

## 二次電池電極材料の X 線吸収分光による電子状態解析 Electronic-structure analyses of electrode materials for rechargeable batteries by X-ray absorption spectroscopy

朝倉大輔<sup>1,\*</sup>, 難波優輔<sup>1</sup>, 細野英司<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二

Daisuke Asakura<sup>1,\*</sup>, Yusuke Nanba<sup>1</sup>, Eiji Hosono<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Natioanl Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

### 1 はじめに

近年、電気自動車等の大型用途への本格的な普及に伴い、二次電池の更なる高性能化が求められている。リチウムイオン電池電極においては、Li 脱挿入に伴う結晶構造変化や電子状態変化が、その性能を決定づける大きな要因となっている。本研究では、X 線吸収分光 (XAS) を用いて、様々なリチウムイオン電池電極の電子状態変化、即ち Li 脱挿入に伴う酸化還元反応を解明することを目的とした。

### 2 実験

電極材料は、ゾル-ゲル法やエレクトロスピニング法など、試料ごとに様々な手法を用いて合成した。あらかじめ充放電測定を実施し、初期状態の試料に加え、充電状態や放電状態の *ex situ* 試料を作成した。

軟 X 線領域 XAS は BL-7A にて全電子収量法、及び全蛍光収量法を用い、硬 X 線領域の XAS は BL-9C にて透過法を用いて実施した。充放電を施した試料については、産業技術総合研究所のグローブボックス内で電池を解体して電極を取り出した後、大気非曝露の状態を維持させながら XAS 測定を行った。BL-7A での軟 X 線実験には特殊な大気非曝露真空搬送系を用い、BL-9C での硬 X 線実験においては、グローブボックス中で電極材料をカプトンテープで封止する処置をした。

### 3 結果および考察

本研究内容の一例として、図 1 に正極材料である  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  の Fe K-edge XAS を示す。充電状態、即ち Li 脱離状態から放電状態に向かって、吸収端が低エネルギー側にシフトしており、Fe が還元していることが分かる。別途実施した Fe L-edge XAS の結果等と照らし合わせると、充電状態から放電状態に向かって、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2.3+}$  の還元反応が進行していることが分かった。 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  は 4 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) と 3.5 V の 2 段階で放電反応が進行するが[1]、4 V の反応領域 (充電状態→45 mAh/g 放電) では、Fe K-edge スペクトルの変化は小さい。一方で、3.5 V の反応領域 (45 mAh/g 放電→75 mAh/g 放電→放電状態) で大きな変化が認められ、Fe の還元反応は、

主に 3.5 V 領域で進行していることが明らかになった。

図 2 に、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  の Mn K-edge XAS を示す。Fe の結果と異なり、充電状態と放電状態に変化が無く、Mn は還元していないことが判明した。Mn L-edge XAS の結果より、いずれの状態も  $\text{Mn}^{2+}$  の価数状態であることが確認された。電気化学的な予測では、4 V 領域が Mn の  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  の還元反応、3.5 V 領域が Fe の  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の還元反応と考えられていたが、前者の予測と大きく異なる結果が得られた。Mn の反応が不活性である分、他の元素が電荷補償を担う仕用があるが、O K-edge XAS の pre-edge 構造の大きな変化が観測されたことから、遷移金属の 3d 軌道と強く混成した O 2p 軌道が酸化還元反応に重要な役割を担っていることが示唆される。

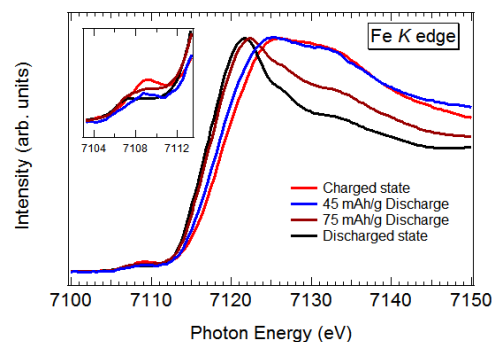


図 1 :  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  の Fe K-edge XAS

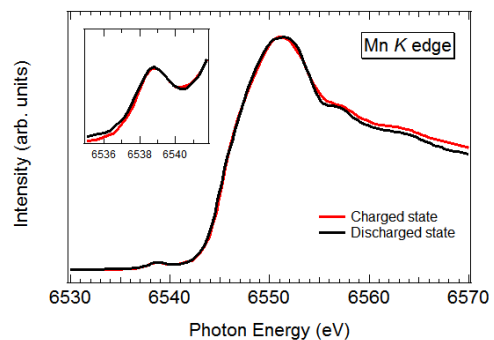


図 2 :  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  の Mn K-edge XAS

#### 4 まとめ

以上のように、本研究では  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$  等の種々の二次電池正極材料の電子状態変化を調べた[2]。硬軟 X 線 XAS を併用することで、様々な元素の吸収端をカバーし、酸化還元反応の詳細な情報を得ることが出来た。今後、電子構造と電極性能の関連性を探っていく。

#### 参考文献

- [1] K. Kagesawa *et al.*, *J. Power Sources* **248**, 615 (2014).  
[2] Y. Ogasawara *et al.*, *J. Power Sources* **287**, 220 (2015).

\*daisuke-asakura@aist.go.jp