

20a-F7-1

原子レベル構造の解明に基づいた チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) 表面の電子状態解析

Electronic structure of a spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) surface elucidated by atomic level characterization of the surface structure

産総研・ユビキタス¹, 立命館大・理工²

○橘田 晃宜¹, 田中 真悟¹, 松田 太志², 前田 泰¹, 秋田 知樹¹, 城戸 義明², 香山 正憲¹

AIST¹, Ritsumeikan Univ.², Mitsunori Kitta¹, Shingo Tanaka¹, Taishi Matsuda², Yasushi Maeda¹,

Tomoki Akita¹, Yoshiaki Kido² and Masanori Kohyama¹

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【研究背景】 Li-ion 電池では、電極材料と電解液の接する界面において Li-ion や電解液分子などの様々な物質が関与して、充放電が進行すると考えられている。すなわち、電極材料の表面は充放電反応のまさに「現場」であり、従ってその性質を表面の構造や機能の観点から理解する事は意義深い。

数ある電極材料の中でもチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) は、充放電に対して結晶構造が特に安定であることが知られており^[1], SCiB^{TM} 等の高性能リチウムイオン電池の負極材料として実用化されている。しかしながら、電解液 / LTO 界面で起こりうる、ガス発生^[2] などの諸現象に関しては未だ不明な点が多く、そのメカニズムを解明する事は現状の電池の性能や安全性を向上させる上で極めて重要な課題となっている。本背景に対し、我々は LTO 表面の電子的、化学的状態の解明を上記の課題解決の第一歩であると位置づけ、走査トンネル顕微鏡 (STM) と中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) を用いて LTO 表面の原子レベル構造の解明に取り組んだ^[3]。

【研究の成果】 表面解析に適したモデル基板の作製技術を確立し^[4], 原子レベルで平坦な (111) 結晶表面を用いて研究を展開した。STM 観察の結果から、LTO(111) 清浄表面の構造として 図 1 に示すような二種類の (A) Li-Ti 終端と (B) Li-O 終端構造が示唆された。さらに MEIS 測定の結果を踏まえて、最終的に (B) Li-O 終端構造が妥当であると結論付けた (図 2)。

【研究の進展】 解明された原子レベル構造を基に、LTO(111) 表面の電子状態解析を第一原理計算によって行った。図 1 (b) の表面構造を基に Q-MAS コード^[5] による解析を行った結果、酸素 2p バンドが電子不足な状態で存在していることが明らかになった (図 3)。このような電子状態は一般的には不安定であると考えられるので、実環境下の LTO 表面では、大気中や電解液中の分子の吸着・分解などの、何らかの反応が起こりうると予想される。分子レベルでどのような反応が起こりうるか、具体的なメカニズムに関しては今後、分子動力学計算なども踏まえながら明らかにしていきたいと考えている。

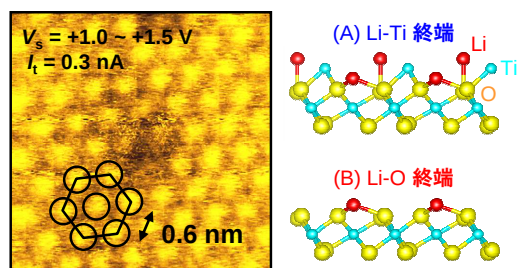


図 1. (右) LTO(111) 表面の原子分解能 STM 像。(左) STM 観察から示唆された二種類の Li 終端表面構造。

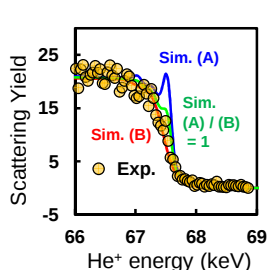


図 2. 二種類の Li 終端構造の MEIS シミュレーションと実験結果の比較。

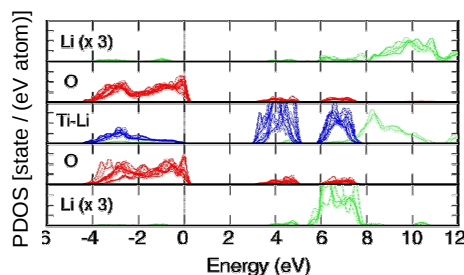


図 3. Li-O 終端構造の PDOS 解析結果。酸素原子の状態がフェルミレベルを超えたところまで存在している。

This work was supported by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research (B) 22360279).

[1] T. Ohzuku, A. Ueda, et. al., *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431.

[2] K. Wu, J. Yang, et. al., *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 989.

[3] M. Kitta, T. Matsuda, et. al., *Surf. Sci.* 619 (2014) 5.

[4] M. Kitta, T. Akita, et. al., *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3147.

[5] <http://qmas.jp/>