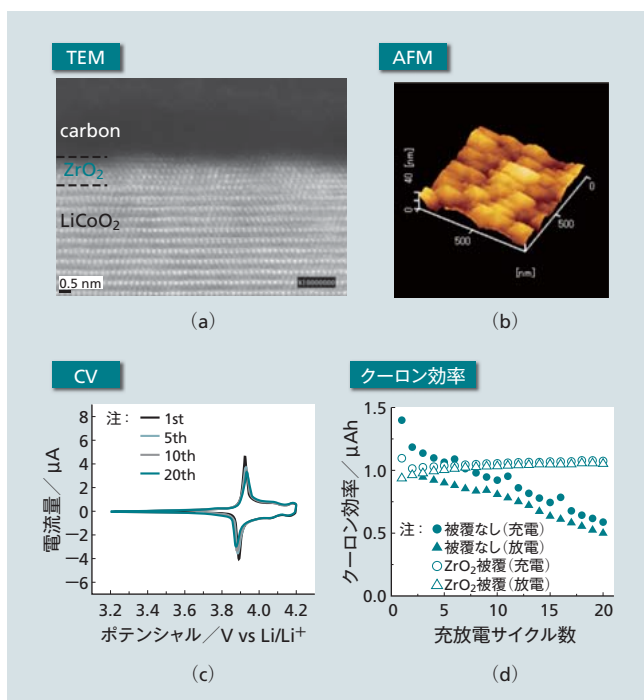


図14 | ZrO₂被覆LiCoO₂薄膜の特性評価結果
断面TEM像 (a), AFM表面凹凸像 (1×1 μm²領域) (b), 電位範囲3.2~4.2 V (vs Li/Li⁺), 走査速度0.1 mV/sでのCV (c), ZrO₂被覆の有無によるクーロン効率のサイクル依存性 (d) を示す。

による電池特性の向上を電気化学評価から確認したうえで、上述した表面敏感なTRF-XASによる充放電その場評価を実施し、ZrO₂被覆効果メカニズムの解明を試みた。ZrO₂被覆の最適化に至るプロセスは本稿では割愛するが、興味があれば論文を参照されたい³⁴⁾。

最適化したZrO₂被覆におけるZrO₂被覆LiCoO₂薄膜の電気化学および構造評価を図14に示す。TEMによる評価から、ZrO₂は2 nm程度の極薄層としてLiCoO₂薄膜の表面を覆っていることが分かった。AFMから、ZrO₂を被覆した場合にも表面粗さがナノメートルオーダーであり、表面の平滑性が保たれていることが分かる。ZrO₂被覆LiCoO₂薄膜のCV充放電サイクルの結果と、被覆なしのLiCoO₂薄膜と同様のCV結果(図6参照)から、それぞれのクーロン効率をプロットした³⁴⁾。その結果、被覆なしでは、充放電サイクルに伴って容量が少しずつ低下してい

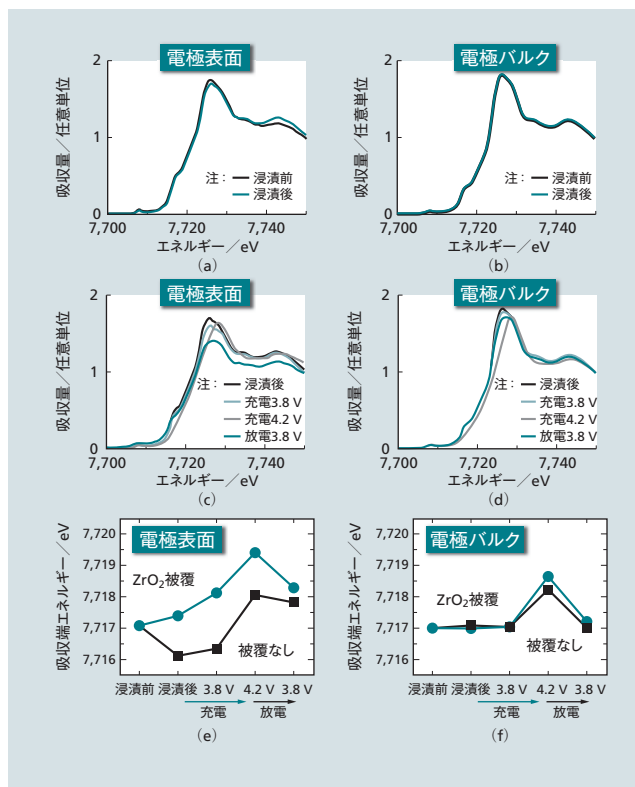


図15 | ZrO₂被覆LiCoO₂薄膜のその場TRF-XAS結果
電解液浸漬前後の電極表面 (a), 電極バルク (b), および充放電中の電極表面 (c), 電極バルクのCo-K端XANESスペクトル。ZrO₂被覆の有無による表面 (e), 電極バルク (f) の吸収端エネルギー変化を示す。

るのに対し、ZrO₂被覆した場合には、サイクルに伴う容量低下が抑制されていることが分かる。

これらの結果から、LiCoO₂薄膜表面に、2 nm以下の極薄なZrO₂被覆をすることで、サイクル特性が向上することが確認された。

6.3 充放電中その場TRF-XAS結果

ZrO₂被覆LiCoO₂薄膜におけるTRF-XAS結果を図15に示す。図15 (a), (b) は、電解液浸漬前後での電極表面および電極バルクのCo-K吸収端のXANES測定結果である³⁴⁾。図10 (a) に示したように、被覆なしのLiCoO₂電極では、最表面のCoが電解液浸漬により還元挙動を示したのに対し、ZrO₂被覆した場合には、電解液浸漬前後で表面XANESスペクトルが変化していない。つまり、ZrO₂被覆により、電解液浸漬時のLiCoO₂電極表面のCo還元が抑制されることが分かった。ZrO₂被覆LiCoO₂薄膜における充放電中の電極表面と電極バルクのXANESスペクトル、および各XANESスペクトルの吸収端エネルギーの変化を図15 (c) ~ (f) に示す³⁴⁾。被覆の有無によらず、電極バルクでは可逆性よく反応が進行している。一方、電極表面では、被覆なしでは不可逆な挙動を示したのに対し、ZrO₂被覆した場合には、電極表面においても、充放電前後で吸収端エネルギーが元の位置に戻っていた。このこと

から、被覆によって電極表面においても、可逆性よく反応が進行することが判明した。

6.4 ZrO₂被覆効果メカニズム

前述したように、被覆なしLiCoO₂電極の場合、電解液への浸漬直後に電解液からの電子移動による表面Coの還元が起こり、これが電極表面の不可逆反応性を引き起こした。このわずかな劣化挙動が充放電サイクルに伴い繰り返されることで、電池のサイクル寿命が規定されていると考えられる。そのため、電解液接触時の表面Coの還元を防ぐことが、サイクル寿命の向上につながる。すなわち、表面Coの還元を引き起こす電解液からの電子移動を防ぐことが重要になる。

ZrO₂被覆した場合にLiCoO₂表面のCo還元が起こらなかつた結果から、ZrO₂層が物理障壁となり、LiCoO₂電極と有機電解液の直接接触を防いでいることが、ZrO₂被覆の最も重要な役割と考えられる。ここで、ZrO₂が物理障壁になりうる理由は、LiCoO₂に比べてZrO₂が有機電解液に対して化学的に安定であり、しかもZrO₂が電子絶縁性であるという特性にあると考えている。この研究から推測されたZrO₂被覆効果メカニズムを図16に模式図で示した。電解液浸漬時に起こる有機電解液からの電子移動を、極薄な電子絶縁性のZrO₂被覆層が防いでいる。つまり、LiCoO₂電極表面と電解液の接触する領域を減少する物理障壁としてZrO₂が作用することが、サイクル寿命向上につながっていると考えられる。図中、ZrO₂被覆に「最適な」と明記したのは、ZrO₂被覆膜厚が大きいと電子絶縁層が大きくなるため、電池の出力特性が低下するからである³⁴⁾。これまで被覆効果の議論において、被覆の形態や膜厚に言及した研究は少ないが、この研究のように薄膜モデル電極と表面敏感なその場XAS計測を用いることで、電池特性向上に効果的な表面被覆に関して、材料特性だけでなく、その被覆形態や膜厚についても詳細に検討することが可能になった。

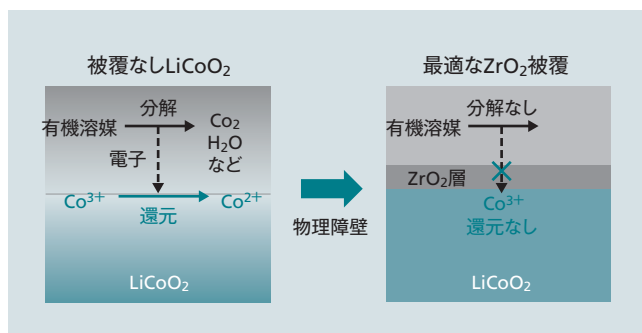


図16 | 提案するZrO₂被覆効果メカニズムの模式図

電解液浸漬時のLiCoO₂電極表面のCo還元(電極初期劣化挙動)を、ZrO₂被覆層が物理障壁となって防いでいる。

7. おわりに

ここでは、TRF-XASによる電極/電解液界面の充放電その場観察について述べた。

ここで述べてきた電極最表面における挙動は、従来のバルク観察手法や解体分析手法では分からなかつた重要な知見であり、リチウムイオン二次電池の長寿命化・高性能化につながるアイデアを与えてくれる。また、この手法は、蓄電池だけでなく、界面を有するさまざまな材料・電気化学デバイスの解析に応用が期待できるので、従来のマクロな計測では明らかにすることができない界面現象の本質解明に発展することを期待している。

この研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のRISINGプロジェクトの一環として実施された。RISINGプロジェクトでは、2012年4月にSPRING-8 BL28XUとして蓄電池専用ビームラインを完成させ、蓄電池のその場計測が可能な新しい解析技術の開発を進めている。最近では、リチウムイオン二次電池の時間的な階層構造に対して、時間分解その場計測技術を確立し、興味深い成果を挙げている³⁵⁾。さらに、J-PARC(Japan Proton Accelerator Research Complex)BL09として建設していた蓄電池専用の中性子回折ビームライン(SPICA: Special Environment Neutron Powder Diffractometer)の運用がスタートする。今後も、RISINGプロジェクトと連携しながら、蓄電池のさらなる高性能化をめざした解析技術の開発を進めていく予定である。

最後に、この研究の共同研究者である京都大学の内本喜晴教授(RISINGプロジェクト高度解析技術開発グループグループリーダー)、荒井創特定教授、小山幸典特定准教授、谷田肇特定准教授に、この場を借りて深く御礼申し上げる。また、実験・解析において多大なご協力をいただいた京都大学大学院生の森伸一郎氏、中堤貴之氏、ならびに高度解析技術開発グループの関係各位に感謝の意を表する次第である。

参考文献など

- 1) J. M. Tarascon, et al. : Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414, 359-367 (2001)
- 2) M. Armand, et al. : Building better batteries, *Nature*, 451, 652-657 (2008)
- 3) 小久見 : リチウム二次電池, オーム社 (2008)
- 4) M. Shikano, et al. : Investigation of positive electrodes after cycle testing of high-power Li-ion battery cells II: An approach to the power fading mechanism using hard X-ray photoemission spectroscopy, *J. Power Sources*, 174, 795-799 (2007)
- 5) R. Dedryvère, et al. : Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15868-15875 (2005)
- 6) A. M. Andersson, et al. : Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1358-A1369 (2002)
- 7) M. Hirayama, et al. : Dynamic Structural Changes at LiMn₂O₄/Electrolyte Interface during Lithium Battery Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15268-15276 (2010)

8) 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING), <http://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp>

9) J. B. Goodenough, et al. : Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.*, 22, 587-603 (2010)

10) B. Scrosati, et al. : Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, 195, 2419-2430 (2010)

11) B. L. Ellis, et al. : Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries, *Chem. Mater.*, 22, 691-714 (2010)

12) K. Edström, et al. : The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery, *Electrochim. Acta*, 50, 397-403 (2004)

13) D. Aurbach, et al. : Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 165, 491-499 (2007)

14) D. C. Koningsberger, et al. : X-ray absorption, Wiley, New York (1998)

15) G. Marten, et al. : EXAFS studies on superficial regions by means of total reflection, *Phys. Stat. Solid A*, 58, 415-424 (1980)

16) 太田 : X線吸収分光法, アイピーシー(2002)

17) D. Takamatsu, et al. : Nanoscale Observation of the Electronic and Local Structures of LiCoO₂ Thin Film Electrode by Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2511-2514 (2011)

18) Y. Iriyama, et al. : Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO₂ by pulsed laser deposition and their electrochemical properties, *J. Power Sources*, 94, 175-182 (2001)

19) W. S. Yoon, et al. : Oxygen Contribution on Li-Ion Intercalation-Deintercalation in LiCoO₂ Investigated by O K-Edge and Co L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2526-2532 (2002)

20) H. Arai, et al. : Positive Electrode : Lithium Cobalt Oxide, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 5, 258 (2009)

21) Z. Chen, et al. : Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO₂ cycled to 4.5 V, *Electrochim. Acta*, 49, 1079-1090 (2004)

22) H. Saisho, et al. : Applications of synchrotron radiation to materials analysis, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996)

23) D. Takamatsu, et al. : First In Situ Observation of the LiCoO₂ Electrode/Electrolyte Interface by Total-Reflection X-ray Absorption Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 11597-11601 (2012)

24) I. Nakai, et al. : Study of the Jahn-Teller Distortion in LiNiO₂, a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by in Situ X-Ray Absorption Fine Structure Analysis, *J. Solid State Chem.*, 140, 145-148 (1998)

25) W. S. Yoon, et al. : Structural and Electrochemical Properties of LiAl_{1/2}Co_{1/2}O₂ Cathode for Li Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2023-2028 (2000)

26) Y. Koyama, et al. : Defect Chemistry in Layered LiMO₂ (M = Co, Ni, Mn, and Li_{1/3}Mn_{2/3}) by First-Principles Calculations, *Chem. Mater.*, 24, 3886-3894 (2012)

27) H. J. Kweon, et al. : Effects of metal oxide coatings on the thermal stability and electrical performance of LiCoO₂ in a Li-ion cell, *J. Power Sources*, 126, 156-162 (2004)

28) G. Q. Liu, et al. : Study of electrochemical properties of coating ZrO₂ on LiCoO₂, *J. Alloys Compd.*, 496, 512-516 (2010)

29) J. Cho, et al. : Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 18, 3367-3369 (2001)

30) Y. J. Kim, et al. : The Effect of Al₂O₃ Coating on the Cycle Life Performance in Thin-Film LiCoO₂ Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1337-A1341 (2002)

31) Z. Chen et al. : Effect of a ZrO₂ Coating on the Structure and Electrochemistry of Li_xCoO₂ When Cycled to 4.5 V, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A213-A216 (2002)

32) Z. Chen et al. : Studies of LiCoO₂ Coated with Metal Oxides, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, A221-A224 (2003)

33) M. M. Thackeray, et al. : ZrO₂- and Li₂ZrO₃-stabilized spinel and layered electrodes for lithium batteries, *Electrochem. Commun.*, 5, 752-758 (2003)

34) D. Takamatsu, et al. : Effects of ZrO₂ Coating on LiCoO₂ Thin-Film Electrode Studied by In Situ X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A3054-A3060 (2013)

35) Y. Orikasa, et al. : Direct Observation of a Metastable Crystal Phase of Li_xFePO₄ under Electrochemical Phase Transition, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 5497-5500 (2013)

執筆者紹介



高松 大郷

2008年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 電池研究部所属
2010年より京都大学 産官学連携本部 特定研究員
現在, 放射光・プローブ顕微鏡技術を用いた蓄電池の解析に従事
理学博士
電気化学会会員, 日本表面科学会会員, 応用物理学会会員



平野 辰巳

1986年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 電池研究部所属
現在, 大型施設を利用した計測技術の開発, 材料評価に従事
理学修士
日本放射光学会会員, 日本磁気学会会員



折笠 有基

京都大学大学院 人間・環境学研究科 助教
現在, 固体電気化学分野に関する研究に従事
博士(人間・環境学)
電気化学会会員, 固体イオニクス学会会員, 日本放射光学会会員



小久見 善八

京都大学名誉教授 京都大学 産官学連携本部 特任教授
現在, NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISINGプロジェクト) のプロジェクトリーダー
工学博士
固体イオニクス学会会長(平成16, 17年度), 電気化学会会長(平成19年度), International Battery Association (IBA) 会長(平成22~24年), The Electrochemical Society フェロー, Journal of Power Sources 日本・中国地区エディター(平成11年~)