

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

Clarification of the Redox Mechanisms in Li-Ion-Battery Electrodes 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が進んでいるが、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、低コスト化、長寿命化の観点から、電極材料の性能向上は喫緊の課題であり、新材料開発の知見を得るために、既存の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である。

当研究グループにおいては、リチウムイオン電池の遷移金属酸化物系電極材料に対して、*3d* 遷移金属の *3d* 軌道と酸素の *2p* 軌道の詳細な情報を得るのに適した放射光軟 X 線分光を用いて、電子状態解析を進めてきた[1]。通常、軟 X 線分光では超高真空環境を必要とするが、電解液を伴う特殊なセル[2]や固体電解質を用いた全固体セル[3,4]の開発を進めることにより、充放電動作下(オペランド)での軟 X 線分光を実現した。

電解液系のセルは、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 [5]に対応するように開発され、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 Al_2O_3 密着層、Ti/Au 金属集電体層、および測定対象の電極材料薄膜で構成される。これまでに、正極材料の LiMn_2O_4 [2]や負極材料の Fe_2O_3 [6]の薄膜電極に対して、遷移金属 *L*₃ 吸収端における軟 X 線発光分光(XES)実験を行った。電荷移動を考慮した多重項計算による解析も実施して、充放電による価数変化のみならず、遷移金属 *3d* 軌道と酸素 *2p* 軌道間の軌道混成や電荷移動効果等も解明し、電子状態と充放電サイクル特性との関連性を見出すことにも成功した。

本発表では、電解液系の結果に加え、全固体セルの開発の詳細と軟 X 線吸収分光(XAS)等の結果を紹介し、電子状態解析の結果と電池特性の関係について議論する。

参考文献

- [1] For example, D. Asakura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 18363 (2019).
- [2] D. Asakura *et al.*, Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
- [3] K. Akada *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **233**, 64 (2019).
- [4] K. Akada *et al.*, Sci. Rep. **9**, 12452 (2019).
- [5] Y. Harada *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- [6] D. Asakura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 26351 (2019).