

# X線吸収分光および第一原理計算によるリチウムイオン二次電池の充電機構解析

久保 潤 啓

株式会社日産アーク 〒237-0061 横須賀市夏島町 1 番地

今井 英人

株式会社日産アーク 〒237-0061 横須賀市夏島町 1 番地

## 要旨

リチウムイオン二次電池正極の充電過程 (Li 脱離反応時) のレドックス反応解析のため、L-edge XANES, K-edge in-situ XANES 測定, ならびに第一原理計算による XANES スペクトルシミュレーションを行った事例を紹介する。Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> では、Mn K-edge XANES の形状変化が認められ、Mn の充電反応への寄与が示唆されるが、実際は Mn の価数変化はほとんどなく、O が反応に寄与していることが明らかとなった。この結果は、XANES 形状が大きく変化しても価数が変化しない場合もあり注意を要することを示唆している。このような総合的な解析は、複雑な構造をもち複雑な電気化学挙動を示す高容量材料の解析に有効であると考えられる。

## 1. はじめに

航続距離の増大, 充電時間の短縮, 電池長寿命化といった電気自動車のさらなる利便性向上のため, そのキーテクノロジーであるリチウムイオン二次電池の性能向上へ期待が高まっている。1991年にソニーが実用化したモバイル用のリチウムイオン二次電池は, カーボンと層状コバルト酸化物が電極活物質として使用されているが, さらに電気自動車の航続距離を増加させるため, シリコンや Li 過剰系と呼ばれるできる限りリチウムを多く貯蔵できる新材料が登場し始めている。こういった新材料は, その構造が複雑で電池反応機構も複雑である。そのため材料・デバイスの設計には, 電池反応の詳細を把握することが必須となっている。本稿では, 最新の電池反応解析方法のひとつとして, 放射光と第一原理計算を併用し電子構造に着目した手法を紹介したい。

リチウムイオン二次電池は, 負極, 正極, 電解液, セパレータから構成されている (Fig. 1)。電気自動車の航続可能距離に相当する「電池容量」は, 正極, 負極活物質を含む電極に取り込まれる可動な Li イオンの量で決まる。すなわち, 充電で動く「可動」リチウムが多いほど, 高容量の材料ということができる。Li イオンの移動が起こると, その電荷補償を行うために電子も移動する。正極材料では, 構成元素, または, 酸素に含まれる電子が放出される。見方を変えれば, 遷移金属や酸素に可動な電子が多いほど高容量の材料と言うこともできる。リチウムイオン二次電池は, 充放電を繰り返すと徐々に容量が減ってしまう劣化現象が起きるが, これも可動な Li イオンや電子の移

動を把握することでモニターすることができる。

こうした充放電に伴う Li イオンや電子の動きを観測する手法を Table 1 にまとめた。Li イオンの動きを観測する手法としては, NMR, 中性子回折法があり, 同位体置換

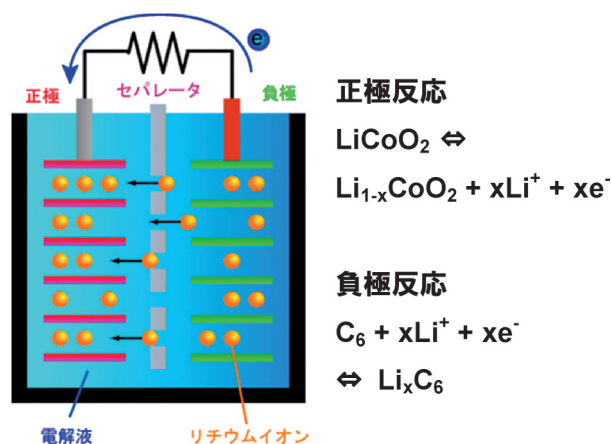


Fig. 1 (Color online) Configuration of a lithium ion secondary battery.

Table 1 Experimental methods for analyzing transport of Li ions and electrons.

解析手法	対象	特徴
核磁気共鳴	Li	Li のサイト選別, 拡散係数
中性子回折法	おもに Li	構造解析 (Li や O のサイトを特定)
電気計測	電子	I-V 特性, 電子の区別不可
X線吸収分光法	電子	元素選択有, 電子の起源を推定可

などによりサイト選別を行いながら、その状態を観測することができる。一方、電子の動きを観測する方法としては、一般的な充放電時の電気特性計測がある。構造解析と電気化学挙動を組み合わせることで大まかな状況を知ることが可能である。ただし、一旦回路に取り出された電子は、もともとどの元素に由来するかという情報が失われているので、どの元素が有効に充放電に寄与しているかを判断することが難しい。放射光を利用したX線吸収分光法は元素選択性があるので、どの元素の電子が充放電に関連しているか調べるには都合がよく、充放電メカニズムを解析できる手法として期待されている。

正極材料の評価に関しては、遷移金属の価数変化、酸素の価数変化をモニターすることで、Liの挿入脱離量、電子の移動量を推定することができる。一般的には、XANESのシフトから価数変化量が見積もれるが、同一元素が複数サイトに存在したり、複数の混合物である場合、変化量を定性的に評価することは難しい場合がある。また、XANESの形状は、価数のみならず局所的な構造変化に伴う電荷分布の影響も強く受けるため、必ずしも価数変化のみを反映しているわけでもない。

このような課題へ対応するため、遷移金属K-edgeおよびL-edge XANES測定と第一原理計算によるK-edgeおよびL-edge XANESシミュレーションの複合的な利用を提案している。第一原理計算を用いてK-edge XANESシミュレーションを行うことにより、複雑な挙動を示すXANES形状変化から、価数変化をより正確に読み取ることが可能になる。また、電池反応に関与する3d軌道を直接的に観測するL-edge XANESスペクトルからは、微量の3d電子軌道の状態変化を読み取ることができる。本稿では、この総合的な解析をLi過剰正極材料の母材である $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ へ適用した事例を中心に紹介する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験電池セル

正極材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{MnO}_2$ を500°Cの酸素雰囲気中で24時間焼成したものを用いた。正極材粉末をバインダー、導電助剤と混練してスラリーを作り、Al集電箔上に塗布し、電極を作製した。Li金属を対極、1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$ を電解液とし、ハーフ型ラミネートセルを組み上げ、XANESの測定に用いた。

### 2.2 XANES測定

Mn K-edge XANES測定はSPring-8のBL16B2において、透過法で実施した。0.05Cのレートにて充電中に*in-situ*測定を実施した。

Mn L-edge XANESおよびO K-edge XANESは、立命館大学SRセンターBL-2にて、電子取量法にて大気非曝露*ex-situ*測定により実施した。所定容量まで充電放電を

行った電池セルを解体し、洗浄後にトランスファーベッセルを用いて真空状態の測定室に導入した。

### 2.3 第一原理計算およびXANESシミュレーション

電子構造計算に用いた構造をFig. 2に示す。Liを離脱させた構造では、初期値としてリートベルト解析から得られた構造パラメータを用い構造最適化を実施した。今回の計算ではLi量は $\text{Li}_x\text{MnO}_3$ の $x=2.0, 1.5, 1.0$ としVASP<sup>1,2)</sup>による構造最適化は、PBE交換相関関数を用い<sup>3)</sup>、カットオフ700 eV、K点を $7\times 4\times 7$ として、LiとOは1s、Mnは2pまでの擬ポテンシャル関数を用いて計算した。

K-edge XANESのシミュレーションはWIEN2k<sup>4,5)</sup>により実施した。XANESシミュレーションは1s軌道にcore-holeを導入し、マフィンティン半径をLi, O, Mnをそれぞれ、1.90, 1.65, 1.85 Bohrとし、 $R_{kmax}=6.0$  Ryにて計算を実施した。core-holeの影響があるため $2\times 1\times 2$ のスーパーセルを用いて計算を実施した。

L-edge XANESのシミュレーションは池野らによって開発されたDFT-CIコードによるmultiplet計算にて実施

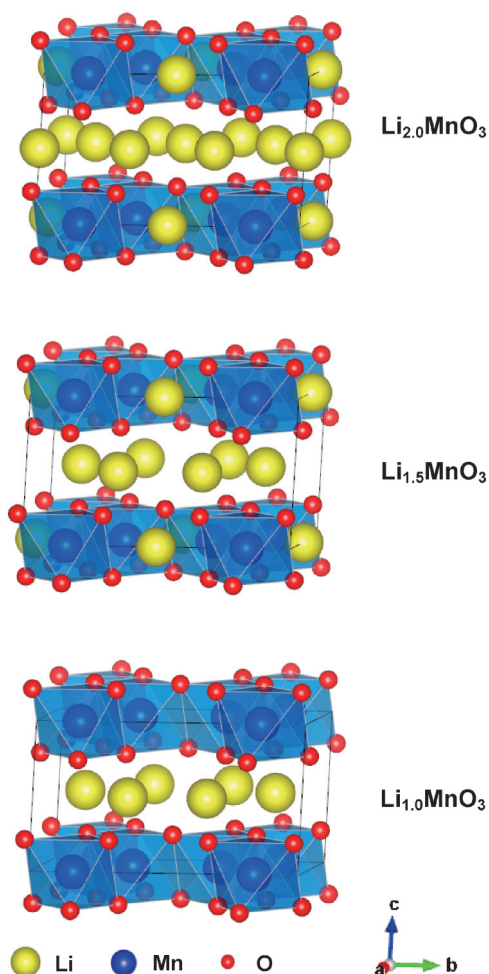


Fig. 2 (Color online) Crystal structure of  $\text{Li}_x\text{MnO}_3$ . ( $x=2.0, 1.5, 1.0$ )<sup>9)</sup>

した<sup>6)</sup>。この計算手法は、対称性や  $d$  軌道の電子数の異なる遷移金属の計算にこれまで応用されている<sup>7,8)</sup>。

### 3. 結果

Mn K-edge *in-situ* XANES 測定結果を Fig. 3 に示す。ここで、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の理論容量は約460 mAh/g であるため、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  の  $x = 2.0$  は 0 mAh/g,  $x = 1.5$  は 120 mAh/g,  $x = 1.0$  は 240 mAh/g におおよそ対応する。ピーク形状の変化は確認されるが、スペクトル形状の変化が価数変化に伴う吸収端のシフトであるか、局所構造の変化に伴うピークシフトであるかの判断が難しい。このため、単純な参照試料との比較では、充電中に Mn の価数変化が生じ、その電子が充放電反応に寄与しているのかどうかの判断は難しい。そこで、第一原理計算によりシミュレーションを実施し、詳細の検討を行った (Fig. 4)。シミュレーションの結果は、ピークの形状や変化の状態をよく再現しており、用いた構造が妥当であることが確認できる。次に第一原理計算で得られた電荷密度分布を球面積分 (WIEN2k の aim コード<sup>10)</sup>) することで充放電時の Mn の電子数 (価数) 変化を見積もった (Table 2)。Li の離脱にもかかわらず Mn 周りの電子数は変化しておらず、レドックス反応に寄与していないと考えられる。

更に、電池反応に関与する Mn  $3d$  電子の寄与を直接的に観測する L-edge XANES スペクトルの測定を実施した。Fig. 5 に示すように充放電に伴いスペクトル形状に顕著な変化は見られない。この結果も Mn の価数が変化していないという K-edge XANES の結果と矛盾しない。価数が変化しているかどうか詳細に検討するため、形式的に Mn の価数を変化させ、L-edge の XANES スペクトルのシミュレーションを実施した (Fig. 6)。5 価の状態を仮定して

計算した結果は、明らかにスペクトルが異なっており、この結果からも Mn が 4 価のままであると考えられる。

Mn が主たる反応種でないとすると、酸素が充放電に寄与している可能性が高い。Li の離脱によるレドックス反応種の特定のため、酸素の K-edge XANES を測定した結果を Fig. 7 に示す。A のピークは Mn の  $3d$  軌道との局在

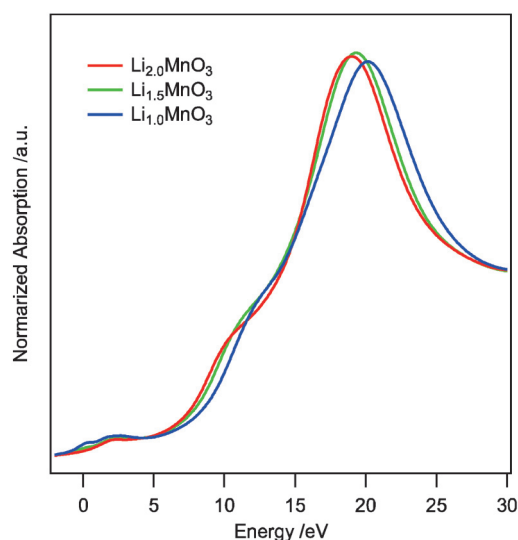


Fig. 4 (Color online) Calculated Mn K-edge XANES spectra.

Table 2 Number of electrons estimated by spherical integration of electron density.

	Mn	O
$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	23.09	9.19
$\text{Li}_{1.5}\text{MnO}_3$	23.07	9.08
$\text{Li}_{1.0}\text{MnO}_3$	23.05	8.93

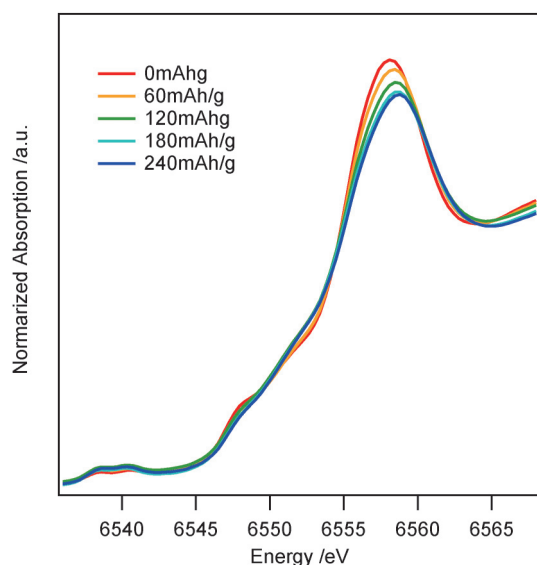


Fig. 3 (Color online) Experimental Mn K-edge XANES spectra.

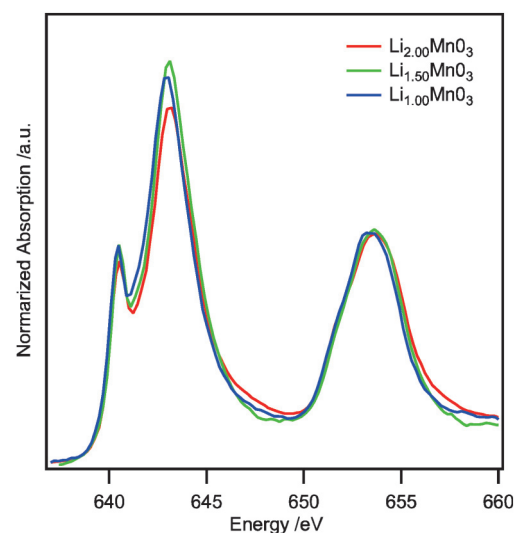


Fig. 5 (Color online) Experimental Mn  $L_{2,3}$ -edge XANES spectra.

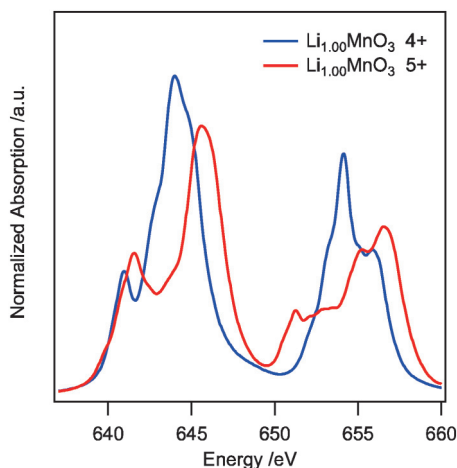


Fig. 6 (Color online) Calculated Mn  $L_{2,3}$ -edge XANES spectra.

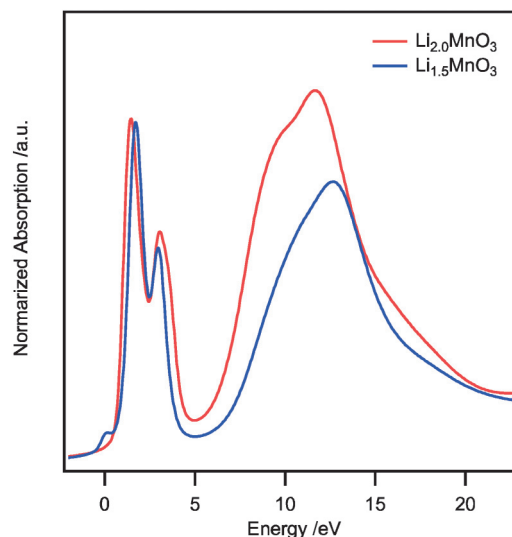


Fig. 8 (Color online) Calculated O K-edge XANES spectra.

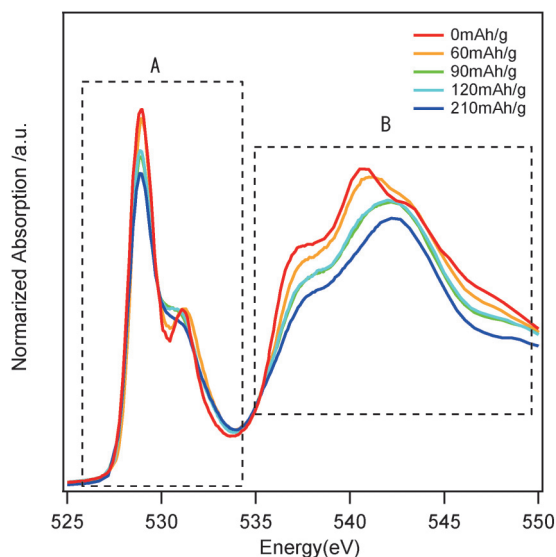


Fig. 7 (Color online) Experimental O K-edge XANES spectra.

化したピークと考えられ、シフトは見られないが、Bのピーク部分の非局在軌道部のピークシフトが見られ、酸素の価数変化が示唆される。実際シミュレーションの結果 (Fig. 8) でも同様に、Liの離脱によりBの部分のピークシフトが見られる。Table 2に示す電子密度分布の球面積分結果から、充放電に伴い酸素が価数変化し、電池反応の主要因となっていることが示唆される。

このように、K-edge XANES, L-edge XANES測定と第一原理計算によるシミュレーションを組み合わせることで、複雑な挙動を示す場合でも、直接的に反応種を特定し、電子移動量を見積もることができる。

最後に、MnのK-edgeのXANESスペクトルの形状変化について触れたい。この形状変化は電子(価数)変化に由来するものではない。このスペクトル形状変化の原因を考察するため、XANESスペクトルの方位依存スペクトルを計算した (Fig. 9)。これは、Fig. 10に示す電子密度分布

の異方性が、Li量によって大きく異なることに起因していると考えられる。これらの結果から、Liの脱離により電荷密度分布に異方性が生じ、XANESスペクトル形状に変化をもたらしていることを示している。

このように、かならずしも吸収元素の価数変化がない場合でも、XANES形状が大きく変化する場合があるので、XANESスペクトルと価数の解釈には注意が必要な場合もある。

#### 4. まとめ

リチウムイオン二次電池の充電過程 (Li脱離反応時) のレドックス反応解析のため、K-edgeおよびL-edge XANES測定、ならびに第一原理計算によるXANESスペクトルシミュレーションを行った事例を紹介した。Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>では、Mn K-edgeのXANESスペクトル形状変化が認められ、Mn電子の充放電への寄与が考えられたが、実際は、Mnの価数変化はほとんどなく、Oが反応に寄与していることが分かった。このような総合的な解析は、複雑な構造をもつ高容量材料の解析に有効であると考えられる。

#### 謝辞

本研究を実施するにあたり、第一原理計算についてご指導頂いた東京大学溝口輝康先生、および、DFT-CIコードを使用させていただいた大阪府立大学池野豪一先生に深く感謝する。

本研究のXANES測定はSPring-8のBL16B2において課題番号2012B5392にて実施した結果である。

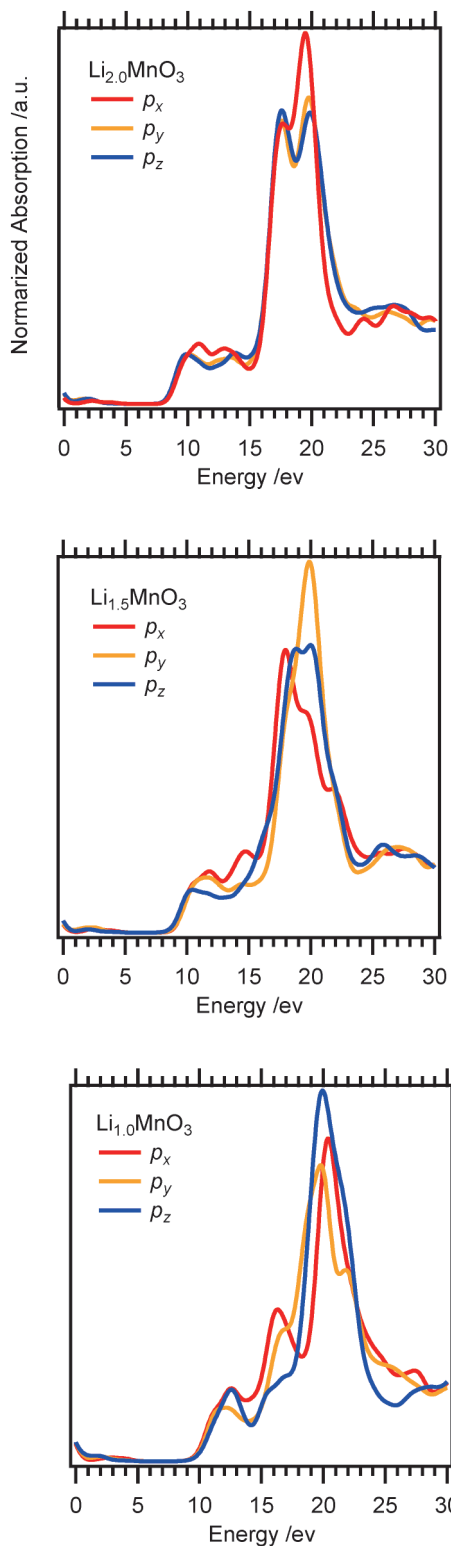


Fig. 9 (Color online) Mn K-edge XANES spectrum simulations of each orientation.

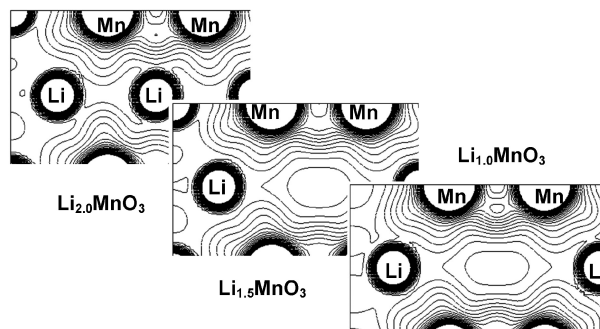


Fig. 10 Electron density distribution.

### 参考文献

- 1) P. E. Blochl: Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- 2) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- 3) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- 4) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria (2001).
- 5) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- 6) H. Ikeno, FMF de Groot, E. Staviski and I. Tanaka: Phys. Condens. Matter **21**, 104208 (2009).
- 7) H. Ikeno, T. Mizoguchi, Y. Koyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto and I. Tanaka: J. Phys. Chem. C **115**, 11871 (2011).
- 8) H. Ikeno, T. Mizoguchi and I. Tanaka: Phys. Rev. B **83**, 155107 (2011).
- 9) K. Momma and F. Izumi: "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- 10) R. F. W. Bader: Atom in Molecule—A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, UK, 1990.

## 著者紹介



### 久保 啓

株式会社日産アーク・デバイス機能解析部

E-mail: kubobuchi@nissan-arc.co.jp

専門：分析化学

#### 【略歴】

1999年，東京工業大学理工学研究科修士課程修了。2008年より現職。



### 今井 英人

株式会社日産アーク・デバイス機能解析部  
・部長

E-mail: imai@nissan-arc.co.jp

専門：材料科学

#### 【略歴】

1997年，京都大学大学院工学研究科博士課程修了，博士（工学）1997–2011年，日本電気㈱主任研究員。2011年，株式会社日産アーク主管，2013年より現職。2011年より日産自動車㈱先端材料研究所主管研究員（兼務）。この間，2002–2003年，米国イリノイ州立大学客員研究員。

# Charge mechanism analysis of lithium ion secondary battery: X-ray absorption spectroscopy and first-principles calculations

**Kei KUBOBUCHI** NISSAN ARC Ltd., 1 Natsushima, Yokosuka 237-0061, Japan

**Hideto IMAI** NISSAN ARC Ltd., 1 Natsushima, Yokosuka 237-0061, Japan

**Abstract** Redox reaction behaviors of a lithium ion secondary battery were investigated by K-edge *in-situ* XANES and L-edge XANES measurements combined with ab initio XANES simulation. During the charge process, the shape of K-edge XANES spectra was found to change, suggesting contribution of Mn 3d electron to charge and discharge. The detailed analysis based on first-principles electronic structure calculation and ab initio XANES simulation, however, indicated that valence change of Mn is little and rather O largely contribute to the reaction.