

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17928

研究課題名(和文)硬・軟X線光電子分光による二次電池電極材料の電子状態と電極性能との関連性の解明

研究課題名(英文)Clarification of the relation between electrode performance and electronic structure of rechargeable-battery electrodes by hard and soft X-ray photoemission spectroscopy

研究代表者

朝倉 大輔 (Asakura, Daisuke)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：80435619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：車載用途等を念頭に入れたリチウムイオン電池電極のさらなる高性能化のために、電極中の充放電反応を電子物性の観点から詳細に理解することが重要視されている。本研究では電極材料の構成元素のうち、充放電に最も重要な3d遷移金属と酸素等の配位子軽元素の電子状態を直接的に観測できる硬・軟X線光電子分光、およびX線吸収やX線発光等の関連する分光法を用いて、正極材料のLiFePO<sub>4</sub>やLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>等の電子状態を詳しく調べた。LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>においては、Ni、Mnの化学状態を把握するとともに、NiとOとの電荷移動効果を解明した。充電時の不安定性とNiの電子状態の関係が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the performances of Li-ion-battery electrodes for applications to automobiles, detailed understandings of the charge-discharge reactions are of particular importance. In this study, to understand the electronic structures of 3d transition metals and ligand elements like oxygen which play most important role on the charge-discharge reaction in electrode materials, the electronic structures of electrode materials such as LiFePO<sub>4</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> were investigated by hard and soft X-ray photoemission spectroscopy and related spectroscopies including X-ray absorption and X-ray emission. For LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, the charge-transfer effect between Ni and O was revealed in addition to understanding the chemical states of Ni and Mn. The relation between instability of Ni at the charged state and Ni 3d electronic structure was clarified.

研究分野：X線分光

キーワード：リチウムイオン電池 電極材料 酸化還元反応 光電子分光 X線分光

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ハイブリッド/電気自動車の普及が進んでいるが、電動車両のエネルギー源であるリチウムイオン電池などの二次電池に対して、さらなる高エネルギー密度と高出力密度を兼ね備えた革新的な電池の開発が不可欠である。この目的を達成するためには新規電極材料の開発が必要であり、既存電極材料における充放電機構の解明がその鍵になると考えられているが未だに不明な点が多い。特に、電子論的観点から充放電反応を理解することが求められている。産業的な視点のみならず、学術的な分野においても「電子論的手法による電極材料の充放電機構の解明」は非常に興味深いテーマとなっており、電気化学と電子物性の領域横断的研究として重要性を増してきている。

電極材料の電子状態を観測する手段として、光電子分光 (Photoemission spectroscopy: PES)、X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) などの電子分光法が用いられている。特に、充放電に直接関わる  $3d$  遷移金属の  $3d$  軌道や、遷移金属  $3d$  軌道と混成している配位子 (C、O など)  $2p$  軌道の直接的な情報を得ることができる軟 X 線領域の内殻励起分光、例えば軟 X 線吸収分光 (soft XAS: SXAS) や軟 X 線発光分光 (soft x-ray emission spectroscopy: SXES) の重要性が増している。

一方で、SXES/SXAS スペクトルに対する理論解析としてはクラスターモデルを考慮した多重項計算を用いる必要がある。現在、民間企業の開発現場においても *ex situ* SXAS を使った電極材料の電子状態解析が進められているが、学術的な要素の強いクラスターモデルによる理論解析を行っていく、また、解釈も困難といった側面がある。また、クラスターモデル計算では、多くの電子構造パラメータを与える必要があり、その妥当性を検討するためには、他の分光法で相補的な情報を得ることも重要である。申請者は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等の SXAS、SXES の結果より、充放電反応と電荷移動・軌道混成効果に密接な関係があると考えているが、上述の理由から PES による電子状態の情報の補完が必要であると実感している。このような「遷移金属-配位子間の軌道混成と酸化還元反応・電極性能の関連性」の解明を促進する意味でも、他の手法の併用が必要である。

PES はそのひとつの候補であり、SXAS や SXES と異なり、占有状態側の状態密度の直接的な情報を得ることができる。光電子スペクトルに対するクラスターモデル計算を用いれば、SXAS や SXES と相補的な情報が得られ、また、電子相関の影響等を考慮する必要はあるが、第一原理計算の状態密度計算と

の比較も行いやすい。PES の欠点としては、価電子帯の光電子スペクトルにおける元素選択性や表面敏感性が挙げられるが、前者は共鳴光電子分光 (Resonant PES: RPES) を用いることで克服可能であり ( $3d$  遷移金属の場合は、軟 X 線で目的の元素の  $2p$  内殻電子を励起して  $2p \rightarrow 3d$  共鳴を利用)、後者に対しては硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray PES: HAXPES) を用いることである程度カバーできる。

したがって、電極材料の電子状態を正確かつ詳細に調べるためには、SXAS/SXES の結果を補完する高度な PES 測定が必要である。本研究では、SXAS/SXES に加えて、軟 X 線光電子分光 (Soft X-ray PES: SX-PES) と HAXPES を駆使して電極材料の電子状態を調べる。

## 2. 研究の目的

本研究では、SXAS/SXES と SX-PES、HAXPES を併用し、リチウムイオン二次電池電極材料の電子状態の詳細な解析を行う。申請者らが実施してきた電極材料の電子状態解析の知見と合わせ、電極材料の遷移金属  $3d$  軌道、および酸素等の配位子  $2p$  軌道の情報を直接的かつ詳細に観測し、電子論的観点から充放電機構を解明する。光電子分光を使うことで状態密度を直接的に捉えることが可能であり、軟 X 線吸収・発光分光と相補的な情報を得ることができる。本申請課題では「遷移金属-配位子間の軌道混成と酸化還元反応・電極性能の関連性」を解明し、さらに「充放電機構の解明に基づいた高性能電極材料の開発」という応用研究への道筋を探る。

## 3. 研究の方法

産総研で作成され、充放電を施した  $\text{LiFePO}_4$  等の電極材料に対して、SPring-8 等の放射光施設における *ex situ* SX-PES、HAXPES、また、実験室系の Al  $K\alpha$  線などを用いた SX-PES 測定を実施する。さらに、SXAS、SXES も相補的に利用する。充放電に対する遷移金属  $3d$  軌道や酸素  $2p$  軌道の電子状態変化を調べる。得られた光電子スペクトルに対して、クラスターモデル計算や第一原理計算などを行って解析する。電荷移動エネルギー等の電子構造パラメータの知見を基に、電子論的観点から充放電機構を解明する。また、各種先端的な解析手法への展開を検討する。

## 4. 研究成果

本研究では、PES の利用に主眼を置きつつ、SXAS や SXES も併用し、電極材料の電子状態解析を実施した。PES においては、正極材料の  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) や  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) 等に対して軟 X 線領域の SX-PES を実施し、それぞれの O  $1s$ 、および遷移金属  $2p$  内殻の観測を行った。検出深さが 1 nm 程度の表面敏感なエネルギー領域ではあるが、塗布電極

となっている LFP や表面にカーボンのコーティングが施されている LFP のいずれにおいても、良好な Fe 2p スペクトルが観測でき、形式価数通りの Fe<sup>2+</sup>の電子状態に帰属できた (図 1)。一般的に PES は表面敏感な手法であり、試料形態による制約を受けやすいが、*ex situ* 試料においても一定の結果を得ることができた。

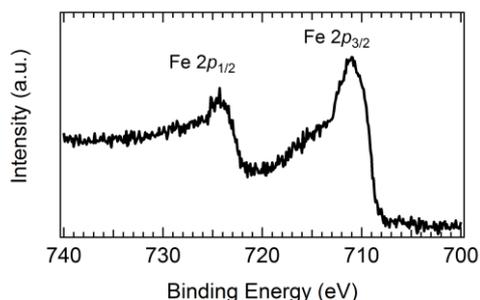


図 1: LFP の Fe 2p SX-PES (Al K $\alpha$ )。

ただし、充放電によって生じる表面被膜 (Solid-Electrolyte Interface: SEI) が厚く形成される場合、SX-PES で電極材料の評価を行うことは困難であり、Ar イオンスパッタリングを用いて、真空中で SEI を除去するか他の分光法を使用することが望ましい。今回の LFP においては、SX-PES のシグナルが得られないほどの SEI は堆積していなかったが、バルク敏感な測定法として SXES を選択した。SPring-8 BL27SU での Fe 2p SXES 実験より、カーボンと混合された LFP の電子状態解析に成功しており、PES と同様の、初期状態が Fe<sup>2+</sup>、充電状態が Fe<sup>3+</sup>という結果を得られている。バルク敏感な SXES と表面敏感な PES との補完的な利用が奏功した。また、SXES においては、FeO<sub>6</sub> クラスタモデルを用いた多重項計算を実施し、Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>、どちらの状態も酸素との軌道混成が非常に弱く、また、O 2p→Fe 3d の電荷移動効果も非常に弱いことが判明した (図 2)。言い換えると、Fe<sup>2+</sup>⇌Fe<sup>3+</sup>の酸化還元反応は、酸素の影響をほとんど受けていない孤立イオンの反応と見なすことができる。

Fe-O 間の結合は、状態によらず弱いままであり、結晶構造の観点でも Li 脱挿入に伴う機械的ストレスが小さいことが示唆され、これは、LFP の高い充放電サイクル特性と整合する。オリビン型と呼ばれる結晶構造を持つ LFP では、PO<sub>4</sub> 四面体における共有結合性が非常に強く、O 2p 電子も P と強く相互作用しており、一方で、Fe との相互作用が相対的に弱まっていると考えられる。しかし、LFP 全体として、堅牢な PO<sub>4</sub> ユニットの張り巡らされているために、Fe-O 間の結合が弱くても構造安定性が損なわれていないものと思われる。

LNMO の PES 測定においても、予想通りに Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>の価数を見出すことができた。Ni 2p PES スペクトルでは Ni 酸化物に多く見られるサテライト構造が観測された。また、Ni

と Mn の L 吸収端 SXAS も実施し、PES と同様の結果を得ることができた。充電状態の試料の SXAS においては、Ni の高価数成分が明瞭に観測されたが、電気化学的見地から予想される単純な Ni<sup>4+</sup>状態への酸化ではなく、O 2p→Ni 3d の電荷移動効果が非常に強い状態に至ることが分かった。Mn は 4+ を維持しているため、Ni と O で電荷補償を行っていることは明らかであり、SXAS の結果より非常に強い電荷移動が生じているために実効的に O 2p 軌道に正孔が生じていることが示唆された。言い換えると、局所的な Ni 3d 軌道としては 4+ までは酸化されていない。

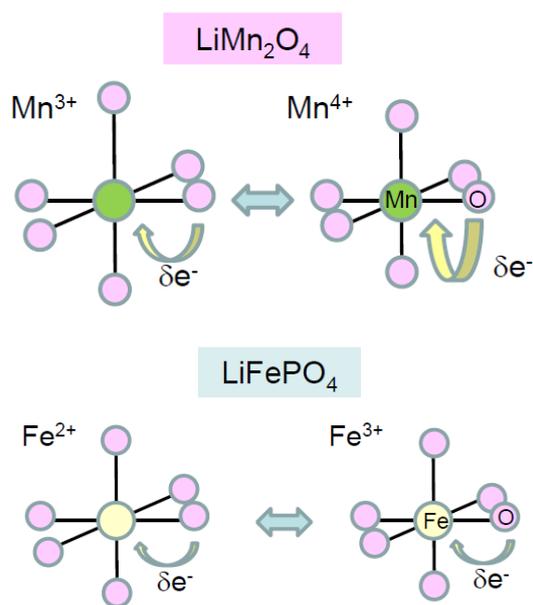


図 2: 本研究で得られた LMO (上図) と LFP (下図) の MnO<sub>6</sub> および FeO<sub>6</sub> 八面体における Mn、Fe の酸化還元反応と酸素-遷移金属間の電荷移動効果の概念図。δe<sup>-</sup> で示される矢印の大きさは電荷移動の強さを表す。

LNMO と同じ結晶構造 (スピネル型構造) の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) と LMO の Mn の一部を置換した LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (LAMO) に対しても、SXAS や SXES を用いた検討を行った。LMO、LAMO においては、初期状態に半数程度の Mn が 3+、残りが 4+ となっており、充電 (Li 脱離) によって、3+ 成分が 4+ へと酸化される。この Mn<sup>4+</sup> においても O 2p→Mn 3d の電荷移動効果が非常に強い状態となっていることが分かった (図 2)。LNMO の Ni の酸化還元は、対 Li 電位で 5 V という高い電位での反応であることもあり、安定性があまり高くない。一方、4 V 付近で Mn の酸化が生じる LMO についても充放電サイクル特性はあまり良好ではなく、安定性は高くない部類に入る。この LNMO、LMO のような、酸化反応によって電荷移動効果が大幅に変化するような系において、高電位状態での安定性やサイクル

特性が比較的高くない傾向にあることが明らかになった。LFPと比較すると、酸素-遷移金属間の電荷移動効果そのもの大きさよりも、酸化還元反応による価数変化の際に、電荷移動効果がどの程度変化するのか、という点が酸素-遷移金属元素の化学結合の安定性に影響していると考えられる。

LAMOにおいては、Al置換によって酸化還元サイトのMnが減少するため充放電容量が減少するものの、イオンとして不安定なMn<sup>3+</sup>（対称性が立方対称から正方対称に低下したJahn-Tellerイオン）が減少するため、結果的に構造安定性がLMOよりも改善されて、サイクル特性が向上することが知られている。Mn 2p SXESの結果からも、LAMOの充放電前後の電荷移動効果の増減はLMOよりも抑制されており、電子構造の観点からも安定性が増大していることが明らかになった。

以上のように、PES、SXAS、SXESを駆使して、正極材料等の電子状態を明らかにするとともに、電極性能、特に充放電サイクル特性（安定性）との関連を見出すことに成功した。単なる価数の同定だけではなく、電子構造を詳しく調べて、材料ごとの特性との関連や、結晶構造等で分類される系統性を俯瞰できる結果が得られた。特に、スピネル系材料における不安定性と元素置換効果を電子構造から解明できた点は、非常に有意義であると考えている。

一方で、本課題では、硬 X 線領域のHAXPESの利用が十分とは言えなかったので、引き続き利用を検討していきたい。また、オペランド測定においては、SXESで複数の実験を実施してきたが、PESへの適用は依然として大きな課題であり、今後、全固体セルの開発等を推進していく。他に、PES測定の展開として、顕微光電子分光や準大気圧下光電子分光等への着手も想定しており、それぞれに対応したセルの開発等も進めていく。顕微光電子分光では、数十 nm オーダーでの電子状態の空間マッピングが可能であり、リチウムイオン電池電極材料における酸化還元反応の反応箇所の同定や劣化メカニズムの解明に役立ち、準大気圧下光電子分光では、光電子分光を用いながらも、試料表面での電解液等との固液界面反応を追跡することが可能である。これらの先端測定に対して、本課題で実施したSPring-8や高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのビームラインで得られた各データの知見を活かすことが可能であるとともに、国内施設に加えて海外の放射光施設、例えばアメリカのStanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) やフランスのSOLEIL Synchrotron等の利用も検討していく。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計 9 件）

① 朝倉 大輔ら、「オペランド軟 X 線発光分光によるLiCoO<sub>2</sub>薄膜の電子状態解析」、第58回電池討論会、2017年

② 朝倉 大輔ら、「LiCoO<sub>2</sub>薄膜のオペランド軟 X 線発光分光」、2017年電気化学秋季大会、2017年

③ 朝倉 大輔ら、「リチウムイオン電池正極材料LiMn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>ナノワイヤーの軟 X 線吸収分光」、第20回XAFS討論会、2017年

④ 朝倉 大輔ら、「Relationship between the cyclability and charge-transfer effect in cathode materials studied by soft X-ray emission spectroscopy」、21st Solid State Ionics、2017年

⑤ 朝倉 大輔ら、「Electronic Structure Analyses of Li-ion-Battery Electrode by Soft X-ray Absorption/Emission Spectroscopy Including Operando Experiments」、18th International Meeting on Lithium Batteries、2016年

⑥ 朝倉 大輔ら、「リチウムイオン電池正極材料LiAl<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 0.2)の軟 X 線発光分光」、日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2017年

⑦ 朝倉 大輔ら、「LiFePO<sub>4</sub>のオペランド軟 X 線発光分光」、第57回電池討論会、2016年

⑧（招待講演）朝倉 大輔、「軟 X 線分光による電池材料の界面反応観察」、2016年真空・表面科学合同講演会 第36回表面科学学術講演会2016年

⑨ 朝倉 大輔ら、「Operando soft X-ray emission spectroscopy for rechargeable -battery electrodes」、39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016)、2016年

〔その他招待講演〕（計 2 件）

① 朝倉 大輔、「放射光軟 X 線分光によるリチウムイオン電池材料の電子状態研究」、愛媛大学応用化学科セミナー・ミニシンポジウム、2018年

② 朝倉 大輔、「最先端オペランド放射光分析を用いた統合型二次電池材料開発」、物質・材料研究機構 第15回GREENシンポジウム、2017年

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

朝倉 大輔 (Asakura Daisuke)

産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：80435619