

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

ー 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 ー

平成 26 年 11 月 25 日

独立行政法人 産業技術総合研究所

国立大学法人 東京大学

■ ポイント ■

- ・ リチウムイオン電池が充放電する際の電極の電子状態を観測するための電池セルを開発
- ・ 軟 X 線発光分光法によりリチウムイオン電池電極の電子の詳細な振る舞いを解明
- ・ 充放電機構の解明により安定性の高いリチウムイオン電池の開発に期待

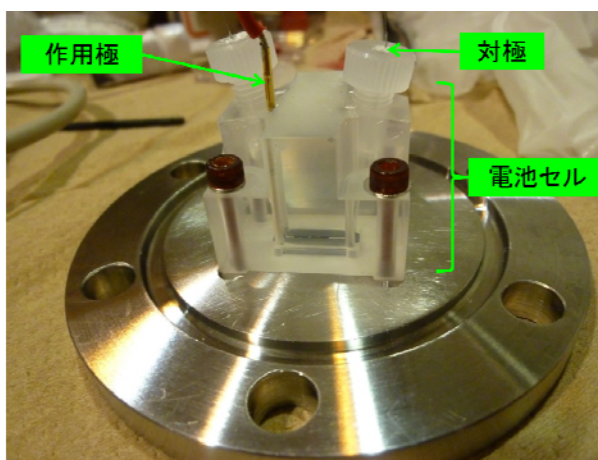
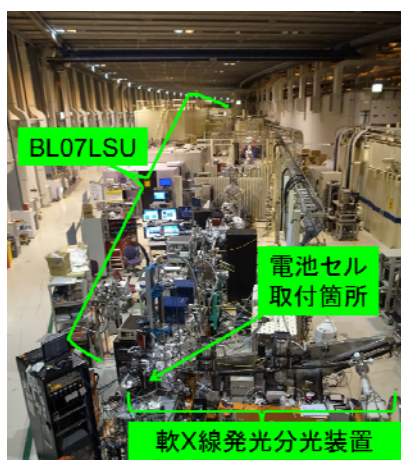
■ 概 要 ■

独立行政法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】（以下「産総研」という）エネルギー技術研究部門【研究部門長 小原 春彦】エネルギー界面技術グループ 周 豪慎 研究グループ長、朝倉 大輔 研究員、細野 英司 主任研究員と、国立大学法人 東京大学【総長 濱田 純一】（以下「東大」という）物性研究所【所長 瀧川 仁】原田 慈久 准教授らは共同で、リチウムイオン電池が充放電しているときの正極材料の詳細な電子状態を、軟 X 線発光分光法を用いて解明した。

この研究では、充放電時の軟 X 線発光分光測定のために、有機電解液とリチウム負極を備えたリチウムイオン電池の正極を分析するための特殊な電池セルを開発した。この電池セルを用いて、マンガン酸リチウム正極中マンガン原子の充放電時の電子の出入りの様子を解析した。なお、軟 X 線発光分光測定は、大型放射光施設 SPring-8 の東大アウトステーション BL07LSU において行った。既存材料を用いたリチウムイオン電池の充放電機構の詳細が明らかになることで、次世代のより高性能な電極材料開発に貢献できるものと期待される。

なお、本研究成果は、2014 年 11 月 25 日に国際電気化学会の速報誌 *Electrochemistry Communications* のオンライン版に掲載される。

_____ は【用語の説明】参照



SPring-8 東大アウトステーション BL07LSU（左）と今回開発した分析用電池セルの外観（右）

■ 開発の社会的背景 ■

リチウムイオン電池用正極材料として広く用いられているマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) やコバルト酸リチウム (LiCoO_2) などは、電気自動車や定置型蓄電システムなどの大型用途には充放電容量などの性能が不十分であり、また、低コスト化や充放電繰り返し特性の高性能化なども求められている。

このような正極材料の高性能化を効率的に進めるには、既存材料の充放電機構の解明が重要であり、充放電反応中のコバルト (Co) やマンガン (Mn) などの遷移金属元素での電子の出入り (酸化還元反応) を追跡するための研究が広く行われている。従来の放射光硬 X 線を用いた X 線吸収分光法では、どの遷移金属元素が反応しているかといった情報は得られるが、電子状態の詳細な情報を得ることは困難であった。

一方で、より詳細な情報が得られる放射光軟 X 線分光法 (軟 X 線吸収分光法や軟 X 線発光分光法など) の適用も進められているが、試料を真空中に置く必要があるため、電解液を伴った充放電動作中の正極電極や負極電極に対する軟 X 線分光測定は不可能であった。この測定が可能になれば、より安価な電池や、より安全で長寿命な電池の開発が期待できる。また、電子状態の知見に基づいて、元素の置き換えなどの手法により電子状態を制御することによって、一般的には不活性と考えられる正極材料中の酸素の酸化還元反応も積極的に利用できれば、充放電容量の飛躍的な増大が見込めるため、リチウムイオン電池電極の軟 X 線分光測定が望まれている。

■ 研究の経緯 ■

産総研は、リチウムイオン電池の高性能化を目指した正極電極の開発に取り組んでいる。その開発指針に欠かせない既存材料の充放電機構を解明するために、コンピューターシミュレーションを用いた電極間・電極内のイオン移動のメカニズムの解明や、結晶構造の解析、硬 X 線を用いた X 線吸収分光法による電子状態の解析などのさまざまな分析にも重点的に取り組んできた。

最近では、遷移金属元素での電子の出入りをより詳細に解析できる軟 X 線分光法を用いて電極材料の電子状態の研究を進めてきたが、測定の際に電池を解体し電極を取り出す必要があり、充放電動作中の電極の電子状態を評価しているとは言えなかった。そのために、電極材料の充放電動作中における軟 X 線分光測定技術の開発に取り組んできた。

なお、この研究は、科学研究費助成事業 (独立行政法人日本学術振興会：若手研究 (B) <課題番号 25871186>)、経済産業省の受託事業「日米エネルギー環境技術研究・標準化協力事業 (平成 22~26 年度)」による支援を受けて行った。

■ 研究の内容 ■

軟 X 線分光法では、軟 X 線は真空中を通す必要があるため、大気圧下の試料を測定するには、軟 X 線を透過させる窒化ケイ素を主体とする薄膜窓材を用いて、真空槽と大気圧槽を隔離する必要がある。近年、このような測定技術が開発されたが、有機電解液を伴うリチウムイオン電池やその電極材料を測定した例は見られなかった。

今回、窒化ケイ素窓材 (150 nm 厚) がコートされているシリコン基板に、金属との密着性を上げるアルミナ層、チタンと金の二層から成る金属集電体層の順に積層膜を作成し、その後に、マンガン酸リチウムの薄膜を直接作製した。マンガン酸リチウム薄膜の厚さは 100 nm 以下である。



1 度充電した後、2 回目の充電前 (2.4 V) 充電時 (4.5 V) 放電時 (2.0 V) のフリンゲン

て Mn^{4+} に酸化されたと考えられる。特に、8 eV 付近のマンガンと酸素の結合性に由来するピークの強度が、マンガン 3d 軌道そのものに由来するピーク（1 eV から 6 eV）に比べて相対的に増大しており、充電時、すなわち Mn^{4+} では、マンガン－酸素間の結合性が強くなっていた。マンガンが Mn^{3+} と Mn^{4+} の状態を行き来する際にマンガン－酸素間の結合性の強さが大きく変わることから、充放電を繰り返すうちにマンガン－酸素間の化学的な結合性が低下するものと推察され、これが電極性能の劣化につながっていると考えられる。

これまでに、結晶構造解析などによって、構造的な観点から、リチウム脱挿入に伴うマンガン原子－酸素原子の結合距離の伸縮は明らかにされているが、今回、軟 X 線発光分光法によって、電子状態の観点から原子間の化学結合の強さの変化を評価することができるようになった。

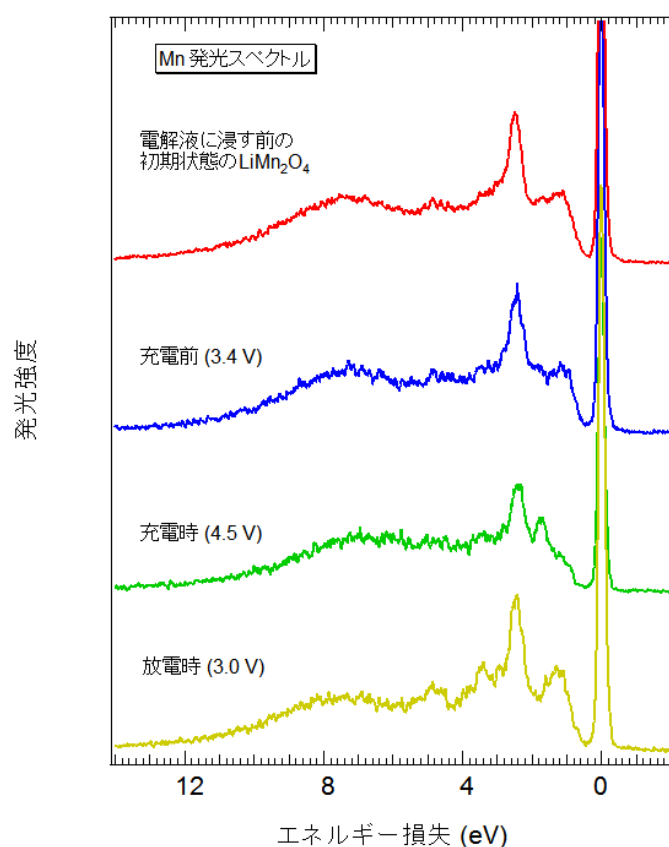


図3 マンガン軟 X 線発光分光法の結果

放電時のスペクトルは充電前と近い形状となり、2 回目の充放電の際にもマンガンの酸化還元反応が可逆的に進行するとわかった。ただ、放電時と充電前のスペクトルの違いは、放電時の方が Mn^{3+} の割合が多いことが示唆されており、充電前（3.4 V）よりも、電位の低い放電時（3.0 V）の方が、マンガンが還元されている傾向が強いことに対応している。このようなわずかな変化は、硬 X 線吸収分光法などの測定法では検出することが難しく、軟 X 線発光分光法の優位が示された。充電時（4.5 V）でのマンガンがすべて Mn^{4+} になっていると仮定して、充電前、充電時、放電時のスペクトルから見積もったマンガンの平均価数は、充電前は $\text{Mn}^{3.6+}$ 、放電時は $\text{Mn}^{3.3+}$ であった。

このように、今回の手法によってマンガン酸リチウム正極中のマンガンの酸化還元反応が明ら

かになり、これまで困難であった、マンガン－酸素間の結合性や、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の比率の情報も得ることが可能となった。

■ 今後の予定 ■

電極特性の改善に向けた元素置換などの開発指針が得られるよう、他の正極材料についても今回の手法を適用し、充放電繰り返し特性と原子間の化学結合との相関を系統的に明らかにしていく。また、この手法によって得られる電子状態の情報から電極材料の大容量化、高電位化、低コスト化に向けた開発指針を導くことも検討する。

■ 本件問い合わせ先 ■

独立行政法人 産業技術総合研究所

エネルギー技術研究部門 エネルギー界面技術グループ

研究員 朝倉 大輔 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2

TEL : 029-861-0572 FAX : 029-861-3489

E-mail : daisuke-asakura@aist.go.jp

【取材に関する窓口】

独立行政法人 産業技術総合研究所 広報部 報道室 梶原 茂

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2

つくば本部・情報技術共同研究棟 8F

TEL : 029-862-6216 FAX : 029-862-6212 E-mail : press-ml@aist.go.jp

【用語の説明】

◆リチウムイオン電池

パソコンや携帯電話などの小型電子機器をはじめ、ハイブリッド自動車や電気自動車などにも用いられている、電解液中のリチウムイオンが正極（＋）と負極（－）の間を行き来することによって、電気をため込んだり（充電）取り出したり（放電）できる電池。

◆正極材料

電池の正極（＋）の反応を担う材料。リチウムイオン電池正極の場合、充電反応は正極材料からリチウムイオンが脱離すること、放電反応は正極材料へリチウムイオンが挿入されることに対応する。

◆電子状態

物質を構成する原子中の電子のエネルギー状態やその分布。電子がどのようなエネルギーを持ち、どのように詰まっているかによって、例えば、金属的、あるいは絶縁体的になるかなど、その物質の性質が決定される。物質の性質を理解するためには、電子状態を調べるのが極めて重

要である。

◆軟 X 線発光分光法

医療検査などに用いられる通常の X 線よりもエネルギーが低く（波長が長く）、大気中を透過できないエネルギー領域の光を軟 X 線と呼ぶ。軟 X 線を物質に照射すると、電子の放出、発光、イオンの生成など、さまざまな現象が生じる。軟 X 線発光分光法は、軟 X 線を物質に照射することで生じる発光を測定して、電子状態を元素ごとに調べることができる。

◆有機電解液

溶媒に炭酸エチレンなどの有機溶媒を使った電解液のこと。水溶液系の溶媒を使った電解液よりも広い電圧範囲で使用可能で、リチウムイオン電池に一般的に用いられている。

◆マンガン酸リチウム

化学式 LiMn_2O_4 で表される、リチウムイオン電池の代表的な正極材料の一つ。同様に代表的な正極材料であるコバルト酸リチウムと比較すると、コバルトよりも安価なマンガンから成る点の特徴である。

◆放射光

電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、赤外線、紫外線、X 線など、さまざまな波長の光を含んだ細く強力な光（電磁波）のこと。

◆SPring-8

SPring-8 は兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高水準の放射光を生み出す理化学研究所の施設。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8GeV に由来。SPring-8 では、放射光を用いて、物理、化学、生物などの基礎研究から、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

◆東大アウトステーション BL07LSU

SPring-8 にある、東京大学が所有・管理する世界最高水準の軟 X 線ビームライン。軟 X 線発光分光装置を含む 3 つの先端的な実験装置が常設されている。

◆充放電容量

充放電によって電池に蓄える/電池から取り出すことができる電気量。パッケージとしての電池、あるいは正極や負極の材料ごとに定義される量。電気自動車の航続距離や、スマートフォンやノートパソコンの稼働時間に直結している。

◆充放電繰り返し特性

充放電を繰り返していった時に電極性能がどの程度劣化するのかを判断するために、一般的には、充放電容量の推移を調べたものを充放電繰り返し特性としている。充放電に伴う正極や負極

材料中の結晶構造変化は、充放電繰り返し特性の決定要因のひとつである。

◆遷移金属元素

元素周期表の第 3 族元素から第 11 族元素の間にある元素のことを差し、マンガン、鉄、コバルト、銅などが該当する。

◆硬 X 線

軟 X 線よりもエネルギーが高く（波長が短く）、大気中を透過できるエネルギー領域の光を硬 X 線と呼ぶ。

◆X 線吸収分光法

X 線を物質に照射し、どのようなエネルギーの X 線がどの程度吸収されるかを測定して電子状態を元素ごとに調べる手法。

◆電子ボルト

記号 eV で表されるエネルギーの単位。真空中で 1 ボルトの電圧で加速された電子 1 個が得る運動エネルギー。

◆3d 軌道

マンガン、コバルトなどの第 4 周期の遷移金属元素において、最もエネルギーの高い電子の収納された軌道。3d 軌道にどのように電子が収納されるかによって、遷移金属元素の性質が決定づけられる。