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

朝倉大輔¹・細野英司¹・原田慈久²¹産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1²東京大学物性研究所 ☎ 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

(2015 年 10 月 24 日受付；2015 年 11 月 16 日掲載決定)

*Operando Soft X-ray Emission Studies of Lithium-Ion Batteries*Daisuke ASAKURA¹, Eiji HOSONO¹ and Yoshihisa HARADA²¹Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

(Received October 24, 2015 ; Accepted November 16, 2015)

We developed *operando* soft X-ray emission spectroscopy (XES) techniques to accurately investigate the redox reactions and electronic structures of cathode materials of lithium-ion batteries. The *operando* cell consists of a special electrode tip with Si₃N₄ membrane window, Li-metal counter electrode and electrolyte solution. *Operando* Mn 2p XES for LiMn₂O₄ thin film with electrochemical charge/discharge reactions was performed using ultrahigh-resolution XES spectrometer at BL07LSU of SPring-8. The XES spectra showed a reversible Mn 3d electronic-structure change during the charge-discharge process. A redox reaction of Mn³⁺ ⇌ Mn⁴⁺ by charge/discharge was revealed. We also found a strong charge-transfer effect between the Mn 3d and O 2p orbitals for the Mn⁴⁺ state. The change of the charge-transfer effect between the Mn³⁺ and Mn⁴⁺ states suggests the Mn-O bond strength should change during charge-discharge process, which would be related to degradation of the cycle performance.

KEYWORDS : lithium-ion battery, electrode material, redox reaction, soft X-ray emission spectroscopy, *operando* technique

1. は じ め に

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車等の本格的な普及が進んでいるが、さらなる高性能化を目指して、様々な研究開発が進められている。特に、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車においては、一充電当たりの航続距離の増大やコストダウンの観点から、エネルギー源である二次電池の性能改善が必要となっている。このような電動車両用の二次電池として、高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池 (Lithium-ion battery ; LIB)¹⁾が広く用いられている。

LIB に求められる性能として、高容量、高出力、高サイクル特性 (高安定性、長寿命)、低コスト等があげら

れる。これらの性能を向上させるためには、既存材料の充放電機構を解明し、その知見に基づく新材料の設計が重要である。現在、実用化されている一般的な LIB は、正極、負極、電解液、セパレータで構成されているが、本稿では正極に焦点を絞る。

一般に、正極は粉末状の正極材料 (正極活物質) にカーボンなどの導電助剤と PVDF などの結着剤を混合したスラリーを Al 集電体に塗布、乾燥、圧着した合剤電極となっており (Fig. 1)、各部位や相界面における反応機構を解明するために、様々な分析が行われている。LiCoO₂²⁾に代表される正極材料に着目すると、一般的には、充電時には電気化学的な Li⁺ の脱離反応、放電時には Li⁺ の挿入反応が生じる。この Li⁺ のインターカレーション反応において、ホスト構造では電荷補償、すなわち酸化還元反応に伴った結晶構造変化が生じ、電極

Fig. 1. (color online). Schematic pictures of a cathode and charge-discharge reaction in the case of LiCoO_2 .

性能の決定要因の一つとなっている。したがって、正極材料の反応機構を解明するためには、構造解析による結晶構造変化の追跡のみでは不十分であり、構造変化に影響を及ぼす電子状態変化の解明が鍵となる。

電子状態解析の手段としては、遷移金属 K 吸収端の X 線吸収分光 (X-ray absorption near edge fine structure; XANES) が広く用いられている。XANES では、ほとんどの正極材料に含まれる遷移金属元素の酸化還元反応を元素選択的に調べることが可能であり、また、大気中で吸収や散乱による減衰の少ない硬 X 線を用いるので、ラミネート型のセルなどを用いた電池非破壊の *In situ* 測定や、さらには、充放電動作下 (オペランド) 測定を³⁾、比較的容易に行うことができる。ただし、遷移金属 K 吸収端 XANES では、遷移金属元素の $1s \rightarrow 4p$ 遷移が優勢であるため、最も重要な $3d$ 軌道の詳細な情報を得ることが困難である。

一方、軟 X 線吸収分光 (Soft X-ray absorption spectroscopy; XAS) や軟 X 線発光分光 (Soft X-ray emission spectroscopy; XES) では、遷移金属元素の $2p \rightarrow 3d$ 遷移や軽元素の $1s \rightarrow 2p$ 遷移を直接的に捉えることができ⁴⁾、充放電に最も重要な電子軌道の情報を元素選択的に得ることができる。また、蛍光収量法 XAS⁵⁾、および XES においては、光電子分光よりも検出深度が格段に深い (数百 nm 程度) という利点がある。しかしそれでも、通常の XAS, XES 実験では試料を真空中に置く必要があり、*In situ*・オペランド測定が困難であった。そこで、本研究では LIB の電極用のオペランド軟 X 線測定法を開発し、充放電動作下における詳細な電子状態解析を実現することを目指した。

2. 液体を伴う *In situ*・オペランド軟 X 線分光

軟 X 線分光、特に XAS や XES において、液体や気

体試料の測定を実現するため、国内では理化学研究所・東京大学グループ^{6,7)}等、海外では米国の Lawrence Berkeley National Laboratory の放射光施設 Advanced Light Source のグループ等によって^{8,9)}、特殊な *In situ* セルを用いた研究例が報告されている。いずれのグループでも、軟 X 線に対して必要十分の透過率を有する Si_3N_4 等の薄膜 (150 nm 程度) を、*In situ* セルにおける真空槽と大気圧槽の隔壁として用いている点が共通の特徴である。さらに、単なる液体試料や気体試料に留まらず、電流・電圧印加も可能な電気化学セルを用いた電析等に関する報告もある^{8,10)}。一方で、LIB においては、近年研究が進められている固体電解質やポリマー電解質を用いた全固体素子としてのオペランド XAS の報告例があるが¹¹⁾、一般的な LIB で用いられる有機電解液を伴った測定例はない。

本研究では、東京大学グループの開発した燃料電池触媒のオペランド XES 用セル¹⁰⁾をベースに LIB 用セルの開発を行った。なお、本稿では、従来の *In situ* セルと区別するために LIB 用オペランドセルという呼称を用いる。

3. スピネル型 LiMn_2O_4

ここで、本研究で測定対象とする正極材料のスピネル型 LiMn_2O_4 ¹²⁾について触れる。 LiMn_2O_4 は LiCoO_2 同様に LIB の代表的な正極材料である。Mn の形式価数は +3.5 価である。すなわち、理想的には Mn^{3+} と Mn^{4+} が 1:1 の比率で存在していることになる。式 (1) に示すように、充電過程では Li^+ 脱離に伴って、 Mn^{3+} サイトが Mn^{4+} 状態に酸化されると考えられている。放電過程ではこの逆をたどる。

この反応は、4 V (vs. Li/Li^+ ; 以下の電位も同様に、対 Li 酸化還元電位) 付近で進行することから、4 V 級正極材料と呼ばれている。4.3 V 程度まで充電するとすべての Li^+ が脱離されるが、ホスト構造である Mn_2O_4 は、フレームワークとして維持されることがわかっている。すべての Li を脱離すると、結晶構造的に非常に不安定になる層状岩塩型構造の LiCoO_2 の場合と大きく異なる。(このために、通常 LiCoO_2 では、電位制御によって単位胞あたり 0.5 個程度の Li 脱挿入しか行わない。) このように、 LiMn_2O_4 では、様々な研究から Mn の酸化還元反応がある程度明らかにされていることと、充電時においても安定性が高いことから、 LiMn_2O_4 をオペランド XES 開発における測定対象として選択した。

4. オペランドセルの開発

4.1 特殊電極チップ

当初, 本研究では, 大気圧槽側に金属コートが施された市販の Si_3N_4 薄膜窓材に, 産業技術総合研究所にて作成した LiMn_2O_4 粉末にカーボンと結着剤を配合したスラリー状の試料を塗布する方法を採っていた。しかし, オペランド XES を行うと, 試料が窓材から剥離してしまう問題が生じた。軟 X 線照射に伴う電解液の分解等の副反応に起因すると考えられ, 試料と窓材との密着性を向上させる必要があると考えた。

そこで, Si_3N_4 の薄膜窓材に, 集電体層と試料である正極薄膜を多層膜として直接作製した¹³⁾。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。この Au 面上に, 測定対象である LiMn_2O_4 の前駆体溶液をスピンコートした後, 乾燥を経て, 高温本焼成を行った。走査型電子顕微鏡観察の結果より, LiMn_2O_4 の膜厚は 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 線が入りする開口部に対して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

Fig. 2. (color online). Schematic pictures of (a) the electrode tip and (b) the *operando* cell for LIB.

(Fig. 2 (a)).

4.2 オペランドセルの構成

オペランドセルは, 特殊電極チップ, 金属 Li 対極, 1 M $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ 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, 真空フランチに直接取り付けられている (Fig. 2 (b)). 組み立ては Ar ガス雰囲気グローブボックス内で行った。

4.3 充放電測定

充放電測定は, ポテンシオスタットを用いて, サイク

Fig. 3. (color online). Charge-discharge experiments performed by cyclic voltammetry. The first charge-discharge cycle is shown in (a). The vertical arrows indicate the anodic/cathodic peaks of LiMn_2O_4 . Panel (b) and (c) shows the second charge and discharge curves, respectively. The *operando* XES measurements were performed with the voltages indicated by the dotted arrows.

リックボルタンメトリーにて実施した。電圧掃引速度は 0.5 mV/sec であった。Fig. 3 (a) に XES 測定前の第一充放電サイクルの結果を示す。充電過程では、4.04 V, 4.20 V に LiMn_2O_4 特有¹⁴⁾の二つの酸化ピークが、放電過程では 3.94 V と 4.12 V に二つの還元ピークが見られる。したがって、オペランドセルを用いても、通常のビ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ていることがわかる。なお、右上がりのベースラインは、オペランドセル固有の、端子部における接触抵抗等によるものと考えられる。放電過程の 3.4 V 付近に見られるブロードなピークは、軟 X 線照射による電解液の副反応等に由来すると思われるが、後述のようにサンプル位置を変えながら XES を測定したため、得られた XES スペクトルにおいてビームダメージによる大きな影響はないと考えられる。

5. LiMn_2O_4 正極のオペランド Mn 2p XES

5.1 XES 測定

上述のオペランドセルを用いて、SPRING-8 BL07LSU (東京大学アウトステーション) にて、XES 測定を実施した。XES には同ビームライン敷設の超高分解能発光分光器 HORNET¹⁵⁾を用い、Mn 2p 吸収端 (642.4 eV) におけるエネルギー分解能は $\Delta E = 200$ meV であった。すべての測定は室温で行い、真空槽の真空度は 10^{-7} Pa 台であった。XES は、電解液浸漬前の LiMn_2O_4 薄膜と、Fig. 3 (b), Fig. 3 (c) に示す 3 点：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¹³⁾。なお、軟 X 線照射による試料と電解液へのダメージを軽減するために、4 分おきに試料位置を変えながら XES 測定を行った。

5.2 電解液浸漬前の LiMn_2O_4 の Mn L_3 XAS

XES 測定で用いる入射光エネルギーを決定するため、 LiMn_2O_4 薄膜に対して Mn L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$ 遷移) XAS を行った (Fig. 4)。理論計算¹⁶⁾や関連物質の Mn L_3 XAS¹⁷⁾との比較から、 Mn^{3+} と Mn^{4+} から成る多重項構造と考えられる。 L_3 ピークのうち、642.4 eV が Mn^{3+} 、643.6 eV が Mn^{4+} の最大ピーク位置と判断できる。今回は、642.4 eV の励起光 (入射光) を用いて共鳴 XES を実施した。

5.3 オペランド Mn 2p XES

Fig. 5 (a) に電解液浸漬前の LiMn_2O_4 薄膜、およびオペランド環境下の Mn 2p XES を示す¹³⁾。各スペクトルとも、0 eV のピークが弾性散乱、1~6 eV が 3d 軌道内の電子励起 (dd 励起)、6 eV 以上が O 2p-Mn 3d 間の電荷移動励起に対応する。過去の Mn 酸化物の XES の

Fig. 4. (color online). Mn L_3 -edge fluorescence-yield XAS of the as-fabricated LiMn_2O_4 thin film.

報告例^{18,19)}と比較すると、電解液浸漬前の状態は Mn^{3+} と Mn^{4+} が共存している状態と考えられる。 LiMn_2O_4 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ていると考えられる。

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する。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、オペランドセルを使った 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、および充電前のものと比較して、形状が大きく異なる。この変化は、 Mn^{3+} 成分が Mn^{4+} 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わかる。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いえる。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 Mn^{4+} 成分のみと仮定すると、 Mn^{4+} 状態では O 2p $\rightarrow$ 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) のスペクトル形状は、電解液浸漬前、および充電前のものにかなり近いといえる。これは、放電反応、すなわち Li^+ 挿入によって Mn^{4+} 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できたといえる。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。Fig. 5 (b) に示すのは、充電前のスペクトルから、放電時のスペクトルに 0.5 を掛けたものを引いて

Fig. 5. (color online). (a) Mn 2p XES results. (b) Difference spectrum. Mn 2p XES spectrum for LaMnO₃ by Ghiringhelli et al.¹⁹⁾ is shown for comparison.

得られた差分スペクトルである¹³⁾。LiMn₂O₄と同様にMnが酸素6配位の八面体構造をとっているペロブスカイト型LaMnO₃のMn 2p XESスペクトル¹⁹⁾と比較すると、電荷移動励起の構造の位置が若干異なるものの、dd励起のピークはかなり近い形状であることがわかる。LaMnO₃のMnの形式価数は+3価であるので、この差

分スペクトルは、Mn³⁺成分が優勢であると考えられる。

Mn³⁺、すなわち高スピン状態のd⁴電子配置では、一般的にJahn-Teller効果が生じやすい。今後、多重項計算などの理論計算を用いて、高分解能XESで得られた微細なdd励起のピークを帰属することで、Mn 3d電子軌道の詳細が明らかになり、Jahn-Teller効果の有無等の議論が可能になると考えられる。

今回の結果では、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、すなわちO 2p → Mn 3dの電荷移動効果が強まっているので、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、充放電を繰り返し行くと、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。この状態変化の繰り返しが、Mn-O結合の安定性に影響していると考えられ、溶出等に起因する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、LIB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いえる。

6. ま と め

本研究では、特殊電極チップ、並びにオペランドセルの開発により、これまで不可能であった電解液を伴うLIB電極のオペランドXESを実現した。軟X線を用いた測定により、遷移金属3d軌道の詳細が明らかになり、また、電荷移動効果を通じて配位子元素の役割の解明にも至った。従来、電気化学、特に、二次電池分野で単純な価数変化で議論が行われていた遷移金属の酸化還元反応は、3d軌道と配位子2p軌道との混成によって、複雑な様相を呈していることが明らかになった。今後、O 1s XESなどを調べ、より深く配位子2p軌道の役割を解明することが重要になるであろう。現時点で、本手法は窓材上に直接製膜した薄膜電極の測定に限定されているが、一般的な電極に用いられている粉末試料にも適用

することが課題である。同時に、負極材料や電解液への適用も図り、LIBの各部位での反応を総合的に理解することで、電池としての高性能化につながることを期待される。

謝 辞

本研究は、東京大学の丹羽秀治博士（現：筑波大学）、木内久雄氏、宮脇淳助教、尾嶋正治名誉教授、産業技術総合研究所の難波優輔博士（現：九州大学）、大久保将史主任研究員（現：東京大学）、松田弘文主任研究員との共同研究であり、この場を借りて御礼を申し上げる。本研究は東京大学放射光連携研究機構、および東京大学物性研究所軌道放射物性科学研究施設の共同利用制度によって実施された（課題番号：2012B7437, 2013A7445, 2013B7460）。また、本研究は、科学研究費若手B（課題番号25871186）、経済産業省の受託事業「日米エネルギー環境技術研究・標準化協力事業（平成22～26年度）」による支援を受けて行った。

文 献

- 1) J.B. Goodenough and K.-S. Park : J. Am. Chem. Soc. **135**, 1167 (2013).
- 2) K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough : Mat. Res. Bull. **15**, 783 (1980).
- 3) For example, Y. Shiraishi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda and F. Nishikawa : J. Solid State Chem. **133**, 587 (1997).
- 4) F. de Groot and A. Kotani : "Core Level Spectroscopy of Solids" (CRC Press Boca Raton, Florida, 2008).
- 5) S. Eisebitt, T. Boske, J.-E. Rubensson and W. Eberhardt : Phys. Rev. B **47**, 14103 (1993).
- 6) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin : Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008).
- 7) Y. Harada, T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi, H. Niwa, M. Kobayashi, M. Oshima, Y. Senba, H. Ohashi, K.T. Wikfeldt et al. : Phys. Rev. Lett. **111**, 193001 (2013).
- 8) J.-H. Guo, T. Tong, L. Svec, J. Go, C. Dong and J.-W. Chiou : J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 1231 (2007).
- 9) J.-H. Guo and Y. Luo : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 181 (2010).
- 10) H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, Y. Harada, M. Oshima, Y. Nabae and T. Aoki : Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- 11) X. Liu, D. Wang, G. Liu, V. Srinivasan, Z. Liu, Z. Hussain and W. Yang : Nat. Commun. **4**, 2568 (2013). DOI : 10.1038/ncomms3568
- 12) M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough : Mater. Res. Bull. **18**, 461 (1983).
- 13) D. Asakura, E. Hosono, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, Y. Nanba, M. Okubo, H. Matsuda, H.S. Zhou, M. Oshima et al. : Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
- 14) Y. Xia and M. Yoshio : J. Electrochem. Soc. **143**, 825 (1996).
- 15) Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin and M. Oshima : Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- 16) F.M.F. de Groot : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 529 (1994).
- 17) H. Wadati, D.G. Hawthorn, T.Z. Regier, G. Chen, T. Hitosugi, T. Mizokawa, A. Tanaka and G.A. Sawatzky : Appl. Phys. Lett. **97**, 022106 (2010).
- 18) A. Agui, S.M. Butorin, T. Käämbre, C. Sâthe, T. Saitoh, Y. Moritomo and J. Nordgren : J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1772 (2005).
- 19) G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, X. Wang, A. Bendounan, H. Berger, F. Bottegoni, N. Christensen, C. Dallera, M. Grioni, J.-C. Grivel et al. : Eur. Phys. J. -Spec. Top. **169**, 199 (2009).