# 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 -

## 產業総合技術研究所 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+の脱離反応、放電時にはLi+の挿入反応が生じていま す。このLi+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 LiCoO2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線が出入りする開口部の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



図2. 本研究で用いた特殊電極チップの断面図

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。

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。

 $LiMn^{3+}Mn^{4+}O_4 \rightleftharpoons Li^+ + e^- + Mn^{4+}O_4$  (1)

物性研だより第 55 巻第 3 号 1

この反応は、4V(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、4V級正極材料と呼ばれています。4.3V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Mn2O4 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 LiMn2O4 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、通常のビーカーセルやコイ 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的であることを示し 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。



減少しています。入射光が  $Mn^{3+}$ を選択していること、またこの領域は定性的には占有状態側の Mn 3d 軌道に対応するこ とから、強度の減少は酸化反応の証拠と言えます。これに対して電荷移動励起の強度は相対的に増大しています。充電状 態はほぼ  $Mn^{4+}$ 成分のみと仮定すると、 $Mn^{4+}$ 状態では O  $2p \rightarrow Mn$  3d という電荷移動が強まっていると考えられます。放 電時(3.0 V)の状態は電解液浸漬前及び充電前の状態にかなり近いため、XES 測定時にも可逆的な酸化還元反応を観測で きたと言えます。 $Mn^{3+}$ 、即ち高スピン状態の d<sup>4</sup> 電子配置では一般的に Jahn-Teller 効果が生じやすいため、今後、第一 原理計算を用いて高分解能 XES で得られた微細な dd 励起のピークを帰属することで Mn 3d 電子軌道の詳細が明らかに なり、Jahn-Teller 効果の有無等の議論が可能になると考えています。

今回の結果から、オペランド Mn 2p XES によって Mn<sup>3+</sup> $\leftrightarrow$ Mn<sup>4+</sup>の可逆的な酸化還元反応を捉えるとともに、この価数 変化において電荷移動励起が大きく変化することが明らかになりました。電荷移動励起が大きい Mn<sup>4+</sup>状態においては O 2p→Mn 3d の電荷移動効果が強まっているので、実効的に O 2p 軌道の正孔が増大していることが示唆されます。言い換 えると、Mn 3d 軌道に加えて、軌道混成を介して O 2p 軌道が酸化還元反応に大きく寄与していると考えられます。ま た、充放電を繰り返し行うと、軌道混成の強さが大きく異なる Mn<sup>3+</sup>状態と Mn<sup>4+</sup>状態を何度も往復することになり、この 状態変化の繰り返しによって、Mn-O 間の結合にも機械的ストレス等の影響が出ると考えられ、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のサイクル劣 化の要因の一つであると考えられます。実際、放電時と充電前のスペクトルは完全には一致しておらず、その差は Mn<sup>3+</sup> 成分の蓄積に対応していることがわかりました[7]。

#### 今後の展開

今回得られた酸素の役割は、XES の特徴の一つである電荷移動励起の観測を活かすことによって導かれたものです。 また高分解能測定ならではの dd 励起の微細な変化を捉えることで、電子構造の精緻な議論が可能となりました。従来の Mn L<sub>2,3</sub> XAS でも Mn<sup>3+</sup>⇔Mn<sup>4+</sup>の価数変化を確認することは可能ですが、高分解能 XES では励起エネルギーを適切に選 ぶことで特定の価数状態を強調させることができるため、LIBのような酸化還元反応を伴う系のオペランド電子状態解析 に非常に適した手法であると言えます。

本研究では、特殊電極チップならびにオペランドセルの開発により、これまで不可能であった電解液を伴う LIB 電極 のオペランド XES を実現しました。軟 X 線を用いた測定により、遷移金属 3d 軌道の詳細が明らかになり、また、電荷 移動効果を通じて配位子元素の役割の解明にも至りました。従来、電気化学、特に二次電池分野で単純な価数変化で議論 が行われていた遷移金属の酸化還元反応は、3d 軌道と配位子 2p 軌道との混成によって、複雑な様相を呈していることが 明らかとなりました。今後は元素選択性を活かして酸素側の変化も捉え、より深く配位子 2p 軌道の役割を解明すること が重要と考えられます。現時点で、本手法の適用は真空隔離窓材上に直接製膜した薄膜電極に限定されていますが、一般 的な電極に用いられている粉末試料にも適用することが今後の課題です。また、負極材料や電解液への適用も図り、LIB の各部位での反応を総合的に、元素選択的に理解することで、電池の高性能化につながることが期待されます。

#### 謝辞

本研究は、東京大学の丹羽秀治博士(現:筑波大学)、木内久雄氏、宮脇淳助教、尾嶋正治名誉教授、産業技術総合研究 所の難波優輔博士(現:九州大学)、大久保將史主任研究員(現:東京大学)、松田弘文主任研究員との共同研究であり、こ の場を借りて御礼を申し上げます。本研究は東京大学放射光連携研究機構、及び東京大学物性研究所軌道放射物性科学研 究施設の共同利用(課題番号:2012B7437,2013A7445,2013B7460)と科学研究費若手 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)」の支援を受けて行われました。

#### 参考文献

[1] J. B. Goodenough and K.-S. Park: J. Am. Chem. Soc. 135, 1167 (2013).

[2] F. de Groot and A. Kotani: "Core Level Spectroscopy of Solids" (CRC Press Boca Raton, Florida, 2008).

[3] S. Eisebitt, T. Boske, J.-E. Rubensson and W. Eberhardt: Phys. Rev. B 47, 14103 (1993).

[4] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce and J. B. Goodenough: Mater. Res. Bull. 18, 461 (1983).

- [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 Spectosc. 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. Såthe, 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).