

電気化学オペランド軟 X 線発光分光による蓄電池電極の電子状態解析

Electronic-Structure Analyses for Secondary-Battery Electrodes by Electrochemical Operando Soft X-ray Emission Spectroscopy

朝倉 大輔 (産総研)
Daisuke Asakura (AIST)

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車の普及に伴い、リチウムイオン電池に代表される車載用蓄電池の更なる高性能化が求められている。特に、高容量化、高出力化、長寿命化の観点から、電極材料の高性能化は急務であり、新材料開発の知見を得るために、既存電極材料における充放電反応を構造物性・電子物性の両面から理解することが重要視されている。

本研究では、充放電動作中の電極の電子状態を詳細に解析すべく、BL07LSU の超高分解能発光分光装置 HORNET [1]を用いたリチウムイオン電池の酸化物系電極材料の動作下（オペランド）軟 X 線発光分光法（XES）の確立を進めてきた。近年開発された軟 X 線分光用の燃料電池 *In situ* セル[2]をベースとして、リチウムイオン電池 *In situ* セルの開発を行った。真空槽と大気圧槽（電解液槽）の隔壁となる Si_3N_4 窓材の大気圧槽側に、 Al_2O_3 密着層、集電体層、および、測定対象の電極材料薄膜を直接製膜した。この特殊電極と、有機電解液と金属 Li 対極を組み合わせ、リチウムイオン電池用の *In situ* セルとした。

これまでに、代表的な正極材料である LiMn_2O_4 の Mn L_3 端のオペランド XES 測定[3]、および負極材料の Fe_2O_3 の Fe L_3 端のオペランド XES 測定に成功した。 LiMn_2O_4 においては、充放電に伴って XES スペクトルは大きく変化した。この変化は、電荷移動多重項計算[4-6]による解析から、Mn³⁺サイトにおける $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応に対応し、初期状態、および放電時は Mn³⁺、Mn⁴⁺ の混合状態、充電時は Mn⁴⁺のみであることが判明した。Mn³⁺、Mn⁴⁺各成分の電荷移動エネルギーは小さく、Mn 3d-O 2p 軌道間の電荷移動効果が強いことが示唆される。特に、Mn⁴⁺成分については、電荷移動エネルギーは負の値を取り、O 2p \Rightarrow Mn 3d の電荷移動が非常に強いことが判明した。したがって、充放電に伴う酸化還元反応に、Mn 3d だけではなく O 2p 軌道も大きく関わっていることが明らかになった。 Fe_2O_3 の Fe L_3 XES でも、充放電による Fe 3d 状態の明瞭な変化が観測され、コンバージョン反応と呼ばれる Fe の合金化反応が確認できた。

本発表では、*In situ* セル開発の詳細を紹介し、オペランド XES の結果と電池特性の関係について議論する。

参考文献

- [1] Y. Harada *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- [2] H. Niwa *et al.*, Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- [3] D. Asakura *et al.*, Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
- [4] Y. Nanba *et al.*, J. Phys. Chem. C **116**, 24896 (2012).
- [5] Y. Nanba *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 7031 (2014).
- [6] D. Asakura *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 4008 (2014).