

# リチウムイオン電池が充放電する際の電極の詳細な電子状態を観測

— 軟 X 線発光分光法により充放電に伴う電子の振る舞いが明らかに —

産業総合技術研究所 朝倉 大輔、細野 英司

LASOR 軌道放射物性研究施設 原田 慈久

## 研究の背景と経緯

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車等の二次電池として、高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池 (Lithium-ion battery; LIB)[1]が広く用いられています。LIB に求められる性能としては、高容量、高出力、高サイクル特性(高安定性、長寿命)、低コスト等が挙げられます。これらの性能を向上させるためには、既存材料の充放電機構を解明し、その知見に基づく新材料の設計が重要です。特に正極材料は電池容量や駆動電圧を左右します。正極は一般に、粉末状の正極材料(正極活物質)にカーボンなどの導電助剤と PVDF などの結着剤を混合したスラリーを Al 集電体に塗布、乾燥、圧着した合剤電極となっており(図 1)、各部位や相界面における反応機構を解明するために、様々な分析が行われています。正極において、充電時には電気化学的な Li<sup>+</sup>の脱離反応、放電時には Li<sup>+</sup>の挿入反応が生じています。この Li<sup>+</sup>のインターカレーション反応において、ホスト構造では電荷補償、即ち酸化還元反応に伴った結晶構造変化が生じ、電極性能の決定要因の一つとなります。したがって、正極材料の反応機構を解明するためには、構造解析による結晶構造変化の追跡のみでは不十分であり、構造変化に影響を及ぼす電子状態変化の解明が鍵となります。

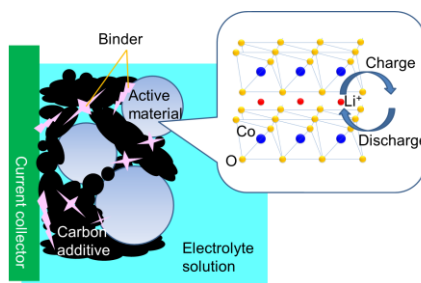


図 1. Li イオン電池の代表的な正極活物質 LiCoO<sub>2</sub>を用いた場合の充放電の模式図

電子状態解析の手段として、遷移金属 K 吸収端の X 線吸収分光(X-ray absorption near edge fine structure; XANES)が広く用いられていますが、XANES では遷移金属元素の 1s → 4p 遷移が優勢であるため、最も重要な 3d 軌道の詳細な情報を得ることが困難です。一方、軟 X 線吸収分光(Soft X-ray absorption spectroscopy; XAS)や軟 X 線発光分光(Soft X-ray emission spectroscopy; XES)では、遷移金属元素の 2p → 3d 遷移や軽元素の 1s → 2p 遷移を直接的に捉えることができ[2]、充放電に最も重要な電子軌道の情報を元素選択的に得ることができます。また、蛍光収量 XAS[3]及び XES においては、光電子分光よりも検出深度が格段に深い(数 100 nm 程度)という利点があります。しかしそれでも、通常の XAS、XES 実験では試料を真空中に置く必要があり、大気圧実験用のセルを用いて試料を真空隔離膜 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)に塗布する方法では X 線照射によって試料が窓材から剥離してしまうという問題があり、電池非破壊の *In situ* 測定や充放電動作下(オペランド)測定は困難を極めてきました。そこで本研究では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の薄膜窓材に、集電体層と試料である正極薄膜を多層膜として直接作製し、後から軟 X 線が入り出る開口部の Si 基板をエッチング処理するという方法で特殊電極チップを作製しました。(図 2)。このチップと金属 Li 対極、1M LiClO<sub>4</sub>/EC-DEC 電解液 (EC:エチレンカーボネート、DEC:ジエチルカーボネート)からなる LIB の電極用のオペランドセル(以降 LIB 用オペランドセル)を用いることによって、充放電動作下における詳細な電子状態解析を初めて実現しました。

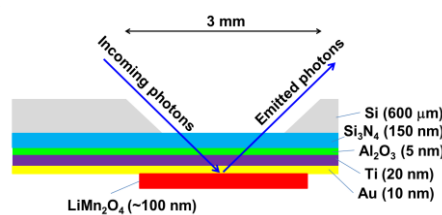
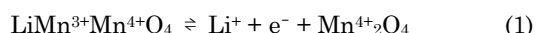


図 2. 本研究で用いた特殊電極チップの断面図

本研究で測定対象とした正極材料のスピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[4]は、理想的には Mn<sup>3+</sup>と Mn<sup>4+</sup>を同じ比率で持っています。式(1)に示すように、充電過程では Li<sup>+</sup>脱離に伴って、Mn<sup>3+</sup>サイトが Mn<sup>4+</sup>状態に酸化されると考えられています。放電過程ではこの逆をたどります。



この反応は、4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>; 以下の電位も同様に、対 Li 酸化還元電位) 付近で進行することから、4 V 級正極材料と呼ばれています。4.3 V 程度まで充電すると、全ての Li<sup>+</sup>が脱離されますが、ホスト構造である Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、フレームワークとして維持されることが分かっています。このように Mn の酸化還元反応が LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を正極に持つ電池の特性を決めると理解されていますが、一般に Mn 酸化物は Mn-O 間の強い軌道混成があることが知られており、Li<sup>+</sup>脱挿入反応における O の役割は必ずしも明らかになっておりません。本研究では、この配位子との混成に敏感な XES を用いることにより、Mn の価数変化とともに O の役割を議論しました。

## 実験結果

はじめに、LIB 用オペランドセルに装着しそのまま X 線照射できる状態で、ポテンショスタットを用いてサイクリックボルタンメトリー(電圧掃引速度は 0.5 mV/sec)にて充放電測定を実施しました。図 3 に XES 測定前の第一充放電サイクルの結果を示します。充電過程では、4.04 V、4.20 V に LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 特有[5]の二つの酸化ピークが、放電過程では 3.94 V と 4.12 V に二つの還元ピークが見られます。

このように、オペランドセルを用いても、通常のピーカーセルやコインセルなどを使った電気化学試験と同等の充放電を行えていることを確かめた上で、XES 測定を実施しました。XES には SPring-8 BL07LSU(東京大学アウトステーション)敷設の超高分解能発光分光器 HORNET[6]を用いました。変化を捉える元素は Mn です。実験は電解液浸漬前の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜と、第二サイクルの充電前(3.4 V)、充電時(4.5 V)、放電時(3.0 V)での定電位オペランド環境下にて実施しました[7]。XES において特定の Mn サイトを選択するために、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜に対して Mn L<sub>3</sub>(2p<sub>3/2</sub>→3d 遷移)XAS 測定を実施しました(図 4)。理論計算[8]や関連物質の Mn L<sub>3</sub> XAS[9]との比較から、得られた結果は Mn<sup>3+</sup>と Mn<sup>4+</sup>から成る多重項構造で説明でき、L<sub>3</sub> ピークのうち、642.4 eV が Mn<sup>3+</sup>、643.6 eV が Mn<sup>4+</sup>の最大ピーク位置と判断できました。そこで、それぞれの価数を選択する励起光(入射光)を用いて共鳴 XES を実施しました。

図 5 に電解液浸漬前の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜、およびオペランド環境下の Mn<sup>3+</sup>選択励起 Mn 2p XES を示します[7]。各スペクトルとも、0 eV のピークが弾性散乱、1-6 eV が 3d 軌道内の電子励起(dd 励起)、6 eV 以上が O 2p-Mn 3d 間の電荷移動励起に対応します。過去の Mn 酸化物の報告例[10,11]と比較して、XES でも電解液浸漬前は Mn<sup>3+</sup>と Mn<sup>4+</sup>が共存している状態と考えられます。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における Mn の形式価数は+3.5 価ですから、妥当な結果が得られています。また、第二サイクル充電前(3.4 V)のスペクトルは、電解液浸漬前のものと良く一致します。これは、第一充放電サイクルにおける Mn の酸化還元反応が可逆であることを示していると同時に、オペランドセルを使った XES 測定に成功していることを意味します。一方、充電時(4.5 V)のスペクトルは、電解液浸漬前、及び充電前のものと比較して形状が大きく異なります。この変化は、Mn<sup>3+</sup>成分が Mn<sup>4+</sup>に酸化されたことを示唆しています。まず dd 励起の強度が

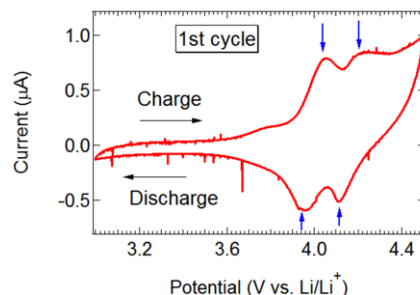


図 3. サイクリックボルタンメトリーで求めた LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極の充放電特性。青矢印は LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極材料の酸化ピーク(凸側)、還元ピーク(凹側)を表す。

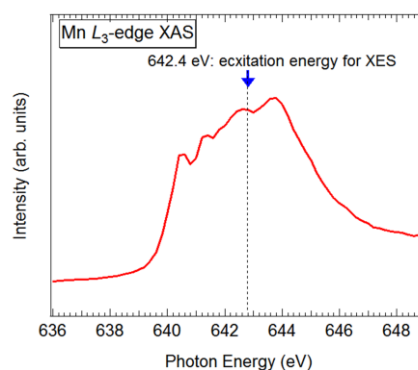


図 4. 真空隔離膜上に作成した LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の蛍光収量による Mn L<sub>3</sub> 端吸収スペクトル。

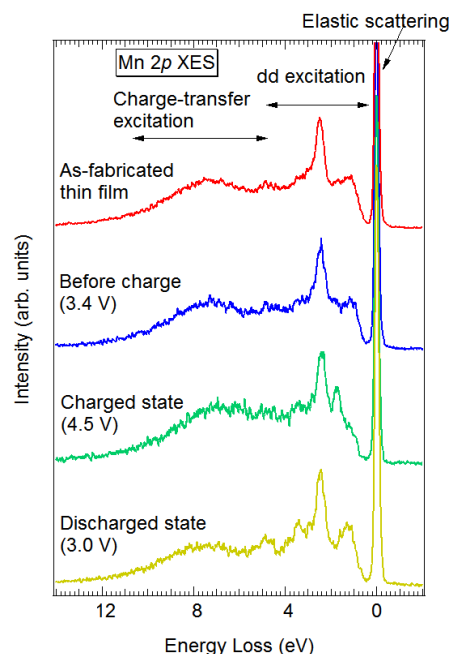


図 5. 真空隔離膜上に作成した LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の各充放電状態における Mn L<sub>3</sub> 端共鳴 XES スペクトル。



- [5] Y. Xia and M. Yoshio: *J. Electrochem. Soc.* **143**, 825 (1996).
- [6] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin and M. Oshima: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013116 (2012).
- [7] D. Asakura E. Hosono, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, Y. Nanba, M. Okubo, H. Matsuda, H. S. Zhou, M. Oshima *et al.*: *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).
- [8] F. M. F. de Groot: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994).
- [9] H. Wadati, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, G. Chen, T. Hitosugi, T. Mizokawa, A. Tanaka and G. A. Sawatzky: *Appl. Phys. Lett.* **97**, 022106 (2010).
- [10] A. Agui, S. M. Butorin, T. Käämbre, C. Sätze, T. Saitoh, Y. Moritomo and J. Nordgren: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1772 (2005).
- [11] G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, X. Wang, A. Bendounan, H. Berger, F. Bottegoni, N. Christensen, C. Dallera, M. Grioni, J.-C. Grivel *et al.*: *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **169**, 199 (2009).

