リチウムの電気化学的析出・溶解にともなう変化のXPSによる解析

百生 秀人[†], 本棒 英利[†], 奥出幸二郎[†], 堀場 達雄^{*}

XPS Analysis for Lithium Surface after Electrodeposition and Anodic Dissolution

Hidetomo MOMOSE[†], Hidetoshi HONBO[†], Kojiro OKUDE[†] and Tatsuo HORIBA^{*}

Received October 31, 1995 ; Accepted August 19, 1996

The surface of lithium electrode after electrodeposition and anodic dissolution was analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). LiF, LiOH, and Li₂O were detected in lithium electrodeposited on chromium substrate in 1 M LiPF₆/EC+DME. It was found that Li₂CO₃ was produced on lithium when it was exposed to air during sample transfer from electrolysis cell to the XPS apparatus. So using transfer vessel is effective for analysis of lithium without air contamination. The analysis of the surface after electrical dissolution indicated that LiF formed on lithium did not dissolve in electrolysis, and formed passivating film and isolated inactive lithium.

1 緒 言

リチウムは、二次電池の負極活物質として優れた性能を有していることが期待され、これまでに電池系へ適用する試みが数多くなされてきた。現在は炭素系の材料を負極に用い、その中へのリチウムのインターカレーション反応を利用したロッキングチェア型のリチウム二次電池が工業的に量産されつつある。しかし、リチウム金属ないしはリチウム合金は、炭素系負極よりも高い理論容量密度を有しているので、将来型の負極材料として期待される。また、その電極反応は、炭素系負極をも含めた広い意味のリチウム負極の基本となるものであり、その反応機構の解明は電極反応を理解する上で重要な意味がある。

リチウムの電気化学的な析出・溶解反応は、一見単純でありながら、実際には電解液が深く係わった複雑な反応であり、析出膜の表面にリチウム化合物を含んだ副反応生成物の被膜が形成していることが知られている¹⁾。すでに、Aurbachら^{2~5)}はFTIR, SIMS(二次イオン質量分析)などの機器分析手法を駆使して、リチウム箔の表面分析を試みており、電解液溶媒に起因する有機物系の生成物について詳しく論じている。Kanamuraら^{6~8)}はXPSなどを用いて金属箔の表面生成物を分析し、被膜の構造に電解質の影響の大きいことを示し、さ

らにその被膜構造を提案している。

これらの報告では、主として市販のリチウム金属箔をそのまま、あるいは表面をスパッタリングなどにより清浄にしたものを試料として用い、電解液との反応生成物を調べている。本研究では、リチウムの析出・溶解反応の解明のためにXPSを適用した。分析の対象となるリチウムから試料履歴の影響を除くために、および実用的な電解液において析出・溶解反応の理解のために、電解液から析出したリチウム膜を試料に用いた。さらに、測定試料を空気に触れさせることなくXPS装置の試料室に導入できるトランスファーベッセルを用いて、より厳密なXPSの表面分析を試みた。

2 実 験

リチウムを析出させる下地材料にはリチウムと合金化しないクロムを選定し、それを平滑なガラス基板上にスパッタリングして形成した膜を電極基板に用いた。電解液には1 M LiPF₆/EC+DME(EC:エチレンカーボネート, DME:1,2-ジメトキシエタン, 体積比1:1)を用いた。この電解液はデンドライト析出の生じにくい電解液系であることが確認されている⁹⁾。なお、電解液の調製には水分が30 ppm以下に精製された試薬を使用した。対極には表面被膜を機械的に除去した金属リチウム板、作用極には寸法が10 mm×10 mmの上記クロム基板電極を用いて、二極式の電解セルを構成し、1.0 mA/cm²の定電流密度でリチウムの電気化学的な析出・溶解をした。析出においては200秒間通電したのち10分間開回路状態で電解液中に放置した。溶解、つまりアノード溶解ではセル電圧が1.0 Vまで上昇した時点を放電終

新神戸電機(株)埼玉研究所 (〒369-02 埼玉県大里郡岡部町岡2200) Saitama Research Laboratory, Shin-Kobe Electric Machinery Co. Ltd., (Okabe-machi Ohsato-gun Saitama 369-02, Japan)

[†]日立製作所日立研究所 (〒319-12 日立市大みか町7-1-1) Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd. (7-1-1, Omikacho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-12, Japan)

Key Words: Lithium, Electrodeposition, Dissolution, XPS

了とした。

析出または析出・溶解後の試料はアルゴン雰囲気グローブボックス内で、十分に脱水したテトラヒドロフランにより洗浄して電解液を除き、O-リングを介して密閉する構造のトランスファーベッセルの試料ホルダに装着し、アルゴン雰囲気のままXPS装置まで搬送した。グローブボックス内の雰囲気はアルゴンガス精製装置の運転により、露点 -65°C 以下、酸素濃度1 ppm以下であった。トランスファーベッセルによる試料のグローブボックスからXPS装置の真空チャンバまでの搬送は5分以内で実施した。

本研究で使用したXPS装置は島津/Kratos社製のAXIS-HS型の改造品である。Fig. 1にトランスファーベッセルとXPS装置との接続、配置を示す。真空排気したXPS装置の試料導入室内でベッセルを開放し、アルゴンガスを排気し試料を試料ホルダごと分析室へ移動させた。また、試料搬送にともなう空気接触による試料表面変質の影響についての検討を目的として、試料を搬

送する際に故意にベッセルを開放し、大気接触させた試料についても測定した。このとき試料が大気に曝された時間は約2分である。XPSのX線源には $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、印加電圧および電流値はそれぞれ15 kVと20 mAとし、エネルギー分解能約1.0 eVの条件で計測した。また、アルゴンイオンエッチングにより深さ方向の分析を行なった。エッチング条件は加速電圧2.5 kV、試料電流密度は $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。

3 結果と考察

3.1 リチウム析出膜の分析

Fig. 2に析出したリチウム膜の Li_{1s} 、 C_{1s} 、 F_{1s} 、および O_{1s} のXPSスペクトルのアルゴンイオンエッチング時間による変化を示す。XPSのシグナルとしてはLi、C、F、O以外は基板のクロムしか検出されなかった。エッチング時間が長いほど膜のより内部の状態を表している。各スペクトルの帰属に際しては文献値^{6,10)}を参考にした。なお、フッ化リチウムによると考えられる F_{1s} の光電子シグナルをはじめ Li_{1s} 、 O_{1s} 、 C_{1s} の各スペクトルの一部シグナルに約3 eVのチャージアップが観察されているが、中には金属リチウムによる Li_{1s} シグナルのようにチャージアップしていないシグナルも混在しているため、データ処理による一括したチャージ補正はしていない。そのため、一部のシグナルは文献値と比較して約3 eV高めに表示されている。したがって、シグナルの帰属は単に束縛エネルギーだけでなくシグナル相互の位置関係とチャージアップを考慮して決定した。Fig. 2の Li_{1s} スペクトルの変化から析出膜の表面付近にはフッ化リチウムが多く分布しており、内部に行くに

Fig. 1 Transfer vessel and XPS apparatus.

Fig. 2 Changes of XPS spectra of electrodeposited lithium with sputtering time.

したがって酸化リチウムなどの存在量が増えていくことがわかる。このことは F_{1s} スペクトルの強度の変化と一致している。炭酸リチウムと水酸化リチウムの束縛エネルギーがそれぞれ、 Li_{1s} では 58 eV、 O_{1s} では 534 eV でともに重なって観測されると予想されるため、区別できない。しかし、 C_{1s} スペクトルにおいて炭酸リチウムに対応する 292 eV 付近にシグナルが検出されなかったことから炭酸リチウムは存在していないと考えた。よって、 Li_{1s} の 58 eV と O_{1s} の 534 eV のシグナルは水酸化リチウムによるものと判断した。 Li_{1s} と O_{1s} の酸化リチウムと水酸化リチウムのエッチングによるシグナル強度の変化から、水酸化リチウムは析出膜表面近くの方が存在量が多く、酸化リチウムはより内部まで分布していることがわかった。また、 C_{1s} スペクトルから、主として表面付近に有機物が存在していることが認められた。それは、エッチング時間 30 分まではシグナル強度が大きく低下するものの、その後はほぼ一定値に保たれることから、装置内の炭化水素系の汚染によるシグナルとも異なる。これらは FT-IR 等の研究で報告されている電解液溶媒の分解生成物と推察される^{5,6)}。285 eV のシグナルは帯電していない C-H 結合のエネルギー値に相当し、また Li_{1s} と O_{1s} のエッチングにともなうシグナル変化から判断して金属リチウム、酸化リチウムのシグナル強度とこの 285 eV のシグナル強度が連動して増加していることから、このシグナルが帯電していない金属リチウム、酸化リチウムに付着している分解生成物のアルキル基部分の C-H 結合に帰属した。また、3 eV の帯電があるフッ化リチウムおよび水酸化リチウムに付着している分解生成物は同様に帯電していると考えられ、288 eV のシグナルに表れていると思われる。ただし、この 288 eV のエネルギー値は C=O 結合のシグナルにも相当するので、帯電していない金属リチウム、酸化リチウムに付着している分解生成物の C=O 結合のシグナルが重なっている可能性がある。

XPS の相対感度でシグナル強度を除いて得られた元素濃度のエッチング時間による変化を Fig. 3 に示す。結果は原子比と重量比で表示してある。いずれにおいてもリチウム析出膜には、リチウム以外の元素が相当含まれていることがわかる。上記で Fig. 2 に関連して考察したように、最表面で濃度が高い F はフッ化リチウム、および内層で濃度が高い O は水酸化リチウムおよび酸化リチウムによるものと考えられる。

以上から、析出リチウム膜の組成は、基板側から金属リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウムの順に主成分が変化して分布しているものと考えられる。

Kanamura ら^{6~8)} はすでに Fig. 2 と Fig. 3 の結果に関連する報告をしている。それらの中で被膜の構造、安定性などに電解液中の電解質の影響の大きいこと、お

よび電解液中の微量の水が関与している被膜生成反応を提案し⁷⁾、さらに $LiPF_6$ を電解質とするプレピレンカーボネートまたは γ -ブチロラクトン系の電解液で酸化リチウムとフッ化リチウムの分布に注目した二層構造を提案している⁸⁾。また、Aurbach ら⁵⁾ は $LiAsF_6$ を電解質とする DME 系の電解液により類似の被膜構造が生成することを示している。これらのうち、本研究の電解液と同じ電解質の $LiPF_6$ を用いたプロピレンカーボネートまたは γ -ブチロラクトン系の電解液で生成する被膜構造⁸⁾ が本研究の結果と同様の基板側からの金属リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウムの順に分布していることを報告している。

本研究において検出されたりチウム化合物の生成においては上記の Kanamura ら^{6~8)} や Aurbach ら⁵⁾ が報告しているリチウム金属の場合と同様に、反応活性が高い析出リチウム金属が電解液中の微量水分と反応して形成したものとする。一方、それらの研究において検出された炭酸リチウムが本研究の結果では、検出されなかったことが相違点として注目される。また、基板側から酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウムが主成分となっている点に関しては不純物である水分によりまず酸化リチウムが形成し、さらに水酸化リチウムとなり、 $LiPF_6$ の分解生成物として電解液中に溶存したフッ化水素がこれらと反応しフッ化リチウムを形成したのではないかと推察している。この推察はフッ化リチウムが電解液と接触している析出膜表面に多いこととも一致する。

次に、析出後に約 2 分間空気に接触した析出膜の XPS スペクトルを Fig. 4 に示す。この試料においても XPS のシグナルとしては Li, C, F, O 以外は基板のクロムしか検出されなかった。空気接触以外は同一条件の Fig. 2 との対比から、Fig. 2 の 55 eV 付近にあった Li_{1s} のシグナルが Fig. 4 では消滅し、金属リチウムが

Fig. 3 Composition of electrodeposited lithium film estimated from XPS spectra.

ほとんど検出されなくなっていた。また、空気接触により炭酸リチウムに帰属されるシグナルが C_{1s} スペクトルに出現しており、さらに長時間のエッチングの後も残っていたことが注目される。この炭酸リチウムに帰属されるシグナルに関しては O_{1s} スペクトルにおいても同様に確認される。このことから約2分間の空気接触でリチウム析出膜の内部まで炭酸リチウムが生成する反応が進行したと考えられる。炭酸リチウムの生成反応は、金属リチウムから生成した酸化リチウムまたは水酸化リチウムと空気中の二酸化炭素との直接反応によると考えられる。さらに C_{1s} スペクトルの有機物に帰属される285~288 eVの部分も変化しており、空気接触による析出リチウムの酸化にともない有機系の析出物をも含む膜構造全体が大きく変化しているかもしれない。なお、 F_{1s} スペクトルにおいては金属リチウムの変質によりF以外の元素の存在比が増加したため F_{1s} シグナル強度が小さくなっているものの、エネルギー値やエッチングにともなう強度の挙動に変化はなかった。空気中で安定なフッ化リチウムだけは空気接触によってほとんど変化しなかったようである。このため、空気接触後の析出膜最表面にはもともと多かったフッ化リチウムに加えて、水酸化リチウム等が変化した炭酸リチウムが多く存在するようになり、析出膜内部は炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムが混在した状態になる。以上の結果から、リチウム析出膜の解析には空気接触の影響を排除することが不可欠であることがわかった。そして、上述のトランスファーベッセルを用い、試料を不活性なアルゴンガス雰囲気下で短時間で搬送することによりその影響を回避

できることがわかった。したがって、少なくとも本実験の電解液系では充放電による電解液とリチウムの反応で炭酸リチウムは、生じないことが明らかになった。従来、リチウム析出膜表面において検出されてきた炭酸リチウムは、空気中の炭酸ガスによる測定試料の汚染に起因するものであると考えられる。ただし、上記の結果は1 M $LiPF_6/EC+DME$ の電解液からクロム基板にリチウムを析出させたときの結果であり、他の電解液系ないし電極系でカーボネート系電解液と析出リチウムとの反応による炭酸リチウムの生成が否定された訳ではない。それらの可能性の評価についてはさらに検討を要する。

3.2 リチウム析出膜のアノード溶解による変化

析出膜からアノード溶解によりリチウムを放電させた後のXPSスペクトルをFig. 5に示す。試料はFig. 2のときと同様に、 1.0 mA/cm^2 の定電流密度で200秒間通電して析出させたのち、300秒間の休止に引き続き同一電流密度でリチウムをアノード溶解させて得られたものである。このとき、160秒間の溶解後にセル電圧が急上昇し1.0 Vに達したので、この時点をもって通電を終了させた。

また、析出リチウム膜のときのFig. 3と同様に、 Li_{1s} 、 C_{1s} 、 F_{1s} 、 O_{1s} についてエッチング時間にともなう元素濃度の変化から求めた各成分の相対量を算出した結果を析出後と比較して原子比としてFig. 6に示す。なお、試料の膜中にフッ化リチウムが多いことから、シリコンウェファース上にスパッタリングで得られたフッ化リチウムの標準試料のエッチング速度 (0.5 nm/min) を基準にして、測定試料のエッチング時間を試料表面からの深

Fig. 4 Changes of XPS spectra of lithium electrodeposited and exposed to air with sputtering time.

さに換算した。このような手順により Fig. 6 の横軸をキャリブレーションした。ここで通電量から析出リチウム量を見積もった場合、析出膜が単純な平滑膜と仮定しても 270 nm の膜厚があることになり、Fig. 6 はその表面部を示しているだけで析出物全体を示していない。この点が Fig. 6 の上図で読み取られる金属リチウムの量とアノード溶解で得られた電流効率 80% という値が一見一致しない原因と考えられ、析出膜の内部には金属リチウムの豊富な部分が存在すると考えられる。また、溶

解後の試料においては、溶解前の試料で微弱にしか検出されない下地のクロムのシグナル強度がエッチングにともない増加する反面、析出膜によるシグナル強度は Fig. 5 に示されるように全体的に減少し、析出膜の総量は溶解により減少していることが確認できた。さらに、露出した下地のクロムは帯電した絶縁物の電気的中和に寄与する低速散乱電子として作用する二次電子を多く放出するため、エッチング進行によりクロムの露出が増え、絶縁物の電荷の収支バランスが変化し、チャージアップが

Fig. 5 Changes of XPS spectra of dissolved lithium film with sputtering time.

Fig. 6 Depth profile changes of electrodeposited lithium film through dissolution of lithium.

小さくなっていく様子が Fig. 5 から見て取れる。Fig. 5 と Fig. 6 から、F_{1s} のフッ化リチウムのシグナル強度が他の成分に比べて大きくなっており、膜全体でフッ化リチウムの占める割合が大きくなり、他の成分は減少していることがわかる。このことから、溶出時には析出膜中のフッ化リチウムがほとんど溶出せず、それが基板に残存したことによると推察される。なお、活性な金属リチウムと電解液が反応する被膜形成反応は溶解時にも生じている可能性があるが、その生成量は金属リチウムの存在量から推察して溶解時のほうが少ないと考えられる。この点に関してはリチウム析出膜のSEM観察などによる検討や、微小な重量変化を検討することのできるQCMを用いた検討の報告があり、被膜形成によると考えられる析出膜の重量増加の理論値からのずれは溶解時よりも析出時の方が大きいことが報告されている^{9,11)}。また、Fig. 5 の Li_{1s} シグナルの 50~60 eV 付近を拡大したものを Fig. 7 に示す。エッチング前の試料のシグナルには強度は弱いものの明らかに金属リチウムによると思われる 55 eV 付近のショルダーが検出された。しかし、そのシグナル強度はエッチングの進行につれて減少していった。こ

これらの変化を数値的に処理すると Fig. 6 の下図のようになる。以上の結果は、溶解が基板の側から進行し、フッ化リチウムに付着した金属リチウムが取り残されたことによると考えられ、不活性化リチウムと言われる電極基板から電気的接続の絶たれた孤立金属リチウム粒子¹²⁾の存在を示した例である。また、析出量の 80% を溶解した時点でセル電圧が急上昇して溶解すなわちリチウムの放電反応が終了となったことは、析出時ないしはその後においてフッ化リチウムなどのリチウム化合物が生成したことによる金属リチウムの消耗および孤立化した不活性化リチウムの生成によるものと考えられる。以上から本研究で検討した 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DME}$ 電解液系では析出時にフッ化リチウムが表面被膜として形成され、溶解後も残留することから、フッ化リチウムの被膜を通して電極上でのリチウムの析出・溶解反応が進行するモデルが推察される。こうした被膜の存在がデンドライトの成長を抑制し、リチウム電極の有機電解液中での安定性を増すことにより充放電サイクル寿命向上に寄与すると予想される。その観点から本研究の電解液系で形成したフッ化リチウムを外殻とし、内部に酸化リチウムを有する安全な二重構造の被膜も充放電特性上有効であると

考えられ、これはわれわれが得てきた他の結果とも一致する⁹⁾。

4 結 言

本研究の結果を要約すると以下のようになる。

- 1) トランスファーベッセルを用いた XPS 装置によりリチウム析出膜を変質させることなく物質の同定が可能となった。
- 2) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DME}$ の電解液から Cr 基板上にリチウムを析出・溶解させたときにはフッ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウムなどが金属リチウムの上に蓄積する。
- 3) 溶解後の析出膜には表面近くに金属リチウムの残存が認められ、電極基板から孤立した不活性化リチウムが観測された。

本研究は通産省工業技術院ニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受けて実施したものであり、関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) J. G. Thevenin and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 273 (1987).
- 2) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1161 (1987).
- 3) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1863 (1988).
- 4) D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1606 (1989).
- 5) D. Aurbach, M. Daroux, G. McDougall and E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **358**, 63 (1993).
- 6) K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi and Z. Takehara, *Denki Kagaku*, **61**, 1377 (1993).
- 7) K. Kanamura, H. Tamura and Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 127 (1992).
- 8) K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2379 (1994).
- 9) 本棒英利, 西村勝憲, 水本 守, 堀場達雄, 1992 年電気化学秋季大会講演要旨集, p. 132 (1991).
- 10) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie (1992).
- 11) 本棒英利, 百生秀人, 水本 守, 堀場達雄, 村中 廉, 第 35 回電池討論会要旨集, p. 85 (1994).
- 12) I. Yoshimatsu, T. Hirai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2422 (1988).

Fig. 7 $\text{Li}1s$ spectra of lithium film after dissolution.