

軟 X 線吸収・発光分光を用いた二次電池電極材料の電子状態解析

朝倉大輔

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 1-1-1 中央第二

細野英司

産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第二

宮脇 淳

東京大学物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター 軌道放射物性研究施設

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

原田慈久

東京大学物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター 軌道放射物性研究施設

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

リチウムイオン電池等の二次電池の活物質における充放電反応解明のために、 $3d$ 遷移金属の $3d$ 軌道や酸素 $2p$ 軌道等の情報を直接的に得ることができる軟 X 線分光が重要な役割を担っている。例えば、 LiMn_2O_4 等の遷移金属酸化物系や LiFePO_4 等のポリアニオン系の正極材料においては、フェルミ準位近傍の遷移金属 $3d$ 電子軌道を解明することももちろんのこと、配位子の酸素と遷移金属元素から構成される $2p$ - $3d$ 混成軌道の電荷移動効果についての情報は、充放電機構・酸化還元反応を解明する上で有用である。本稿では、二次電池用の軟 X 線分光のオペランド計測技術も含めて、軟 X 線発光分光による電極活物質材料の電子状態解析の事例を紹介する。

1. はじめに

2019年のノーベル化学賞でも話題となっているが、ノートパソコンや携帯電話などの小型機器はもとより、近年の電気自動車等の電動車両の普及と合わせて、そのエネルギー貯蔵源となるリチウムイオン電池 (Lithium-ion battery: LIB) のさらなる高性能化が強く求められている。車載用 LIB の正極材料においては、原材料や製造過程のコスト低減はもちろんのこと、一回充電当たりの電気自動車の航続距離の増大につながる高エネルギー密度化が重要な課題となっている。エネルギー密度は単位重量、あるいは単位体積あたりの充放電容量と反応電位の積で定義されるが、容量、電位いずれも正極材料の電子構造と直結したパラメータである。充放電容量は、主には Li^+ 脱挿入の際のホスト構造側で生じる電荷補償、即ち、酸化還元反応による電荷の変化量に相当しており、電位の高低は、酸化還元に寄与する正極材料の価電子帯、および伝導帯のエネルギー位置と直接関係している。したがって、既存の電極活物質材料における充放電容量や反応電位の起源を探るためには、電子状態を詳しく調べることが不可欠である。 Li^+ 脱挿入に伴う結晶構造変化も、電子状態変化と不可分な因子であるが、本稿では電極材料 (正極材料、および負

極材料) の電子状態解析に重点を置く。

2. 電極材料の電子状態解析と軟 X 線分光

電極材料の電子状態解析の手段としては、X 線吸収分光 (XAS) や X 線光電子分光が主流となっている。中でも硬 X 線領域の XAS は、1990年代から多くの遷移金属酸化物系の正極材料に広く適用されてきている¹⁾。一方で、 $3d$ 遷移金属の $3d$ 軌道や配位子である酸素の $2p$ 軌道の直接的な情報を得るために、近年、軟 X 線領域の XAS の利用が増大している。従来、電気化学・二次電池の研究分野では、形式価数に基づく化学量論的な観点から Li^+ 脱挿入時の正極材料の酸化還元反応を解釈する傾向にあり、硬 X 線領域の遷移金属 K 吸収端の XAS を用いた遷移金属元素の価数の同定に重点が置かれていたが、酸素等の配位子の $2p$ 軌道自身の役割や、遷移金属の $3d$ 軌道と配位子の $2p$ 軌道との軌道混成・電荷移動効果の重要性も認知されてきている^{2,3)}。強相関電子系などの固体電子物性の分野では広く知られたことであるが、 $3d$ 遷移金属の $L_{3,2}$ ($2p_{3/2,1/2} \rightarrow 3d$) 吸収端 XAS に対しては、配位子場理論に基づいた多重項計算を行うことによって、遷移金属の価数だけではなく、 d 電子間のクーロン相互作用、結晶場分裂

の強さ、スピン状態、配位子との電荷移動効果などの電子構造パラメータを同定できる。また、酸素や窒素、炭素などの K ($1s \rightarrow 2p$) 吸収端 XAS から、非占有側の $2p$ 軌道の情報、及び遷移金属の $3d$ 軌道との軌道混成などの情報を得ることが可能である。

このように、LIB の正極材料の電子状態解析に対して軟 X 線領域の XAS は非常に有効な手法であるが、デメリットもある。例えば、軟 X 線分光実験は真空環境下で行う必要があるため、電解液を伴うオペランド測定が困難である。しかしこの点に関しては、分子科学研究所のグループの透過型試料セルを用いた研究⁴⁾や、当研究グループが LIB の電極材料分析用に開発した反射型のオペランド測定システムがある⁵⁾。このシステムについては本稿の後半で解説する。もう一点、複数の価数状態が共存しているような試料の場合、遷移金属 $L_{3,2}$ 吸収端 XAS では価数ごとの電子状態を区別して解析することが困難となる。これは

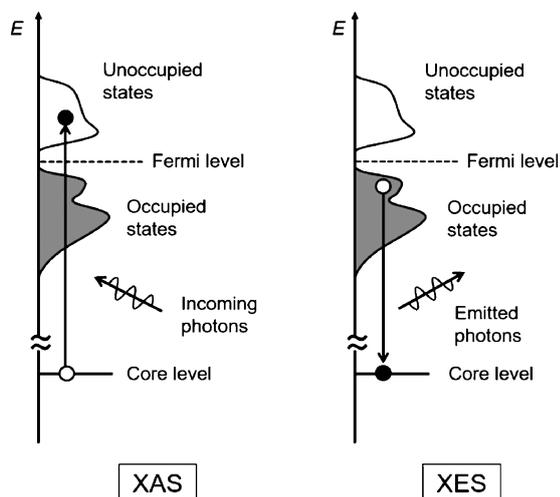


Fig. 1 Principles of X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray emission spectroscopy (XES).

XAS の抱える本質的なデメリットである。一方で、XAS の終状態がさらに光を出して緩和する二次光学過程を捉える X 線発光分光 (XES) を用いると、XAS と組み合わせることで一定の価数選択性を付与することができる。XES は XAS 等によって生じた内殻正孔に価電子帯の電子が落ち込み、そのエネルギー差として生じた軟 X 線発光を分光することで価電子帯の情報を得る手法である (Fig. 1)^{6,7)}。特に、励起光のエネルギーを目的の元素の吸収端に合わせた場合、価電子帯 \rightarrow 伝導帯の共鳴励起を伴う共鳴 XES (共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) と呼ばれる) となる。例えば、ある価数状態に特徴的な XAS ピークに対応するエネルギーの励起光で XES を測定すると、その価数の情報を強調させることが可能である。

XES の状態選択性について、当グループが SPring-8 BL07LSU (東京大学物質科学アウトステーション) で検証した、LIB の正極材料として動作する Mn 系プルシアブルー類似体 ($K_{1.72}Mn[Mn(CN)_6]_{0.93} \cdot 0.65H_2O$ ^{8,9)} の Mn $L_{3,2}$ XAS および、Mn L_3 XES の結果を Fig. 2 に示す。この物質の電子状態に関しては、磁化率測定などからシアノ基の C 配位 Mn が低スピン状態の Mn^{2+} 、N 配位 Mn が高スピン状態の Mn^{2+} ということが示唆されていたが¹⁰⁾、XAS などの X 線分光の研究は行われていなかった。

Fig. 2(a) に示すように、全電子収量法で測定した Mn $L_{3,2}$ XAS から、一見高スピン状態の Mn^{2+} が優勢であるような結果が得られたが、バルク敏感な全蛍光収量法で測定した L_3 端 XAS の 643~645 eV 付近の強いピークは、高スピン状態のスペクトルとは一致しない。高スピン状態のメインピーク位置に対応する 640 eV、および 643 eV の励起光で測定した XES が Fig. 2(b), (c) であり、それぞれ、高スピン状態の Mn^{2+} 、低スピン状態の Mn^{2+} を考慮した多重項計算でよく説明できる⁹⁾。すなわち、643 eV の励起では低スピン状態が優位であることが判明した。このように XAS に加えて XES を行うことで、高スピン、低ス

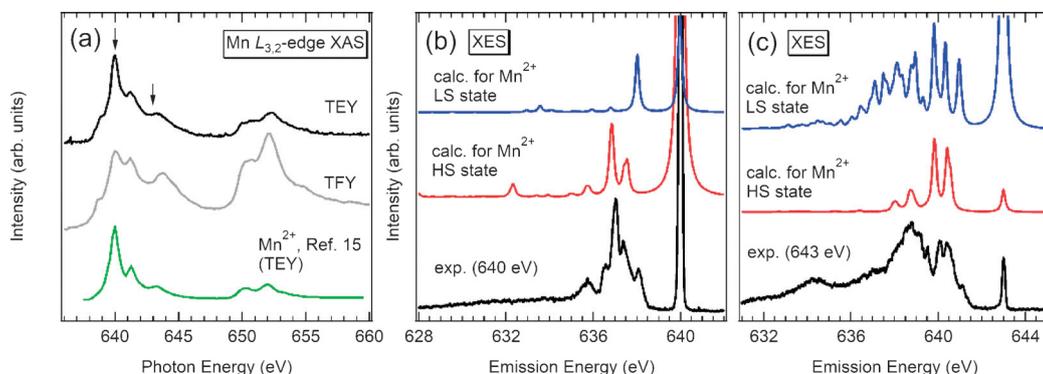


Fig. 2 (Color online) (a) Mn L_3 -edge total-electron-yield (TEY) and total-fluorescence-yield (TFY) XAS spectra for $K_{1.72}Mn[Mn(CN)_6]_{0.93} \cdot 0.65H_2O$ ⁹⁾. The TEY XAS spectrum for MnO with Mn^{2+} high-spin (HS) state is shown in (a) as a reference¹⁵⁾. (b) and (c) show the Mn L_3 -edge *ex situ* XES spectra with excitation energies of 640.0 and 643.0 eV (indicated by vertical allows in (a)), respectively. The calculated results for the Mn^{2+} HS and Mn^{2+} low-spin (LS) states are also shown in (b) and (c).

ピンをより明確に区別して、それぞれの状態の電子構造パラメータを決定することが可能である。以上は、スピン状態を区別した例であるが、共鳴 XES の励起エネルギー依存性を調べることで、スピンや価数などの複数の状態が共存している系において、状態ごとの電子状態を詳しく解明できる。また、XES スペクトルの解釈には、その状態選択性の高さ故に、参照物質の XES スペクトルとの比較だけでなく、多重項計算などのスペクトル計算による解析も重要である。次節以降では、LIB の代表的な正極材料である LiMn_2O_4 の Mn L_3 端における共鳴 XES と多重項計算の結果について紹介した後、オペランド XES 測定について解説する。

3. LiMn_2O_4 の Mn L_3 端 *ex situ* XES

結晶構造としてスピネル型構造を持つ LiMn_2O_4 (LMO) は、 LiCoO_2 と並び、代表的な酸化物系正極材料の一つである¹¹⁾。LMO は ~ 4 V vs. Li/Li⁺ の電位において 120

mAh/g 程度の充放電容量を示す。初期状態で形式価数が $\text{Mn}^{3.5+}$ 、即ち Mn^{3+} と Mn^{4+} が同程度存在していると考えられ、実際にこれまでの XAS 等の研究から、初期状態では Mn^{3+} と Mn^{4+} が共存しており、4 V 領域での充放電 (Li⁺ 脱挿入) によって Mn^{3+} サイトが、 $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応を示すとされている¹²⁾。本研究では、この Mn^{3+} 状態、および Mn^{4+} 状態をより詳しく調べるために、Mn L_3 端における共鳴 XES を用いて、詳細な電子状態解析を行った。

粉末状の多結晶 LMO 試料は、ゾル-ゲル法を用いて合成した¹³⁾。LMO 粉末と導電助剤のアセチレンブラック、および結着材の PTFE を混合し、合材電極とした。この合材電極と、金属リチウムの対極、参照極と、有機電解液からなる 3 極ビーカーセルにて充放電を行った。Fig. 3(a) に示すように、初期状態の試料 (Fig. 3(a) の A) に加えて、10 mA/g の電流密度で充放電を行い、充電状態 (B)、および放電状態 (C) の試料を準備した。*Ex situ* XAS、および XES 測定は、SPring-8 BL07LSU の発光分光装置

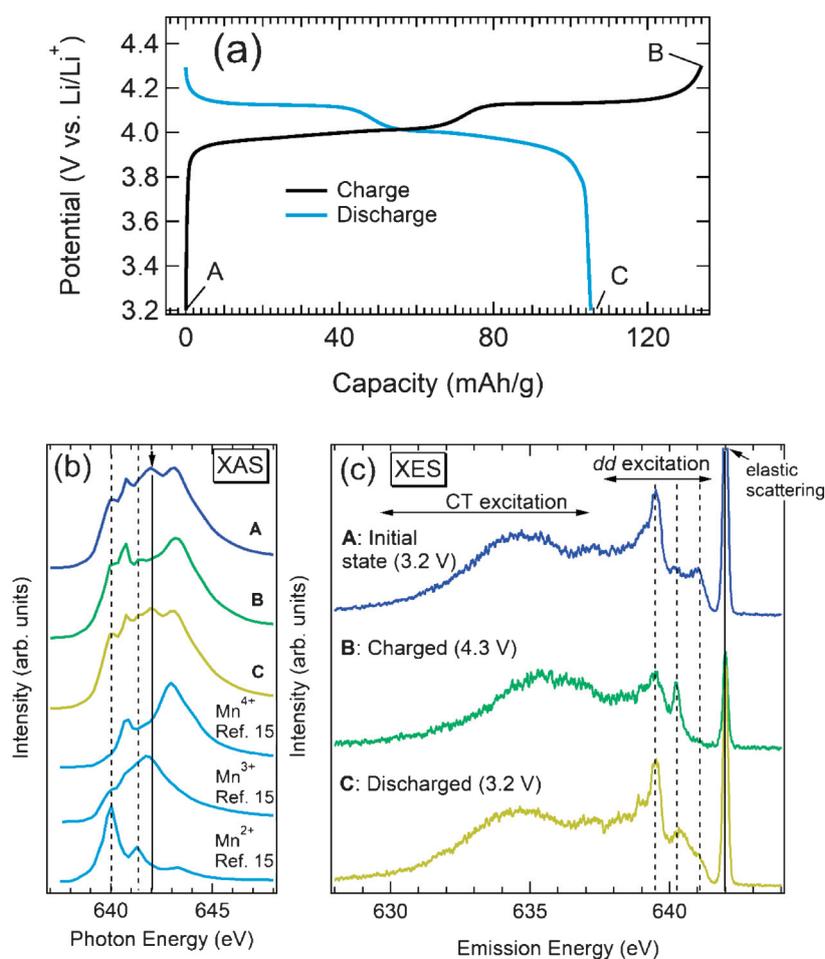


Fig. 3 (Color online) (a) Constant-current charge-discharge curves for LiMn_2O_4 (LMO) measured with a current density of 10 mA/g. (b) *Ex situ* total-electron-yield XAS spectra at the Mn L_3 -edge for points A, B and C in panel (a) and reference spectra for Mn^{2+} (MnO), Mn^{3+} (LaMnO_3) and Mn^{4+} ($\text{EuCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$)¹⁵⁾. (c) Mn L_3 -edge *ex situ* XES measured with an excitation energy of 642.0 eV (indicated by a vertical allow in (b))¹³⁾.

HORNET において行われた¹⁴⁾。XES 測定の全エネルギー分解能は、640 eV において 200 meV であった。

Fig. 3(b)に、表面敏感な全電子収量法を用いて実施した LMO の Mn $L_{3,2}$ 端 *ex situ* XAS の結果を示す¹³⁾。参照物質のスペクトルとの比較から、初期状態と放電状態は、概ね形式価数通りに Mn^{3+} と Mn^{4+} が共存する状態にあることが分かる¹⁵⁾。一方、充電状態においては、 Mn^{4+} のみと予想されたところ、少量の Mn^{2+} 成分が存在していることが示唆される (**Fig. 3(b)**の点線で示したピーク)。これは、電極の表面付近に、例えば MnO などの Mn^{2+} 成分を含む副生成物が少量存在していることを示唆している。LMO においては、充放電によって一部の Mn が溶出することが知られており¹⁶⁾、それを裏付ける結果となっている。

続いて、各状態の試料に対して、Mn L_3 端の 642.0 eV の入射光で励起した共鳴 XES の結果を **Fig. 3(c)** に示す。発光エネルギー 642.0 eV の鋭いピークは弾性散乱である。弾性散乱近傍の低エネルギー側のピーク (637.5~641.5 eV の領域) が *dd* 励起、それよりも低エネルギー側のブロードな構造が $O\ 2p \rightarrow Mn\ 3d$ の電荷移動 (Charge-transfer: CT) 励起に対応する。*dd* 励起は、初期状態と充電状態で大きく異なっているのが分かる。これは、Mn の酸化反応に対応していると考えられる。また、充電状態の CT 励起を初期状態と比較すると、全体的に弾性散乱側に寄っており、*dd* 励起のピークに対して強度が増大している。一方で、放電状態の XES スペクトルは、初期状態のスペクトルに近い形となり、Mn の酸化還元反応が可逆であることを示している。

この XES スペクトルに対して、 MnO_6 八面体のクラスターモデルを用いた多重項計算を行った¹³⁾。**Fig. 4(a)**に示すのは、充電状態の XES に対する計算結果である。 Mn^{4+} 状態を仮定し、電子構造パラメータを適切に選択した結果、実験スペクトルを概ね再現する結果を得られた。**Fig. 3(a)**の XAS の結果と異なり、 Mn^{2+} 由来の構造はほとんどないと考えられる。XES の検出深度は数百 nm オーダーであり、表面から数 nm までの検出深度の全電子収量 XAS と比較するとバルクの電子状態を強く反映している。したがって、充電状態においては、 Mn^{2+} 成分は試料表面にわずかに存在しているだけで、バルクは Mn^{4+} 状態であり、概ね形式価数通りの酸化反応が起こっていることが明らかになった。初期状態に関しては、**Fig. 4(b)**に示すような充電状態との差分スペクトルを作成し、 Mn^{4+} 成分を除去した上で Mn^{3+} の計算との比較を行った。*dd* 励起はほとんど再現できており、CT 励起も、少なくとも 632~634 eV のあたりの領域ではよく再現できている。したがって、初期状態では、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が共存していることが確認できた。

電子構造パラメータについて、まず、立方対称場での結晶場分裂 $10Dq$ は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} でそれぞれ 1.5 eV, 1.8

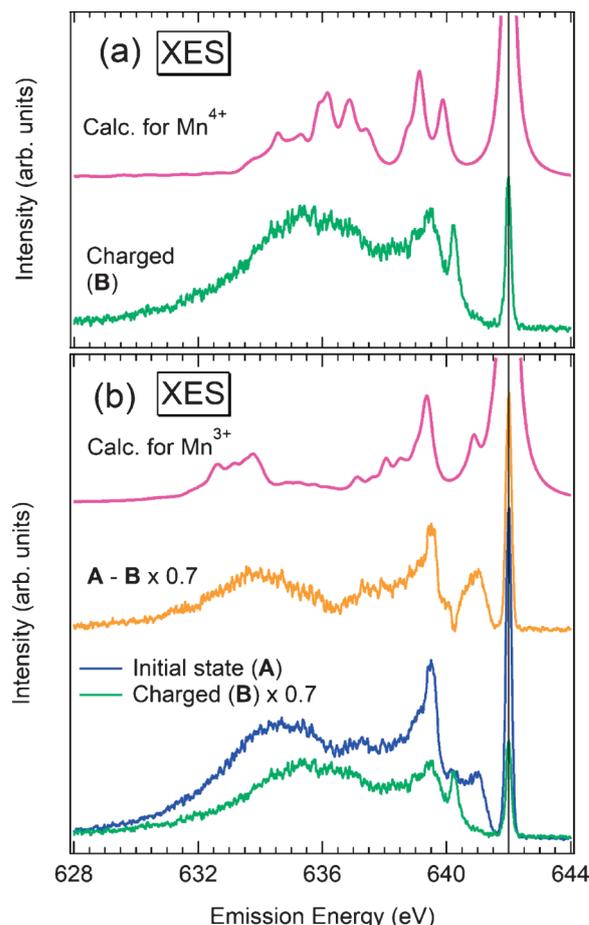


Fig. 4 (Color online) (a) The experimental XES spectrum and Mn^{4+} -state multiplet calculation for the charged state (point B in **Fig. 3(a)**). (b) A difference XES spectrum between the initial and charged states made with A-0.7B and the Mn^{3+} -state multiplet calculation¹³⁾.

eV となり、いずれも Mn 酸化物の中では標準的な値で、高スピン状態をとっていることがわかった。 Mn^{4+} は立方対称場のままで計算を行ったが、 Mn^{3+} においてはヤーン・テラー効果を考慮した正方対称場 (MnO_6 八面体において、 z 軸方向が伸長) の計算を用いて **Fig. 4(b)**の結果が得られた。電荷移動エネルギー Δ は、小さくなるほど $O\ 2p \rightarrow Mn\ 3d$ の電荷移動効果が強まることに対応する。 Mn^{3+} では 0.44 eV となり、他の Mn 酸化物に比べてかなり小さい値^{17,18)}、すなわち電荷移動効果が大きいことがわかった。一方、 Mn^{4+} ではさらに小さくなり、負の値 (-3.07 eV) となった。これは、電荷移動のない状態よりも、 $O\ 2p \rightarrow Mn\ 3d$ の電荷移動が起こっている方がエネルギー的にむしろ安定であることを示していて、局所的な描像では、Mn は Mn^{3+} に近い状態で、充電によって生じた正孔が実質的に $O\ 2p$ 軌道に存在していることに対応する。したがって、LMO における $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+}$ の酸化還元反応を確認するとともに、 Mn^{4+} 状態における電荷移動効果が非常に強いこと、および $O\ 2p$ 軌道が酸化還元が大きく寄与し

ていることが明らかになった。

以上のように、XES と多重項計算を用いて、遷移金属元素の単なる価数変化だけではなく、配位子との軌道混成など、電子状態を詳細に明らかにすることができた。LMO では、 $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+}$ の状態変化に伴って電荷移動効果が大きく変化しており、Mn-O 結合の強さが充放電のたびに大きく変化していることが示唆される。この充放電に伴う Mn-O 結合の強さの変化が、機械的なストレスにつながり、LMO の充放電サイクル特性に影響を与えていると考えられる。

一方で、LMO よりも良好なサイクル特性を示すポリアニオン系正極材料の $LiFePO_4$ に対しても XES と多重項計算を行った結果、 $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ の酸化還元反応によらず、電荷移動効果が（弱いまま）ほとんど変化していないことが明らかになった¹⁹⁾。このように、XES と多重項計算による解析を行うことで、正極材料の酸化還元反応だけではなく、サイクル特性に直接関わる知見を得ることができた。

上述の LMO や $LiFePO_4$ の *ex situ* XES では、合理的な結果を得ることができたが、5 V (vs. Li/Li⁺) 付近で酸化還元反応を示す高電位系正極材料や、低電位で反応が進行する負極材料においては *ex situ* 環境での分光測定が電気化学的考察に沿うような正しい電子状態を反映するケースは少なく、電極材料のオペランド軟 X 線分光測定の重要性は極めて高い。以降、当グループが SPring-8 BL07LSU において開発したオペランドセルと負極材料の Fe_2O_3 のオペランド XES の結果について述べる。

4. Fe_2O_3 薄膜の Fe L_3 端オペランド軟 X 線発光分光

近年、固体電解質を用いた全固体電池の研究開発が精力的に進められているが、現在広く市販されている LIB においては、有機系溶媒を含む電解液が用いられている。したがって、現行の LIB の正極や負極の充放電機構を調べるための電子状態解析をオペランド環境下にて行う場合、有機系の電解液を伴う環境での分光測定を行う必要がある。

先に述べた通り、軟 X 線分光実験では軟 X 線を真空中で取り扱う必要があるため、液体試料や液体を伴う試料のオペランド測定を行うためには工夫が必要となる。2000 年代より、日本や米国等の複数のグループが窒化ケイ素 (Si_3N_4) を主体とする薄膜窓材を用いて真空槽と大気圧槽を隔離する方法を開発し、溶液試料や簡易的な電気化学反応を伴う試料の軟 X 線分光測定が可能となった^{20,21)}。一方で、一般的な LIB の充放電試験においては、反応性の高い金属 Li の対極や有機電解液を用いることが多いが、これらを軟 X 線分光用のセルに組み込んだ事例は無かった。

本研究では、東京大学グループが運用している溶液セルをベースに^{22,23)}、LIB 電極用のオペランドセルを開発し

た。基本構造として、他の溶液セルと同様に Si_3N_4 窓材を真空槽と大気圧槽の隔壁とした。 Si_3N_4 窓材 (150 nm 厚) がコートされているシリコン基板に、金属との密着性を上げる Al_2O_3 層と、チタンと金の二層から成る金属集電体層の順に積層膜を作成し、その後に、測定対象とする電極材料の薄膜をゾル-ゲル法を用いて直接作製した。さらに、化学エッチングによってシリコン基板の中央部を除去し、 Si_3N_4 窓材を露出させて、特殊な薄膜電極を作製した (Fig. 5(a))⁵⁾。この薄膜電極を作用極とし、金属リチウム対極、有機電解液と組み合わせて、充放電動作中に XES 測定が可能なオペランドセルを開発した (Fig. 5(b))⁵⁾。二次電池の活物質評価に用いるハーフセルと同等のセットアップである。オペランド XES 実験は、*ex situ* 実験と同様に、SPring-8 BL07LSU の HORNET を用いて行った¹⁴⁾。薄膜電極、および電解液へのビーム照射ダメージを軽減するために、4 分ごとにセルの位置を移動させた。本節では電極材料として、負極材料の Fe_2O_3 薄膜の結果について解説する²⁴⁾。

Fe_2O_3 は 2.5 V あたりから 0 V 付近にかけて Li 挿入・脱離を生じる負極材料であり、特に、1.0 V 以下で大きな容量を示す²⁵⁾。この低電位領域の Li 挿入・脱離反応は、コンバージョン反応と呼ばれており、Li 脱挿入が起きても宿主構造が保持されるインターカレーション反応 (LMO 等の正極材料やグラファイト負極等の多くの電極

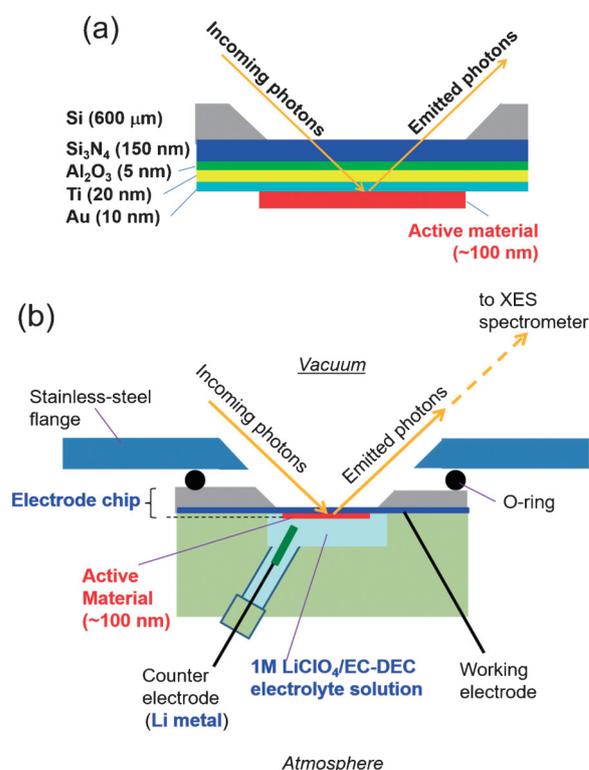


Fig. 5 (Color online) (a) Electrode chip for the *operando* XES. (b) A schematic picture of the *operando* cell^{5,24)}.

材料に該当)と異なり, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Fe}$ の反応式で示されるような反応とされている²⁵⁾。一般的な LIB に用いられているグラファイト負極よりも大きな放電容量が得られることから Fe_2O_3 は魅力的な材料である。しかし, 酸化還元反応を検証する上で, 大きな構造変化を伴うコンバージョン反応の本質的な不安定さと²⁶⁾, 酸素や水と容易に反応しうる低電位領域での電気化学反応という点から, *Ex situ* XAS・XES 測定では正しい電子状態を観測することが極めて困難である。そこで本研究では, 上述のオペランドセルを用いた電位制御下における XES 測定を実施した。

初期状態の Fe_2O_3 薄膜, および掃引速度 0.5 mV/s のサイクリックボルタンメトリー (CV) にて 1 回 Li 挿入脱離をした後 (Li 挿入 (放電) \rightarrow Li 脱離 (充電) の順序であることに注意), 第 2 サイクルの放電前 (開放端電位 (open-circuit voltage: OCV) : $2.7 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 放電時 ($0.1 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 充電時 ($3.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) の Fe L_3 XES 測定を行った。これは, XES 測定の前に, セルの動作を確認する目的で第 1 サイクルの放電/充電測定を行う必要があったためである。放電前は開回路状態, 放電時と充電時においては, 電位を保持した状態にて XES 測定を実施した。

Fig. 6 に初期状態の Fe_2O_3 薄膜の Fe $L_{3,2}$ 端 XAS と, Fe L_3 端の 708.2 eV の入射光で励起した XES の結果を示す。XES は, *dd* 励起から CT 励起まで幅広い領域にわたって

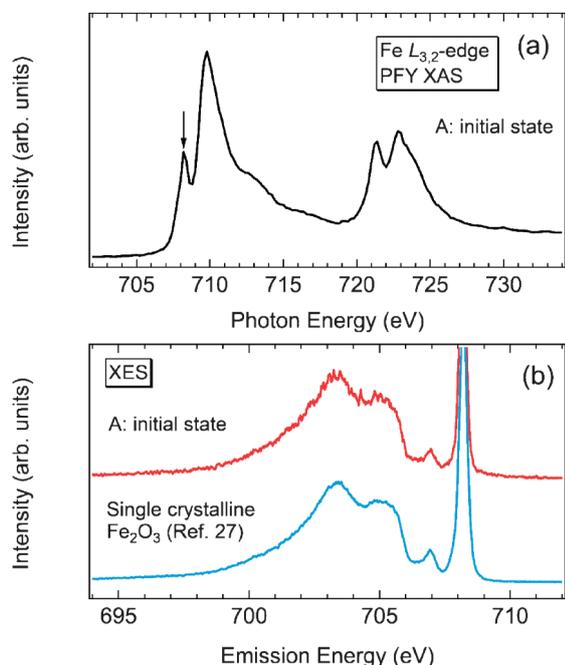


Fig. 6 (Color online) (a) Fe $L_{3,2}$ -edge XAS and (b) XES measured with excitation energy of 708.2 (eV) (indicated by an arrow in (a)) for the Fe_2O_3 thin film (initial state)²⁴⁾. For comparison, the XES spectrum for single crystalline Fe_2O_3 is also displayed in (b)²⁷⁾.

単結晶の Fe_2O_3 ²⁷⁾と同様のスペクトルが得られ, 高スピン状態の Fe^{3+} に帰属できる。代表的な Fe^{3+} の鉄酸化物¹⁸⁾に近い電子状態にあることが分かった。続いて, CV の結果を Fig. 7 (a), (b) に, 708.2 eV の入射光で励起した第 2 サイクルにおけるオペランド XES の結果を Fig. 7 (c) に示す。放電前の XES スペクトルは, 初期状態と大きく異なっていることが分かる。これは第 1 サイクルの反応が不可逆的であることを意味する。Fig. 8 (a) に示すように, 放電前のスペクトルは Fe^{2+} の多重項計算 (FeO_6 正八面体クラスターモデル) で再現できる。これは, 第 1 サイクルのコンバージョン反応を経たことにより, Fe_2O_3 の再構成が不完全であり, Fe^{2+} 状態にあるナノグレインのような状態にある可能性を示唆している。コンバージョン反応を示す材料系では, 電子顕微鏡や結晶構造的な観点から同様の現象が報告されている²⁸⁾。また, Fe^{2+} の多重項計算に用いた電子構造パラメータのうち, 電荷移動エネルギー Δ は 3.2 eV , Fe-O の σ 結合に関わる移動積分 ($pd\sigma$) は -0.6 eV となり (小さいほど混成が強い), 他の鉄酸化物等と比較すると電荷移動効果は小さく, 軌道混成も弱いことが分かった¹⁸⁾。さらに, 結晶場分裂 $10Dq$ は 0.4 eV となり, 結晶場も弱いことが判明した。したがって, 放電前の

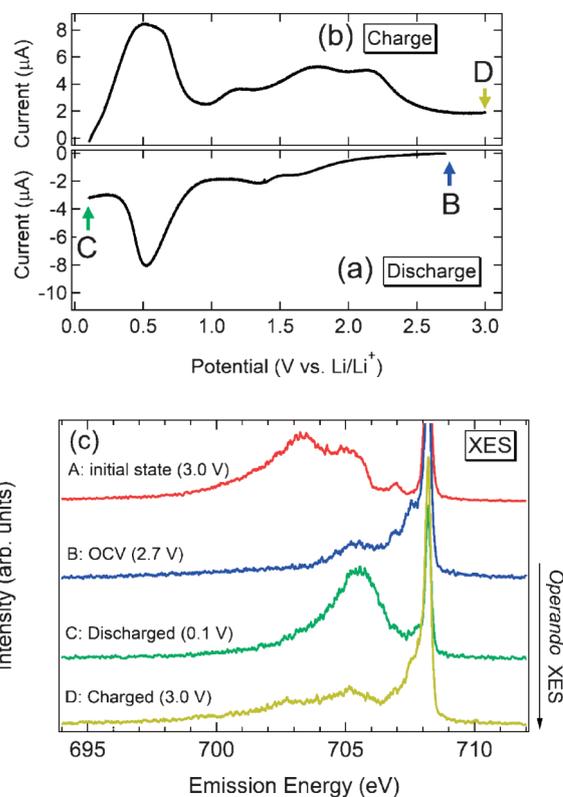


Fig. 7 (Color online) (a) and (b) show the results of cyclic voltammetry for the Fe_2O_3 thin film during the second discharge-charge cycle. (c) the XES spectrum for the initial state (Fig. 6 (b)) and *operando* XES spectra for the second cycle²⁴⁾.

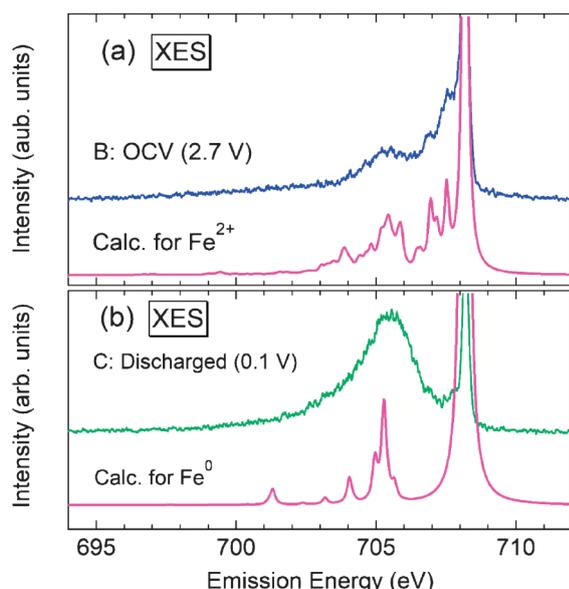


Fig. 8 (Color online) Comparisons between the *operando* XES and multiplet calculations for (a) the open-circuit voltage (OCV) and (b) discharged (lithiated) states²⁴⁾.

Fe-O の化学結合はかなり弱いことが示唆される。

第 2 サイクルの放電過程の CV においては (Fig. 7(a)), Li 挿入反応を示す還元ピークが 2.0 V から 1.0 V にかけて観測され, 続いてコンバージョン反応によるものと考えられる大きなピークが 0.5 V 付近に見て取れる。Fig. 7(c) に示すように, 放電時 (Fig. 7(a) の C) における XES スペクトルは, 放電前の形状と大きく異なっている。放電時のスペクトルは金属鉄のスペクトルに近い形状であり²⁹⁾, 実際には, 金属状態の 4s 電子を考慮した Fe^0 状態の計算によって, メインピークを再現できる (Fig. 8(b))。この計算では, Fe と配位子間の電荷移動効果は考慮されておらず, さらに $10Dq=0$ eV としており, 結晶場は非常に弱く, 金属化した Fe-Fe 間の金属結合は比較的弱いことが示唆される。

充電過程においては, CV の 0.5 V 前後にブロードなピークが生じた。このピークは, 第 1 サイクルには存在していなかったピークであり, オペランド XES 測定によるビーム照射ダメージによるものと考えられる。当グループが実施した LMO 薄膜のオペランド測定においても, XES 測定を経た後に, CV に新たなピークが生じる現象が確認されている。電子顕微鏡を用いたオペランド XES 後の電極薄膜の観察では, ビーム照射位置に炭素の副生成物が付着していることから, ダメージを受けているのは主に電解液であると考えられる。上述のように, 測定位置を 4 分ごとに移動させていることもあり, 電極薄膜自体にはビーム照射による大きな影響はないと思われる。実際, 充電過程のサイクリックボルタンメトリーの 1.0 V から 2.5 V にかけてのピークは第 1 サイクルと同様であり, さらに, 充電時の XES スペクトル (Fig. 7(c) の D) は, 充電

前のスペクトル (Fig. 7(c) の B, Fe^{2+} 状態) に近い形状となっていることから, Fe_2O_3 薄膜の Fe 3d 電子状態へのビーム照射の影響は小さいと考えられる。充電時と充電前の XES スペクトルの差異は, 充電前が Fe^{2+} のみに帰属できたのに対し, 充電時は充電前に加えて, 初期状態のスペクトル, 即ち Fe^{3+} 状態も少し含んでいるためである。充電前と初期状態のスペクトルの足し合わせによる解析から, 充電時には Fe^{2+} に加えて 9% 程度の Fe^{3+} が含まれていることが分かった²⁴⁾。これは, 充電前が 2.7 V の開放端電位という条件であったのに対し, 充電時は 3.0 V と電位が 0.3 V 高い上, 電位を保持した状態であるので, Fe の酸化がより進行したものと考えられる。しかしそれでも, 大多数の Fe は Fe^{2+} であり, 充電前の状態に近い電子状態と言える。第 2 サイクルに関しては, ある程度可逆的な還元酸化反応であると結論付けられる。

このように, 薄膜試料に対するオペランド XES が可能になった。オペランド測定を行うことで, *Ex situ* 測定では正しく観測できない低電位での Fe_2O_3 の還元酸化反応を観測することができた。また, XES と多重項計算を組み合わせることで, Fe の価数変化のみではなく, Fe-O 間の電荷移動・軌道混成の情報も得ることができ, 電子状態の観点からコンバージョン反応を確認することができた。今後, 薄膜試料での測定に加えて, 実用 LIB に用いられるような粉末試料に対するオペランド XES の測定系の構築も進めていく。

5. おわりに

以上のように, XES を用いた LMO, Fe_2O_3 の電子状態解析の事例を述べたが, 他の正極材料, および負極材料に対しても, 同様の詳細な分析を行っていく必要がある。特に, 酸素や水蒸気との反応性が高いリチウム挿入状態の負極材料のオペランド XES が可能になった点は大きな進歩であるが, 同様に反応性の高い $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の 5 V 付近での充放電反応を示す高電位系の正極材料やナトリウムイオン電池正極材料などに対してもオペランド計測は必須であるので, 同手法を適用していく予定である。また, 電解液系の実験と並行して, オペランド軟 X 線分光の汎用化の観点から固体電解質を用いた全固体セルの開発も進めている^{30,31)}。

このようなオペランド測定は依然難易度が高い上, 1 サイクル程度の実験においても数日単位の長時間を要する。現状, 日本国内で軟 X 線領域の XES を常用的に行うことができるのは SPring-8 の BL07LSU と BL27SU の 2 本のビームラインのみであり (いずれも溶液系のオペランド実験に対応), サイクル劣化の過程を追跡するような長期間の実験や, セルを交換しながら電極材料の組成依存性を調べるような実験を行うことは, 時間的な観点から現実的ではない。他の放射光施設も含めて, 今後の XES ビーム

ラインの増設が望まれる。また、二次電池電極活物質の新材料開発のためには、XASやXESなどの軟X線分光を用いた詳細な電子状態解析と併せて、硬X線領域の分光、赤外分光等の振動分光実験、X線回折等による結晶構造解析、さらには第一原理計算等を用いた理論計算も並行して実施することが不可欠であり、今後はより系統的・多角的な分析に基づいた研究開発が継続されていくものと考えられる。

謝辞

本研究は、元東京大学物性研究所特任研究員 丹羽秀治博士（現：筑波大学）、元東京大学工学系研究科応用化学専攻 木内久雄氏（現：京都大学）の多大なご協力の下、行われました。軟X線吸収、および発光分光スペクトルの解析に用いた多重項計算は、元産総研特別研究員 難波優輔博士（現：信州大学）によって実施されました。元産総研エネルギー技術研究部門研究員 大久保将史博士（現：東京大学）には電気化学測定に関する議論を、東京大学の尾嶋正治名誉教授にはオペランド測定に関わる助言をいただきました。SPring-8 BL07LSUで実施された軟X線発光分光実験は、東京大学物性研究所の共同利用課題によって行われました。また、本研究の一部は、産総研・東大オペランド OIL 事業、経済産業省「革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業」、及び同省「日米エネルギー環境技術研究・標準化協力事業」の支援を受け実施されました。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) For example, Y. Shiraishi *et al.*: J. Solid State Chem. **133**,

587 (1997).

- 2) M. Nakayama *et al.*: J. Phys. Chem. B **109**, 11197 (2005).
- 3) D. Asakura *et al.*: Phys. Rev. B **84**, 045117 (2011).
- 4) M. Nagasaka *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015).
- 5) D. Asakura *et al.*: Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
- 6) F. de Groot and A. Kotani: Core Level Spectroscopy of Solids, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL (2008).
- 7) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 8) D. Asakura *et al.*: J. Phys. Chem. C **116**, 8364 (2012).
- 9) D. Asakura *et al.*: J. Phys. Chem. Lett. **5**, 4008 (2014).
- 10) J.-H. Her *et al.*: Inorg. Chem. **49**, 1524 (2010).
- 11) M. M. Thackeray: Prog. Solid State Chem. **25**, 1 (1997).
- 12) W.-S. Yoon *et al.*: J. Power Sources **119-121**, 706 (2003).
- 13) D. Asakura *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 18363 (2019).
- 14) Y. Harada *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- 15) A. N. Vasiliev *et al.*: Phys. Rev. B **77**, 104442 (2007).
- 16) J.-H. Park *et al.*: Solid-State Lett. **11**, A14 (2011).
- 17) T. Saitoh *et al.*: Phys. Rev. B **51**, 13942 (1995).
- 18) A. E. Bocquet *et al.*: Phys. Rev. B **46**, 3771 (1992).
- 19) D. Asakura *et al.*: Chem. Phys. Chem. **19**, 988 (2018).
- 20) T. Tokushima *et al.*: Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008).
- 21) Y.-S. Liu *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 282 (2015).
- 22) H. Niwa *et al.*: Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- 23) Y. Harada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **111**, 193001 (2013).
- 24) D. Asakura *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 26351 (2019).
- 25) S. Morzilli *et al.*: Electrochem. Acta **30**, 1271 (1985).
- 26) P. Poizot *et al.*: Nature **407**, 496 (2000).
- 27) J. Miyawaki *et al.*: Phys. Rev. B **96**, 214420 (2017).
- 28) S. Grugeon *et al.*: J. Electrochem. Soc. **148**, A285 (2001).
- 29) W. L. Yang *et al.*: Phys. Rev. B **80**, 014508 (2009).
- 30) K. Akada *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **233**, 64 (2019).
- 31) K. Akada *et al.*: Sci. Rep. **9**, 12452 (2019).

著者紹介

**朝倉大輔**

産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門 主任研究員

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

専門：軟 X 線分光光学，電気化学

【略歴】

2006年3月東京大学大学院新領域創成科学研究科複雑理工学専攻博士課程修了。博士（科学）。2006年4月高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設博士研究員。2009年9月産業技術総合研究所特別研究員，2012年4月同研究員を経て，2016年10月より現職。

**宮脇 淳**

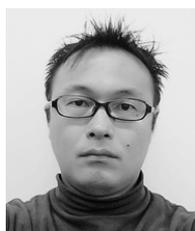
東京大学物性研究所 助教

E-mail: miyawaki@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：X 線分光光学，固体物理

【略歴】

2007年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士（理学）。2007年4月理化学研究所放射光科学総合研究センター研究員。2012年11月より現職。

**細野英司**

産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター 主任研究員

E-mail: e-hosono@aist.go.jp

専門：材料科学，電気化学

【略歴】

2004年9月慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程修了。博士（工学）。2004年10月科学技術振興機構研究員，2005年日本学術振興会特別研究員。2007年4月産業技術総合研究所研究員，2013年10月同主任研究員，2020年4月より産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター主任研究員。2015年2月から2016年2月にかけて経済産業省産業技術環境局産業技術政策課国際室課長補佐を兼務。

**原田慈久**

東京大学物性研究所 教授

E-mail: harada@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：X 線分光光学，溶液科学

【略歴】

2000年3月東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。博士（工学）。2000年4月理化学研究所基礎科学特別研究員，連携研究員，2007年6月東京大学大学院工学系研究科特任講師，特任准教授を経て2011年12月より東京大学物性研究所准教授。2018年4月より現職。

Electronic-structure analyses for electrode materials of rechargeable batteries using soft X-ray absorption/emission spectroscopy

Daisuke ASAKURA Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

Eiji HOSONO Global Zero Emission Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

Jun MIYAWAKI Institute for Solid State Physics, Laser and Synchrotron Research Center, The University of Tokyo, 1-1-1 Koto, Sayo, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Yoshihisa HARADA Institute for Solid State Physics, Laser and Synchrotron Research Center, The University of Tokyo, 1-1-1 Koto, Sayo, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Soft X-ray spectroscopy which provides detailed information of the transition-metal (TM) 3d and oxygen 2p orbitals plays an important role to understand the redox reaction in the active materials of electrodes for rechargeable batteries including Li-ion battery. For TM-oxide-based cathode materials like LiMn_2O_4 and polyanion-type cathode materials like LiFePO_4 , not only observation of the TM's 3d orbitals near the Fermi level, but also clarifying the charge-transfer effect for the hybridized O 2p-TM 3d orbital is highly important. We will introduce the electronic-structure analyses for the active materials of electrode by soft X-ray emission spectroscopy and *operando* soft X-ray spectroscopic techniques for rechargeable batteries.