

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871186

研究課題名(和文) オペランド軟X線吸収/発光分光を用いた二次電池電極材料の電子状態解析

研究課題名(英文) Electronic-structure analyses of electrode materials for rechargeable battery by operando soft X-ray absorption/emission 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・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)：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遷移金属の3d軌道と酸素の2p軌道を直接的に観測できる軟X線分光を、充放電動作下(オペランド環境)でも実施できるように特殊なIn situセルを開発した。代表的な正極材料であるLiMn2O4等に対して、遷移金属 L3端のオペランド軟X線発光分光測定を行った。LiMn2O4においては、充放電時のMn³⁺、Mn⁴⁺各状態を解明し、さらにO 2p軌道の酸化還元反応への寄与も解明することができた。

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, an in situ cell for operando soft X-ray spectroscopy, which can directly clarify the transition-metal (TM) 3d and oxygen 2p orbitals in the electrode materials, was developed. The TM L3-edge operando soft X-ray emission spectroscopy measurements were performed for several electrode materials. For LiMn2O4, detailed information of the Mn³⁺ and Mn⁴⁺ states was obtained. Furthermore, a contribution of the O 2p orbital to the redox reaction was revealed.

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 酸化還元反応 軟X線分光 オペランド解析

1. 研究開始当初の背景

ハイブリッド/電気自動車のさらなる高性能化のために、高エネルギー密度と高出力密度を兼ね備えた革新的な二次電池の開発が不可欠となっている。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。近年、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。

これまで、電気化学や二次電池の研究分野では、電極材料の電子状態を観測する手段として、光電子分光、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きた。中でも XAS は、元素選択的かつ比較的バルク敏感に電子状態を観測でき、充放電に伴う遷移金属元素の価数変化 (例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4: \text{Li}^+\text{Mn}^{3.5+}_2\text{O}_4 + e^- \leftrightarrow \text{Li} + \text{Mn}^{4+}_2\text{O}_4$) の評価に大きな役割を果たしている。電極材料に対しては、硬 X 線を用いた 3d 遷移金属の $1s \rightarrow 4p$ 吸収 (K 吸収端) XAS が主流となっており、試料を真空中に置く必要がないため、電気化学セルを用いた *In situ* 測定も盛んに行われている。しかし、K 吸収端 XAS ではピークシフトによる価数変化の追跡は可能であるものの、充放電に直接関わる 3d 軌道の詳細な情報を得ることが原理的に困難である。また、遷移金属 3d 軌道と混成している配位子 (C、O など) 2p 軌道を観測することもできない。

一方で、軟 X 線領域の XAS は 3d 遷移金属の $2p \rightarrow 3d$ 吸収 ($L_{2,3}$ 吸収端)、および軽元素の $1s \rightarrow 2p$ 吸収を直接観測できることから、固体電子物性分野で電子状態観測の主力手法のひとつとして用いられてきた。 $L_{2,3}$ 吸収端 XAS では、多重項計算による理論解析を行うことによって、価数の判定はもちろん、結晶場の強さ、電荷移動エネルギーなどの様々な電子構造パラメータを得ることが可能であり、遷移金属の 3d 軌道を詳細に解明できる。研究代表者は *Ex situ* XAS を用いて、電極材料における電子状態変化の観測に成功してきた。また、近年高分解能化が進む軟 X 線発光分光 (x-ray emission spectroscopy: XES) は占有状態を観測でき、非占有状態を観測する XAS と相補的な情報を得ることが出来る。今後、電極材料の電子状態解析にも威力を発揮すると考えられる。

軟 X 線領域の XAS/XES の最大の弱点は、試料を真空環境に置く必要があり、電気化学セルを用いた *In situ* 測定が非常に困難な点である。これまで研究代表者が取り組んできた

比較的安定性の高い電極材料に対しては *Ex situ* XAS/XES も有効であるが、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の高電位型正極材料に関しては、電子状態を正確に観測できない。*Ex situ* 環境では、充放電測定を停止後に電池を分解し電極材料を一時的に大気曝露せざるを得ないため、特に高電位型正極材料の充電状態 ($\sim 4.8 \text{ V vs. Li/Li}^+$) においては、電位の緩和や試料表面の変質が容易に起こってしまうためと考えられる。

2. 研究の目的

電気化学 *In situ* セルを用いた軟 X 線オペランド XAS/XES 技術を確立する。SPring-8 の 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を使用し、Li 対極や有機電解液を用いたオペランド測定法を確立させる。

さらに、実際にオペランド測定を用いて、充放電反応による既存電極材料の電子状態変化を明らかにする。代表的な正極材料である LiMn_2O_4 等の遷移金属 3d 軌道を詳細に調べる。軟 X 線領域の XAS/XES を用いて、これまでの硬 X 線領域の *In situ* XAS では同定が困難だった電子構造パラメータ (結晶場分裂、電荷移動エネルギー、クーロン反撥など) の同定を行い、占有状態/非占有状態を系統的に調べる。また、低電位での充放電反応に伴う負極材料 (コンバージョン反応を示す Fe_2O_3 など) にも展開する。

3. 研究の方法

有機電解液と Li 対極を用いた電流/電圧印加測定が可能になるように、溶液試料測定用 *In situ* セルをベースにセル開発を行った。溶液試料測定用 *In situ* セルは、必要十分な強度の軟 X 線が透過可能な Si_3N_4 等の薄膜窓材 (150 nm 程度) によって、真空槽と溶液槽 (大気圧槽) を隔離できる構造を持っている。試料となる溶液からの発光軟 X 線を真空装置側の検出器で取り込み、*In situ* 測定が可能となる。

本研究では、 Si_3N_4 薄膜に、集電体層と試料である電極材料薄膜を多層膜として直接作製した。まず、Si 基板 (600 μm) 上の Si_3N_4 薄膜 (150 nm) に、金属層との密着層となる 5 nm の Al_2O_3 層を作製し、その上に Ti (20 nm) と Au (10 nm) を積層させた。Au 面上に、測定対象である電極材料の前駆体溶液をスピンコートした後、乾燥を経て、高温焼成を行った。走査型電子顕微鏡観察の結果より、電極材料の膜厚は 50 nm~100 nm 程度であり、電解液側から挿入された Li^+ が Au との界面まで到達するのに十分な薄さである。その後、軟 X 線が入り出す開口部に対して化学エッチング処理を行って、Si 基板を除去した。この方法で、 Si_3N_4 窓材と金属集電体層、正極薄膜が一体となった特殊電極チップを作製した。

In situ セルは、特殊電極チップ、金属 Li 対

極、1M LiClO₄/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) から成り、真空フランジに直接取り付けられている。組み立ては Ar ガス雰囲気グローブボックス内で行った。

完成した電気化学 *In situ* セルを用いて、LiMn₂O₄ 等のリチウムイオン電池電極材料に対し、SPring-8 BL07LSU にてオペランド XAS/XES 測定を行い、充放電反応下における遷移金属 3d 軌道や酸素 2p 軌道の電子状態変化を直接的に観測した。得られたスペクトルに対して、電荷移動多重項計算を用いて詳細に解析した。

4. 研究成果

(1) サイクリックボルタンメトリーによる充放電

充放電測定は、ポテンシオスタットを用いて、サイクリックボルタンメトリーにて実施した。その結果、LiMn₂O₄ の充電過程では、4.0 V、4.2 V に LiMn₂O₄ 特有の二つの酸化ピークが、放電過程では 3.9 V と 4.1 V に二つの還元ピークが見られた。したがって、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ることが確認できた。同様に、コンバージョン反応を示す負極材料の Fe₂O₃ の場合でも、通常の電気化学試験と同様に正確に充放電を行うことに成功した。

(2) LiMn₂O₄ のオペランド XES

正極材料 LiMn₂O₄ のオペランド XES を実施した。上述のサイクリックボルタンメトリーによって、第一サイクルにて正しく充放電ができていたことを確認した後、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た。また、初期状態に相当する電解液浸漬前の薄膜についても XES を行った。

XES 測定で用いる入射光エネルギーを決定するため、LiMn₂O₄ 薄膜に対して Mn L₃ (2p_{3/2}→3d 遷移) XAS を行い、Mn³⁺ と Mn⁴⁺ が同程度存在していることを確認した。L₃ ピークのうち、Mn³⁺ 成分のメインピークが生じるエネルギーに相当する 642.4 eV の励起光 (入射光) を用いて XES を実施した。

各状態の XES スペクトルとも、高分解能測定による 200 meV 幅のシャープな弾性散乱ピーク、弾性散乱近くの 3d 軌道内の電子励起に対応する dd 励起、さらに離れた領域の電荷移動励起 (O 2p-Mn 3d 間の電荷移動) が観測された。過去の Mn 酸化物の XES の報告例と比較すると、電解液浸漬前の状態は Mn³⁺ と Mn⁴⁺ が共存している状態と考えられる。LiMn₂O₄ における Mn の形式価数は +3.5 価であり、妥当な結果が得られた。

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非常に良く一致した。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、*In situ* セルを使った XES 測定に成功していることを意味している。

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、形状が大きく異なった。この変化は、Mn³⁺ 成分が Mn⁴⁺ に酸化されたことを示唆している。まず、dd 励起の強度が減少していることが分かる。この領域は、定性的には占有状態側の Mn 3d 軌道に対応するので、強度の減少は酸化反応の証拠と言える。また、dd 励起に比べて、相対的に電荷移動励起の強度が増大している。充電状態は Mn⁴⁺ 成分のみと仮定すると、Mn⁴⁺ 状態では O 2p→Mn 3d という電荷移動が強まっていると考えられる。

放電時 (3.0 V) のスペクトルは、電解液浸漬前、及び充電前のものになりに近い形状となった。これは、放電反応、即ち Li⁺ 挿入によって Mn⁴⁺ 状態からの還元が起こったことを示している。したがって、XES 測定を実施した第二サイクルにおいても、可逆的な酸化還元反応を観測されたと言える。放電時と充電前のスペクトルを詳しく比較すると、放電時の方が dd 励起のピークに若干の差異があり、電荷移動励起は若干強度が減少している。充電時を完全な Mn⁴⁺ と仮定した上で、スペクトル同士の差分を用いた解析を行った結果、放電時の方が Mn³⁺ 成分が多いことが分かった。充電前と比較して電位の低い放電時の方が、Mn の還元が進行していることを示している。以上の結果について、論文発表を行った。

また、電荷移動を考慮した多重項計算の結果より、Mn⁴⁺ 状態において O 2p→Mn 3d の電荷移動が非常に強くなることが判明した。一方の Mn³⁺ 状態では、他の +3 価の Mn 酸化物等と比較すると電荷移動効果は強いものの、Mn⁴⁺ 状態よりは弱いことが分かった。

本結果では、オペランド Mn 2p XES によって Mn³⁺⇌Mn⁴⁺ 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った。電荷移動励起が大きい Mn⁴⁺ 状態においては、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る。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る。また、充放電を繰り返すと、軌道混成の強さが大きく異なる Mn³⁺ 状態と Mn⁴⁺ 状態を何度も往復することになる。この繰り返しが、Mn-O 間の結合に機械的ストレス等の影響を及ぼしていると考えられ、LiMn₂O₄ のサイクル劣化の要因の一つとなっていると考えられる。

本考察は、XES の特徴の一つである電荷移動励起の観測を活かして導かれたものである。また、高分解能 XES 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である。Mn L_{2,3} XAS でも Mn³⁺⇌Mn⁴⁺ の価数変化を確認できるが、高分解能 XES では、励起エネルギーを適切に選

ぶことで特定の状態を強調させることができ、リチウムイオン電池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る。本研究課題においては、関連する電極材料の XAS や XES を推進するとともに、 LiMn_2O_4 に加えて負極材料の Fe_2O_3 等のオペランド XES にも成功した。今後、本手法を発展させていくとともに、様々な計測手法を相補的に用い、リチウムイオン電池の各部位での反応を総合的に理解することで、高性能電池の実現を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 朝倉 大輔、細野 英司、丹羽 秀治、木内 久雄、宮脇 淳、難波 優輔、大久保 将史、松田 弘文、周 豪慎、尾島 正治、原田 慈久、*Operando soft x-ray emission spectroscopy of LiMn_2O_4 thin film involving Li-ion extraction/insertion reaction*、*Electrochemistry Communications*、査読有、Vol. 50、2015、pp. 93-96、<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248114003026>
- ② 朝倉 大輔、細野 英司、原田 慈久、オペランド軟 X 線発光分光によるリチウムイオン電池の研究、表面科学、査読有、Vol. 37、2016、pp. 66-71、https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/37/2/37_66/article-char/ja/

〔学会発表〕(計 21 件)

- ① 朝倉 大輔ら、「コンバージョン反応を伴う Fe_2O_3 負極のオペランド軟 X 線発光分光」、電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月 29 日、大阪大学
- ② 朝倉 大輔、「リチウムイオン電池の電極の軟 X 線 RIXS とオペランド分光」、日本物理学会第 71 回年次大会 (招待講演)、2016 年 3 月 20 日、東北学院大学
- ③ 朝倉 大輔ら、「鉄系リチウムイオン電池電極材料のオペランド軟 X 線発光分光」、第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2016 年 1 月 10 日、千葉県柏市
- ④ 朝倉 大輔、「軟 X 線発光分光によるリチウム電池のオペランド計測」、205 年真空・表面科学合同講演会 第 56 回真空に関する連合講演会 (招待講演)、2015 年 12 月 3 日、茨城県つくば市
- ⑤ 朝倉 大輔ら、「Electrochemical *operando* soft x-ray emission spectroscopy for Li-ion-battery electrodes」、16th International

Conference on X-ray Absorption Fine Structure (招待講演)、2015 年 8 月 25 日、カールスルーエ工科大学 (ドイツ)

- ⑥ 朝倉 大輔ら、「*Operando* electronic-structure analysis for the cathode materials of Li-ion battery by soft X-ray emission spectroscopy」、4th International Symposium on Energy Challenges & Mechanics (招待講演)、2015 年 8 月 13 日、アバディーン (イギリス)
- ⑦ 朝倉 大輔ら、「軟 X 線発光分光から見たリチウムイオン電池正極材料における遷移金属-酸素間の電荷移動効果」、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 17 日、横浜国立大学
- ⑧ 朝倉 大輔、「軟 X 線分光による蓄電池材料のオペランド電子状態解析」、第 28 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)、2015 年 1 月 11 日、立命館大学
- ⑨ 細野 英司、朝倉 大輔ら、「オペランド軟 X 線発光分光用 LiMn_2O_4 電極チップの開発」、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 21 日、京都市
- ⑩ 朝倉 大輔ら、「オペランド軟 X 線発光分光を用いた LiMn_2O_4 の電子状態解析」、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 21 日、京都市
- ⑪ 朝倉 大輔ら、「軟 X 線発光分光による LiMn_2O_4 のオペランド電子状態解析」、第 40 回固体イオニクス討論会、2014 年 11 月 16 日、東京工業大学
- ⑫ 細野 英司、朝倉 大輔ら、「オペランド軟 X 線発光分光用 LiMn_2O_4 電極チップの開発と電子状態解析」、第 34 回エレクトロセラミックス討論会、2014 年 10 月 24 日、東京工業大学
- ⑬ 朝倉 大輔ら、「オペランド軟 X 線発光分光による LiMn_2O_4 の電子状態解析」、2014 年電気化学秋季大会、2014 年 9 月 27 日、北海道大学
- ⑭ 朝倉 大輔、「オペランド軟 X 線発光分光による Li イオン電池正極材料の電子状態解析」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)、2014 年 9 月 18 日、北海道大学
- ⑮ 細野 英司、朝倉 大輔ら、「水溶液系電解質を用いた LiMn_2O_4 の電気化学オペランド軟 X 線発光分光」、第 27 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9 日、鹿児島大学

⑯ 朝倉 大輔ら、「リチウムイオン電池正極材 LiMn_2O_4 のオペランド軟 X 線発光分光」、2014 年日本物理学会秋季大会、2014 年 9 月 7 日、中部大学

⑰ 朝倉 大輔ら、「Operando Soft X-ray Emission Spectroscopy of Electrode Materials for Li-Ion Batteries」、65th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry、2014 年 9 月 1 日、スイス連邦工科大学ローザンヌ校（スイス）

⑱ 朝倉 大輔ら、「Operando Mn L_3 RIXS of LiMn_2O_4 with electrochemical Li-ion extraction/insertion」、International Workshop on Photoionization and Resonant Inelastic Scattering、2014 年 8 月 30 日、エリチェ（イタリア）

⑲ 朝倉 大輔ら、「水系電解液を用いた LiMn_2O_4 のオペランド軟 X 線発光分光」、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日、関西大学

⑳ 朝倉 大輔ら、「コアシェル型プルシアンブルー類似体を用いたリチウムイオン電池電極材料の電気化学特性」、第 39 回固体イオニクス討論会、2013 年 11 月 22 日、熊本市

㉑ 朝倉 大輔ら、「コアシェル型プルシアンブルー類似体におけるリチウムイオン脱挿入反応」、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 3 日、琉球大学

〔図書〕（計 2 件）

① 「チタンを用いたオペランド軟 X 線分光測定用二次電池特殊電極チップの開発」チタン Vol.64、No.2、pp. 48-51、朝倉 大輔、細野 英司、2016.4、日本チタン協会

② 「今月の産総研 NEWS」、工業材料 2015 年 4 月号 pp.5、朝倉 大輔、細野 英司、2015.4、日刊工業出版プロダクション

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：軟 X 線を用いた二次電池オペランド測定用電極

発明者：朝倉 大輔、細野 英司、松田 弘文

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2014-164810 号

出願年月日：2014 年 8 月 13 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

○プレスリリース（計 1 件）

名称：「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－」

発表日：2014 年 11 月 25 日

発表媒体：

産業技術総合研究所 HP

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20141125/pr20141125.html

東京大学物性研究所 HP

http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20141125.pdf

大型放射光施設 SPring-8 HP

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2014/141125/

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・研究員

研究者番号：80435619

(2) 協力研究者

細野 英司 (HOSONO Eiji)

原田 慈久 (HARADA Yoshihisa)