

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05414

研究課題名(和文) 価電子帯と伝導帯の直接観測による二次電池電極材料の酸化還元電位の解明

研究課題名(英文) Clarification of the redox potentials for rechargeable-battery electrode materials by direct observations of valence and conduction bands

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・エネルギー・環境領域・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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：放射光X線分光等を駆使して、リチウムイオン電池(LIB)等の二次電池電極材料の電子状態と充放電電位・電極性能との相関の解明に取り組んだ。従来電極材料への適用事例が極めて少ない軟X線発光分光や共鳴光電子分光などを積極的に用いて、電極材料の価電子帯、および伝導帯を元素選択的・電子軌道選択的に明らかにした。価電子帯の上端と伝導帯の下端のエネルギー位置は酸化還元電位に直接関係しており、様々な電極材料についてそのエネルギー位置を系統的に調べることで、新規な高電位正極材料の開発に資する知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

専ら電子物性などの分野で用いられてきた軟X線発光分光や共鳴光電子分光なども駆使して、LIBの電極材料の電子状態を詳しく調べることで、電子論的な観点からの電極性能の解明に成功した。また、固体物理分野と電気化学分野の領域横断的な研究になった点も成果と考えている。社会的意義という点においては、今後の高性能電池の開発に活用できる重要な知見が得られており、応用研究・実用化にも十分に貢献できる内容と言える。

研究成果の概要(英文)：The relation between the electronic structure and electrode performance including the working voltage of electrode materials for Li-ion batteries (LIBs) has been investigated by use of synchrotron radiation X-ray spectroscopies. The valence band and conduction band have been element-selectively/orbital-selectively observed using soft X-ray emission spectroscopy and resonant photoemission spectroscopy which had hardly been employed for the electrode materials. The top of valence band and bottom of conduction band determine the redox potential. By investigating those energy levels for various electrode materials, knowledges to develop novel high-voltage cathode materials have been obtained successfully.

研究分野：電子物性

キーワード：リチウムイオン電池 電極材料 電子状態 X線分光 酸化還元電位

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車等の電動車両の普及が進んでいるが、そのエネルギー貯蔵を担うリチウムイオン電池 (LIB) 等の二次電池に対して、電池の高性能化、具体的には高エネルギー密度化や高出力密度化等が不可欠である。その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。

電極材料の電子状態を観測する手段として、光電子分光 (PES)、X線吸収分光 (XAS) 等の放射光 X線分光が広く用いられている。LIB の正極材料に着目すると、材料群として最も代表的なものは Li を含む $3d$ 遷移金属酸化物であり、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 (O、C 等) $2p$ 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線領域の XAS が盛んになってきている。

電極材料の電子状態解析において、第一に重視されるのは酸化還元反応 = 構成元素の価数の追跡であるが、上述の X線分光を用いることで、より詳細な電子状態の情報を得ることが可能である。特に、物性を決定づけているフェルミ準位上下の伝導帯、価電子帯 (占有状態、非占有状態) を詳しく調べることが重要である。遷移金属酸化物系の電極材料においては、遷移金属 (M) $3d$ 軌道と酸素 $2p$ 軌道が価電子帯と伝導帯を構成している。対 Li 基準で考えると、Li $2s$ 軌道と価電子帯・伝導帯のエネルギー位置の関係から反応電位が決定づけられるが、実験的に直接観測している例は極めて少ない。例えば、酸素 K 端 ($1s \rightarrow 2p$ 吸収) XAS を用いれば、伝導帯の情報を得られるが、価電子帯側の情報と合わせて議論されている例はごく限られている。

2. 研究の目的

上記の課題を解明するために、申請者は XAS に加えて、軟 X線発光線分光 (XES) や共鳴光電子分光 (RPES) 等による詳細な電子状態解析を行うことを目的とした。RPES は、フェルミ準位以下の占有状態の状態密度を調べる PES の一種であり、目的の元素の内殻励起エネルギーに入射光エネルギーを合わせて、その元素の価電子帯の情報を共鳴増大的に得る手法である。XES も占有状態の情報を抽出する手法である。特に、RPES と同様に、共鳴励起を用いた共鳴 XES (RXES) は価電子帯側の情報を元素選択的に得られる手法であり、さらに、これらのスペクトルに MO_6 八面体の電子軌道を考慮したクラスターモデル計算による解析を行って、遷移金属の価数のみならず、結晶場分裂の大きさやスピン状態、遷移金属 $3d$ -酸素 $2p$ 軌道間の電荷移動効果・軌道混成の強さなどを詳しく調べる事が可能である。非占有状態については XAS を適用し、遷移金属 $L_{2,3}$ 端 ($2p \rightarrow 3d$ 吸収) による元素選択的な検証に加えて、全体的な情報を得られる酸素 K 端の測定を実施した。このような軟 X線分光を駆使して、電極材料の系統的な電子状態の解明を行うことを目的とした。特に、電極材料の反応電位、即ち酸化還元電位を決定づけている価電子帯・伝導帯を直接的に観測することで反応機構を解明し、さらに、正極材料の高電位化等に資する知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

上述の X線分光を駆使して、酸化物系および関連する電極材料の価電子帯、伝導帯の直接観測を行った。試料は産業技術総合研究所の所属グループにて合成し、SPring-8 等の放射光施設において、各種 X線分光測定を実施した。非常に表面敏感な手法である RPES については、充放

電前の粉末状試料の測定を中心に行った。充放電を施した電極材料の *ex situ* 測定については、専用の大気非曝露搬送系を用いる等（個々の施設に対応するトランスファーベッセルを作成し使用）できるだけ試料を変質させない工夫を施した分光測定を実施した。また、試料のバルクと表面の電子状態を見分けるために、検出深さに応じて各分光法を正しく使い分けた。得られたスペクトルに対しては、クラスターモデルを考慮した電荷移動多重項計算を行って詳しい解析を行った。

4. 研究成果

(1) 負極材料の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) とリン酸系材料の $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) に対して、放射光施設の軟X線ビームラインにてO K端およびTi $L_{2,3}$ 端XASとTi $2p - 3d$ RPESを行って、Ti $3d$ 電子状態、O $2p$ 電子状態を詳しく調べ、電子構造と酸化還元電位との関係性を明らかにした。伝導帯側の全体的な情報を得られるO K端XASにおいては、LTOと比べて酸化還元電位の高いLTPの方が吸収端のエネルギーが高く、電気化学的な情報と一致する結果を得ることができた。Ti $3d$ 軌道の価電子帯側の情報を得られるRPESからは、LTPの方がTi $3d - O 2p$ の軌道混成が弱いことが明らかになった。LTOにおいては、 TiO_2 や SrTiO_3 等の代表的な Ti^{4+} のTi酸化物と同様に、一定程度の強さのTi $3d - O 2p$ の軌道混成があることが分かった。以上のように、Ti系の電極材料に対する電子構造の詳しい知見を得ることに成功した。スペクトル計算も実施して、固体電子物性の理論的な補強も得ることができた。同様に、 LiFePO_4 や Fe_2O_3 等のFe系の材料における電位と電子構造の関係性についても検討を進めており、酸化物とリン酸塩でTi系と同じような傾向が見られることを突き止めた。

(2) LiCoO_2 や LiMn_2O_4 等、主に遷移金属酸化物系材料を中心に遷移金属 $L_{2,3}$ 端RXESによる電子状態解析にも取り組み、遷移金属の $3d$ 軌道と酸素 $2p$ 軌道の混成および電荷移動効果が、酸化還元電位に加えて、充放電サイクル特性に大きく影響する電極の構造安定性に関係していることも突き止めた。RXESはRPESと同様に価電子帯の情報を得る手法であるが、直感的に状態密度を観測できるRPESとは異なり、中間状態としてXASを経由していることで複雑な解析が必要とされる。RXESスペクトルに多重項計算などを用いた解析を行うことで、混成や電荷移動効果等の詳しい情報を得られた。

(3) (1)のRPES測定はLTOおよびLTPの粉末材料に対して行ったが、実際のLIBに用いる合材電極には電極材料に加えて、結着剤やカーボン系の導電助剤が混合されている。清浄表面を持たない混合物の合材電極に対してもRPESが有効かどうかを見極めるために、Mn系の電極材料を用いた合材電極のMn $2p - 3d$ RPES測定を行った。その結果、十分な強度で価電子帯のMn $3d$ 軌道を選択的に抽出できることが確認できた。二次電池分野ではRPESによる解析がほとんど行われていないが、現状では*ex situ*測定に限定されるものの、合材電極にも適応可能なことが証明され、今後の普及につながる結果と考えている。

以上のように、本研究では複数の電極材料に対する電子構造の詳しい知見を得ることに成功した。Ti系の結果で示された通り、価電子帯と伝導帯の直接観測により、酸化物系よりもリン酸塩系で電位が高い原因が電子状態の観点から明らかになった。充放電容量やサイクル特性等の他の性能面や合成の難易度・コスト等との兼ね合いを考慮すると、必ずしもリン酸塩系材料がベストであるとは言い切れないが、高電位材料の創出に有効な手掛かりが得られた。今後、論文や学会発表等を通して、本研究成果を広めていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 朝倉大輔
2. 発表標題 高分解能オペランドRIXSの実現による電池研究の展開
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝倉大輔
2. 発表標題 オペランド軟X線分光によるリチウムイオン電池電極の酸化還元機構の解明
3. 学会等名 応用物理学会2020年秋季学術講演会 テクニカルシンポジウム 「機能性酸化物のイオンと電子が織りなす蓄・創エネルギーデバイスの新展開」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 朝倉大輔
2. 発表標題 Liイオン電池電極材料のオペランド軟X線分光
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 朝倉大輔、須田山貴亮、北浦弘和、赤田圭史、宮脇淳、原田慈久、D. Sokaras、H. Ogasawara、細野英司
2. 発表標題 Operando soft X-ray absorption spectroscopy of Li-ion-battery electrode materials using an all-solid-state cell
3. 学会等名 The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------