

オペランド軟 X 線分光による Li イオン電池正極材料の電子状態解析

Electronic-Structure Analyses of Cathode Materials for Li-Ion Batteries

by Operando Soft X-Ray Spectroscopy

産総研 ◯朝倉 大輔

AIST, ◯Daisuke Asakura

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

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車の普及に伴い、リチウムイオン電池に代表される車載用二次電池の更なる高性能化が求められている。特に、高容量化、高出力化の観点から、電極材料の高性能化は急務であり、新材料開発の知見を得るために、既存電極中の充放電反応を構造物性・電子物性の両面から理解することが重要視されている。

本研究では、リチウムイオン電池の酸化物系正極材料の動作下（オペランド）電子状態解析に着目する。正極材料に対するオペランド電子状態観測の手段としては、遷移金属 K 端を観測する硬 X 線吸収分光が主流となっているが、充放電に最も重要な役割を担っているのは正極材料に含まれる遷移金属の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道であり、軟 X 線領域の内殻励起によって、これらの軌道を直接的に観測することが重要である。一般に、軟 X 線分光測定では高真空環境が必要であり、電解液を伴う二次電池電極の *In situ* 測定や、さらに、充放電を伴うオペランド測定は困難であった。本研究では、近年開発された軟 X 線分光用の燃料電池 *In situ* セル[1]を改良し、代表的な正極材料である LiMn_2O_4 [2]に対して、 $\text{Mn } L_3$ 端のオペランド軟 X 線発光分光（XES）測定を行った。このリチウムイオン電池 *In situ* セルは、有機電解液と金属 Li 対極、真空槽と大気圧槽（電解液槽）の隔壁となる Si_3N_4 窓材に製膜した LiMn_2O_4 薄膜で構成される。XES 測定は、SPring-8 の東京大学ビームライン BL07LSU の超高分解能発光分光装置 HORNET [3]を用いて実施した。

オペランド XES の結果、充放電に伴って XES スペクトルは大きく変化した。この変化は、電荷移動多重項計算[4,5]による解析から、 Mn^{3+} サイトにおける $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応に対応し、初期状態、および放電時は Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の混合状態、充電時は Mn^{4+} のみであることが判明した。 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 各成分の電荷移動エネルギーは小さく、 $\text{Mn } 3d\text{-O } 2p$ 間の電荷移動効果が強いことが示唆される。特に、 Mn^{4+} 成分については、電荷移動エネルギーは負の値を取る。したがって、充放電に伴う酸化還元反応に $\text{O } 2p$ 軌道も大きく関わっていることが明らかになった。本発表では、*In situ* セル開発の詳細を紹介し、オペランド XES の結果と電池特性の関係について議論する。

[1] H. Niwa *et al.*, *Electrochem. Comm.* **35**, 57 (2013).

[2] M. M. Thackeray, *Prog. Solid St. Chem.* **25**, 1 (1997).

[3] Y. Harada *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013116 (2012).

[4] Y. Nanba, D. Asakura *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24896 (2012).

[5] Y. Nanba, D. Asakura *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7031 (2014).