

軟 X 線吸収分光による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の化学状態の解析Chemical state analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by soft X-ray absorption spectroscopy早川徳洋¹・川合徹¹・坂井浩¹・尾山貴司¹山中恵介²・与儀千尋²・太田俊明²Norihiko Hayakawa¹, Toru Kawai¹, Hiroshi Sakai¹, Takashi Oyama¹Keisuke Yamanaka², Chihiro Yogi² and Toshiaki Ohta²¹株式会社村田製作所, ²立命館大学 SR センター¹Murata Manufacturing Co., Ltd., ²SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池の負極材である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材について、充電反応における Ti の化学状態の変化について調べるため、大気非暴露下で軟 X 線領域での XAFS(XANES)測定を行った。その結果、充電反応にともなう Li 挿入によって、Ti の一部が 4 価から 3 価へと価数変化していることが確認できた。また情報深さの異なる測定モードでの評価をすることで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の表面近傍よりも内部に Li が蓄積する傾向があり、内部の方が Ti の還元程度が大きいことがわかった。

Soft X-ray absorption spectroscopy measurements were carried out in order to clarify the chemical states of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for the anode in lithium ion batteries. XANES spectra exhibited that Ti valence varies from tetravalent to trivalent by the battery charging. In addition, it was found, by using different measurement modes, TEY and PFY, that degree of reduction of Ti in the bulk region is larger than that in the surface region of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode, indicating that Li^+ ions inserted by the charging tend to accumulate in the bulk region rather than the surface region.

Keywords: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, XAFS, XANES

背景と研究目的: リチウムイオン電池(LIB)の新規負極材として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が注目されている¹⁾。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は負極材として一般的に使用されている炭素系材料よりも、急速な充放電を繰り返しても充放電特性の劣化が小さい材料である。負極 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では、充電反応によりLiが挿入され、電荷補償によりTiの価数が低下する。よって初期充放電特性の不具合や長期信頼性の不具合の解析において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の充電反応度合、すなわちTiの価数を評価する手法が必要となる。特にLiイオンの脱離・挿入の起点となる負極 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の表面のTiの価数と、内部のTiの価数とを切り分けて評価することが重要となる。

Tiの価数を評価する手法の代表としてXPSが挙げられる。XPSでは材料表面を非破壊で測定可能であるが、内部の情報を取得するためには Ar^+ イオンスパッタリングにより表層を除去し、内部測定部を露出させる必要がある。しかし Ar^+ イオンスパッタリングによる損傷によってTi酸化物は還元し、Tiの価

数が低下することが知られている。したがって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の内部本来の情報をXPSにより取得することができない。

XPS以外にTiの価数を評価し、かつ試料表面と内部を切り分けて評価する手法としてXAFSが考えられる。XAFSスペクトルは対象元素の比占有軌道の状態密度を反映しており、直接的に価数の評価が可能である。またXAFSでは、X線入射によって発生した試料電流を測定する全電子収量法(TEY)と、X線入射によって発生した蛍光X線を測定する蛍光収量法(PFY)と測定モードを変えることで異なる信号深さの情報を取得できる。対象元素によって異なるが、TEYはおおよそ10nm深さの情報で表面近傍であり、PFYはおおよそ200nm深さの情報で内部となる。

今回、LIBの負極に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を使用した充電状態が異なる電池セルを作成し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の表面と内部でのTiの化学状態の違いをXAFSのTEYとPFYにより評価可能かを調査した。

実験： 充電状態が異なる、すなわちLiの挿入量が異なる $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を得るため、負極に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末をシート状に成型したものを持ち、この正極に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末を同じくシート状に成型した評価用電池セルを作製した。電池セルではセパレーターにポリプロピレンを用い、電解液に1M LiPF_6 とエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=3:7を用いた。この電池セルを充電反応させて電気化学的に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へLiを挿入することで、作動電位が対リチウム金属基準で2.5 Vのもの、そこから充電反応を進めた1.0 Vのものを作成した。この電池セルから $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を取り出す際には、試料と大気との反応を抑えるために、不活性なArガス雰囲気中で露点 -75 °C以下、 O_2 濃度1 ppm以下に管理されたグローブボックス内で上記電池セルを開封し、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ シートをジエチルカーボネートで溶剤洗浄した後、トランスファーベッセルにてAr封入された状態で大気に暴露することなく測定チャンバーまで輸送した²⁾。測定は、立命館大学SRセンターのUltraSoftXASビームライン(BL2)にて実施し、PEYとTEYを用いてXANESスペクトルを取得した³⁾。

結果、および、考察： Fig.1 に、作動電位の異なる $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のTi $L_{2,3}$ -edge XANESスペクトルをそれぞれ示す。作動電位 2.5Vの $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ より得られた L_3 -edgeは、TEYとPFYともに458 eVと460 eVにsplitし Ti^{4+} を示している。一方、充電反応が進んだ1.0 VではFig.1(b)に矢印で示したように456eVの Ti^{3+} を示すピークが検出された。このことは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へのLiの挿入によりTiの一部が+4 価から+3 価に変化したことを示している。また Ti^{3+} のピーク強度は、表面情報で主に構成されるTEYの方が、内部情報主体のPFYよりも小さかった。このことは、充電により挿入されたLiは表面よりも内部で多いことを示しており、Liの分布に勾配があることを示唆している。Liは正極材から脱離し、負極の $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の表面から挿入されるわけであるが、挿入されたLiは内部に向かって拡散し、内部でLi濃度が高くなることが推察される。

以上のように、測定モードの異なるXAFSを使い分けることにより、充電反応後の $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極のTiの価数変化と表面と内部での違いを評価することで、XAFSの有効性が明らかとなった。

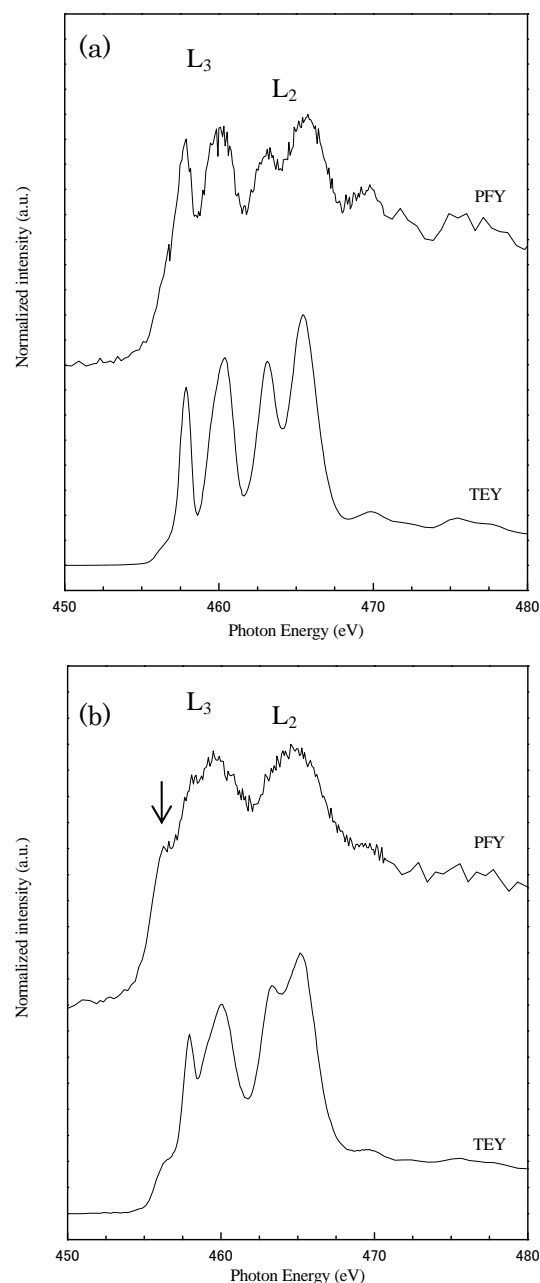


Fig.1 XANES spectra of Ti $L_{2,3}$ -edge obtained from $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: (a) 2.5 V, (b) 1.0 V.

文献

- 1) N. Kumagai, J.M. Kim, S. Tsuruta, Y. Kadoma, and K. Ui, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 5287.
- 2) K. Nakanishi, S. Yagi and T. Ohta: *IEEJ Trans. EIS* **130**, 1762 (2010).
- 3) C. Yogi, K. Nakanishi and T. Ohta: *Advances in X-Ray Analysis* **43**, 147 (2012).

論文・学会等発表

未定