

高エネルギー放射光 X 線コンプトン散乱によるリチウムイオン電池正極材料の酸化還元軌道の可視化

鈴木宏輔

群馬大学大学院理工学府 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

櫻井 浩

群馬大学大学院理工学府 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

要旨

酸化還元反応は、リチウムイオン電池の動作を担う重要な化学反応である。酸化還元反応メカニズムの解明はリチウムイオン電池の電極反応における基礎的な理解と材料設計に対する新たな指針を与えると考えている。本稿では高エネルギー放射光 X 線コンプトン散乱法と第一原理計算を組み合わせることにより LiMn_2O_4 正極とリチウム過剰系酸化物正極材料の $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の酸化還元軌道を調べたので紹介する。

1. はじめに

脱炭素化社会の実現に向け、世界中でモビリティの電動化が進んでいる。電動化の普及には動力源であるリチウムイオン電池の高性能化が不可欠である。リチウムイオン電池は、正極、負極、電解質、セパレータ、集電体などから構成されている。リチウムイオンがセパレータの微細孔を通じて負極から正極に移動する際に、リチウムの伝導電子を外回路に取り出すことで電流が流れ、様々なデバイスを駆動させる。電極に到達したリチウムイオンと伝導電子は電極活性物質との間で酸化還元反応を起こす。このことから、正極材料は電池性能を決定する極めて重要な構成要素であり、酸化還元反応はリチウムイオンの動作を担う重要な化学反応である。正極材料には、多くの場合、 LiCoO_2 に代表される層状酸化物や LiMn_2O_4 に代表されるスピネル酸化物、 LiFePO_4 に代表されるオリビン酸化物が使用されている。これらの材料は、遷移金属イオンを中央に置き、6つの酸素イオンがその周りを取り囲んだ八面体構造によって結晶の骨格が形成されるため、遷移金属イオンと酸素イオンとが作る分子軌道によって電子状態を理解できる。酸化還元反応による正極材料の電子状態を理解することは、リチウムイオン電池における電極反応の基礎的な理解をもたらし電極材料の安定性などに関する知見や、材料設計における新たな指針が得られると考えている。

リチウムイオン電池正極材料に関する酸化還元反応の解明については、これまでに多くの実験手法が確立されているが、コンプトン散乱法を用いる利点は、100 keV 以上の高エネルギー放射光 X 線を用いるため測定試料の表面状態に依らずバルク敏感な測定ができること、さらに測定されるコンプトンプロファイルが運動量空間における電子の波動関数を反映するため第一原理計算と結果を直接比較す

ることができ、電極材料の電子状態を定量的に評価できることである。我々は、これまで、コンプトン散乱法と第一原理計算を組み合わせることにより LiMn_2O_4 ^{1,2)}、 LiCoO_2 ³⁾、 LiFePO_4 ⁴⁾、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ^{5,6)} 電極材料の酸化還元軌道の詳細を調べてきた。本稿では、 LiMn_2O_4 正極ならびに、リチウム過剰系酸化物正極材料である $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の研究成果について紹介する。

2. コンプトン散乱

コンプトン散乱は、1923年に A. Compton により光の粒子性を証明した実験^{7,8)}として知られており、X 線光子が物質中を運動する電子と衝突することで、衝突後の光子のエネルギーが減少する現象である。2023年は、A. Compton による光の粒子性の発見から丁度100年目にあたるとは特筆すべきことである。

X 線光子と電子とのコンプトン散乱では、散乱の前後で(1)式と(2)式で表されるエネルギー保存則と運動量保存則が成り立つ。

$$\hbar\omega_1 + E_1 = \hbar\omega_2 + E_2 \quad (1)$$

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \mathbf{p}_1 = \hbar\mathbf{k}_2 + \mathbf{p}_2 \quad (2)$$

ここで、散乱前後の光子のエネルギーを $\hbar\omega_1$ 、 $\hbar\omega_2$ とし、運動量を $\hbar\mathbf{k}_1$ 、 $\hbar\mathbf{k}_2$ とする。ここで $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。また、散乱前後の電子のエネルギーを E_1 、 E_2 とし、運動量を $\mathbf{p}_1$ 、 $\mathbf{p}_2$ とする。光子と電子との散乱が瞬時に起こり、散乱の前後で電子のポテンシャル・エネルギーが変化しない（インパルス近似が成り立つ）と仮定すると散乱後の光子のエネルギーは、(3)式となる。

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \frac{\hbar^2 |\mathbf{K}|^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_1}{m} \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{K} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ は X 線の散乱ベクトルである。 m は電子の静止質量である。式(3)において右辺の第 1 項と第 2 項は定数であるが、第 3 項には散乱ベクトルと電子の運動量との内積が含まれる。そのため、散乱後の光子のエネルギーは電子の運動量を反映する。式(3)で与えられるエネルギーを持つ散乱 X 線光子を立体角 $d\Omega$ で観測できる割合は、式(4)の微分散乱断面積によって与えられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} \frac{\hbar\omega_2}{\hbar\omega_1} \sum_i \sum_f \left| f \left| \sum_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \right| i \right|^2 \delta(E_2 - E_1 + \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1) \quad (4)$$

ここで、 $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Th}}$ はトムソン散乱の断面積、 $\mathbf{r}_j$ は j 番目の電子の座標、 $\langle f|$ は散乱前の電子状態であり、 $|i\rangle$ は散乱後の電子状態である。実験はインパルス近似が成り立つ条件下で行われる。その時、式(4)の微分散乱断面積は、式(5)のように単純な形式になる⁹⁾。

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega_2} = F(\omega_1, \omega_2, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \theta, p_z) J(p_z) \quad (5)$$

ここで、 θ は散乱角である。 p_z は z 方向の電子の運動量であり、 z 方向は散乱ベクトルと平行にとる。 F は Ribberfors¹⁰⁾ によって与えられる関数である。式(5)において $J(p_z)$ で表される物理量がコンプトンプロフィールである。

コンプトンプロフィール $J(p_z)$ は、電子運動量密度 $\rho(\mathbf{p})$ を用いて

$$J(p_z) = \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (6)$$

と表すことができ、電子運動量密度を p_z 方向へ射影したものとなる。ここで、 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は電子の運動量である。さらに $\rho(\mathbf{p})$ は、式(7)に書き下すことができる^{11,12)}。

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_j n_j \left| \int \Psi_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (7)$$

$\Psi(\mathbf{r})$ は電子の波動関数である。 n は電子の占有数である。添え字の j は j 番目の電子を表す。式(6)、および、式(7)より、コンプトンプロフィールは電子の波動関数に直結した物理量であり、コンプトンプロフィールのラインシェイプは、電子軌道を散乱ベクトル方向に射影した形状となる。そのため、同一条件下で、組成のみを変化せた試料からのコンプトンプロフィールを測定し、その差分を取

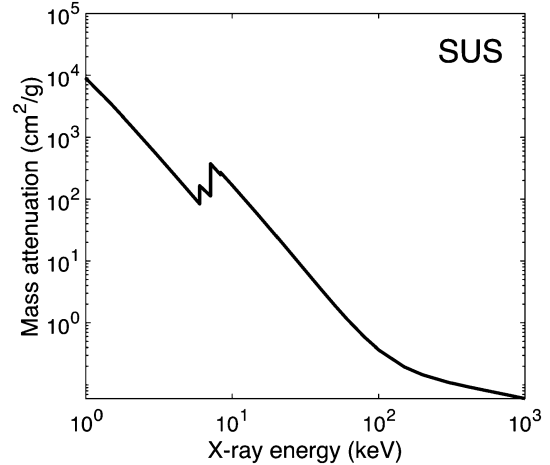


Fig. 1 X-ray energy dependence of mass attenuation coefficient for stainless steel (SUS).

ることで化学結合に寄与する軌道の変化を抽出することができる。より詳細なコンプトン散乱の理論は、文献13–15)を参照されたい。

コンプトン散乱法の特徴として、入射 X 線に 100 keV 以上の高エネルギーの X 線を使用する。Fig. 1 に National Institute of Standards and Technology (NIST) のデータベース¹⁶⁾から得られた入射 X 線エネルギーに対するステンレス材の質量吸収係数を示す。X 線の物質内への侵入深さは、質量吸収係数の逆数によって与えられる。20 keV の X 線を用いた場合、ステンレスの質量吸収係数は Fig. 1 より 25.3 cm²/g である。ステンレスの密度を 8 g/cm³ とすると X 線の侵入深さは、50 μm 程度となる。一方、100 keV の X 線を用いた場合、質量吸収係数は、0.368 cm²/g であり、その侵入深さはおよそ 3.4 mm となることから、バルク敏感な測定や実デバイスの非破壊測定が可能となる。

3. スピネル型 LiMn₂O₄ 正極材料

3.1 コンプトン散乱法による酸化還元反応解析

LiMn₂O₄ は、4 V の作動電位を示すことや Co や Ni に比べて安価であること、比較的容易に作製できることなどから、リチウムイオン電池の早期から LiCoO₂ と同様に正極材料として研究開発が行われている材料である。LiMn₂O₄ はスピネル構造をもち空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する。その結晶構造を Fig. 2 に示す。Li は最近接の 4 つの O に囲まれ孤立した四面体を形成する。Mn は最近接の 8 つの O に囲まれ、稜を共有した八面体を形成する。このことから LiMn₂O₄ の電子構造の骨格として Mn と O の電子軌道の混成が重要となる。我々が研究を開始した当時、理論研究から本物質の酸化還元軌道について二つの可能性が指摘されていた。一つは、LMT0-ASA 法や FP-LMT0 法による DFT 計算から、Mn 3d 軌道が酸化還元軌道であるとす

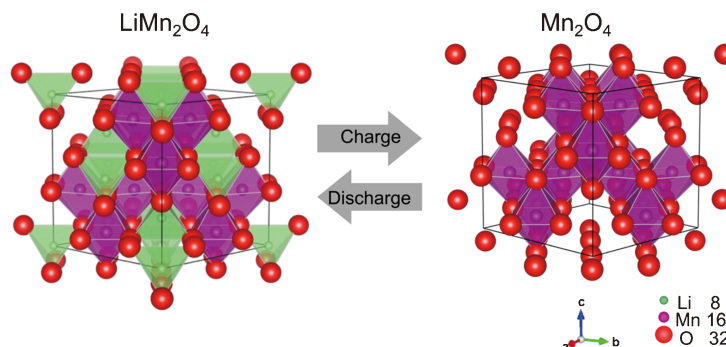


Fig. 2 (Color online) Crystal structure of spinel LiMn_2O_4 . Green tetrahedrons are LiO_4 and purple octahedrons are MnO_6 . This structure is drawn by VESTA²⁷⁾.

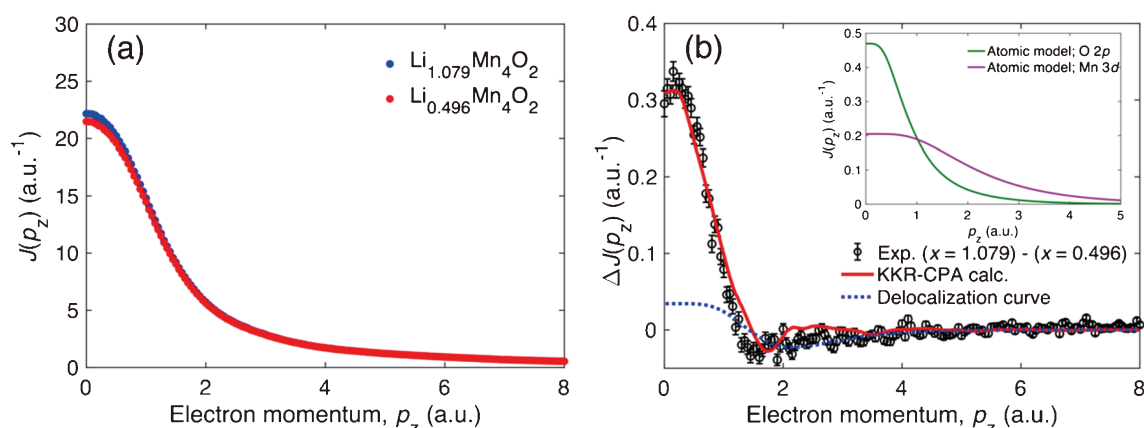


Fig. 3 (Color online) (a) Valence Compton profile of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ for Li concentration $x = 0.496$ and 1.079 . (b) Compton profile difference between $x = 1.079$ and 0.496 . The solid line is the theoretical Compton profile difference obtained by KKR-CPA first-principles calculation. The blue dot line is a delocalization profile of the Mn 3d orbital. The inset figure shows Mn 3d orbital and O 2p orbital obtained by atomic model calculation.

る研究である^{17,18)}。その結果、Mn イオンの価数が 4 価から 3.5 価に変わること、ヤーン・テラーイオンの増加によって電極の体積膨張が引き起こされ電池容量が劣化することが示唆された。一方、分子軌道計算や LDDFT 計算からは、O 2p 軌道が酸化還元軌道であることが報告されている^{19,20)}。このように LiMn_2O_4 の酸化還元軌道は十分に明らかにされていなかった。そこでコンプトン散乱により実験的に本物質の酸化還元軌道を明らかにすることを目的とした。

コンプトンプロファイル測定は、SPRING-8 の高エネルギー非弾性散乱ビームライン 08W にて行った。試料はペレット状（直径 10 mm、厚さ 3 mm）の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.469$ と 1.079) の圧粉体を、表面処理などはせず使用した。試料表面の状態に依らず測定ができることがコンプトン散乱法の特徴である。 $\text{Li}_{1.079}\text{Mn}_2\text{O}_4$ は購入した粉末を使用し、 $\text{Li}_{0.496}\text{Mn}_2\text{O}_4$ は化学的に Li を脱離させることで作製した。試料の構造は XRD 測定によって確認し、両試料とも単相のスピンネル構造であった。また、試料の Li 組成は ICP 分析によって確認した。コンプトンプロファイル

の測定は真空中で行った。**Fig. 3(a)** に $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.496, 1.079$) から得られた価電子のコンプトンプロファイルを示す。通常、コンプトンプロファイルは原子内にある全電子からの寄与が含まれるが、全電子のコンプトンプロファイルから内核電子の寄与を取り除くことで価電子のコンプトンプロファイルを得た。内核電子の寄与は原子モデル計算によるコンプトンプロファイルのデータベースを参照した²¹⁾。**Fig. 3(a)** から Li 量の違いは、コンプトンプロファイルのピーク付近に明確に現れていることがわかる。**Fig. 3(b)** は、 $x = 1.079$ のコンプトンプロファイルから $x = 0.496$ のコンプトンプロファイルを引いた差分コンプトンプロファイルである¹⁾。Li 組成の異なるコンプトンプロファイル同士の差分を取ることで、フェルミ準位から離れた電子状態の影響が打ち消され、Li 量の増加によってもたらされる Li 2s 電子の占有するフェルミ準位近傍の電子軌道を抽出することができる。この軌道が酸化還元軌道となる。**Fig. 3(b)** の挿絵に原子モデル計算から得られた Mn 3d 電子と O 2p 電子のコンプトンプロファイルを示す。O 2p 電子の寄与は、主に運動量 $p_z < 1$ atomic unit (a.u.) の低い電子

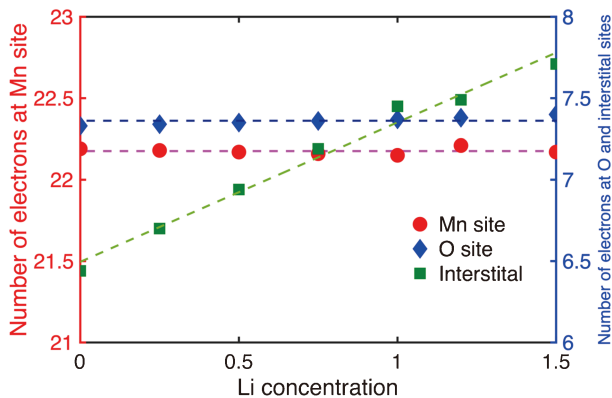


Fig. 4 (Color online) Number of valence electrons on Mn site, O site, and the interstitial region as a function of Li concentration.

運動量領域で顕著であり、Mn 3d 電子の寄与は O 2p 軌道よりも広い電子運動量領域まで存在する。実験から得られるコンプトンプロファイルは、このような元素の電子軌道ごとのコンプトンプロファイルの重ね合わせとなる。実験から得られた差分コンプトンプロファイルに着目すると、運動量 $p_z < 1$ atomic unit (a.u.) で O 2p 電子からの寄与が現れており、 $2\text{a.u.} < p_z < 5\text{a.u.}$ の領域は Mn 3d 電子の寄与が現れている。そこで、より詳細に電子状態を調べるため KKR-CPA 法により Li 組成 $x=0.5$ と 1 のコンプトンプロファイルを計算した。Li 組成 $x=0.5$ と 1 の差分コンプトンプロファイルを Fig. 3(b) に実線で示す。理論計算から得られた差分コンプトンプロファイルは実験から得られた差分コンプトンプロファイルをよく再現している。理論計算の結果から得られた Mn イオン、O イオン、Mn イオンと O イオンとの格子間の電子数の変化を Fig. 4 に示す。Li 量の増加に伴い Mn イオンの電子数は変化しないのに対し、格子間の電子数が増大するとともに O イオンの電子数が微増することがわかった。このことから、 LiMn_2O_4 の酸化還元反応に O 2p 軌道が寄与することが実験的に明らかになった。一方、Fig. 3(b) の差分コンプトンプロファイルの $2\text{a.u.} < p_z < 5\text{a.u.}$ に現れる Mn 3d 軌道の変化の詳細について調べるため、Mn 3d 軌道の有効核電荷を $Z_{\text{eff}}=7$ と 7.5 としてコンプトンプロファイルを計算した。結果を Fig. 5 に示す。 $Z_{\text{eff}}=7$ のプロファイルは、 $Z_{\text{eff}}=7.5$ のプロファイルに比べわずかに半値幅が小さい。これは、 $Z_{\text{eff}}=7$ として計算した電子運動量密度分布が、 $Z_{\text{eff}}=7.5$ として計算した電子運動量密度分布より運動量空間で局在化することを意味する。 $Z_{\text{eff}}=7.5$ のプロファイルから $Z_{\text{eff}}=7$ のプロファイルを引いたプロファイル (Delocalization curve) は、 2a.u. 付近で負の値を示し、実験より得られた差分コンプトンプロファイルに現れる負の領域を概ね再現できる。このことから、Li の挿入により Mn 3d 軌道が運動量空間で非局在化 (実空間では局在化) することがわかった。また、この非局在化に寄与する Mn 3d 電子は負の

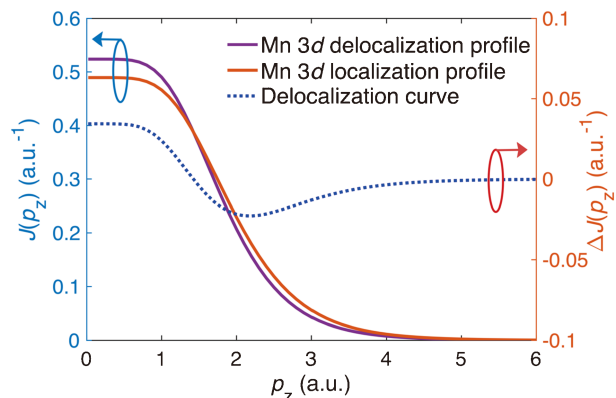


Fig. 5 (Color online) Effect of Mn 3d localization on electron momentum density distribution. Hydrogen-like atomic orbital calculations simulate the effect of Mn 3d localization on electron momentum density distribution, where the effective charge (Z_{eff}) is 7 for the delocalization profile and 7.5 for the localization profile.

領域の面積から 0.16 ± 0.05 と見積もられた。

3.2 磁気コンプトン散乱法による Mn 3d 電子の電子状態の解明

LiMn_2O_4 は室温以上で Fig. 2 に示す立方晶のスピンル構造を持ち、283 K 以下で Verwey 転移が起こることが報告されている²²⁾。Verwey 転移は、 MnO_6 八面体に歪みをもたらす、長距離の反強磁性秩序を引き起こす²³⁾。これらの性質はリチウムイオン電池として利用した際に電池性能の劣化につながる。そこで、Mn の電子状態を詳細に調べるため、 LiMn_2O_4 の磁気コンプトンプロファイル測定を行った。測定は試料温度 7 K、試料への印加磁場 2.5 T の測定条件で行い、(1)式を用いて得られたスピン磁気モーメントを Fig. 6(a) に示す²⁾。得られたスピン磁気モーメントは Li 量の増加とともに単調に増加し、SCAN meta-GGA による DFT 計算結果、ならびに SQUID より得られた全磁気モーメントと一致した。Fig. 6(b) に $x=0.75$ と 1 の部分状態密度を示す。Li 量 $x < 1$ の領域では、Li の挿入により Mn 3d の d_z^2 軌道が部分的に占有され、金属的な振る舞いを示す。一方、 $x=1$ では Mn 3d の d_z^2 軌道が占有されエネルギー順位が下がることでフェルミレベル付近にバンドギャップが生じる。 $x=0.75$ と 1 の取りうる磁気構造を Fig. 7 に示す。 $x=1$ では、反強磁性秩序した Mn^{3+} 層と強磁性秩序した Mn^{4+} 層が交互に存在し、電荷秩序した反強磁性を示すのに対し、 $x=0.75$ では一部の Mn^{3+} イオンでスピン転移が起こりフェリ磁性を示す。さらに理論計算による磁気コンプトンプロファイルの再構成の結果、 $x=0.75$ の Mn 3d 軌道は主に t_{2g} の対称性を持っており、Mn 3d 軌道が t_{2g} の対称性を持つことで Verwey 転移に伴う格子の歪みが抑制されることがわかった。

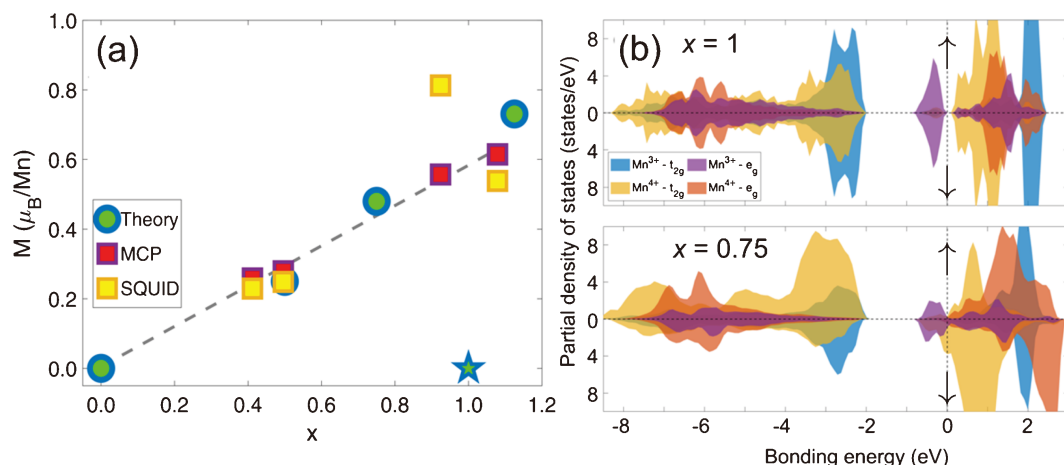


Fig. 6 (Color online) (a) Magnetic moments for various Li concentrations x obtained by magnetic Compton scattering experiment and SQUID measurements are compared with the corresponding theoretical magnetic moment. (b) spin-dependent partial density of states (PDOS) corresponding the e_g and t_{2g} orbitals of Mn^{3+} and Mn^{4+} .

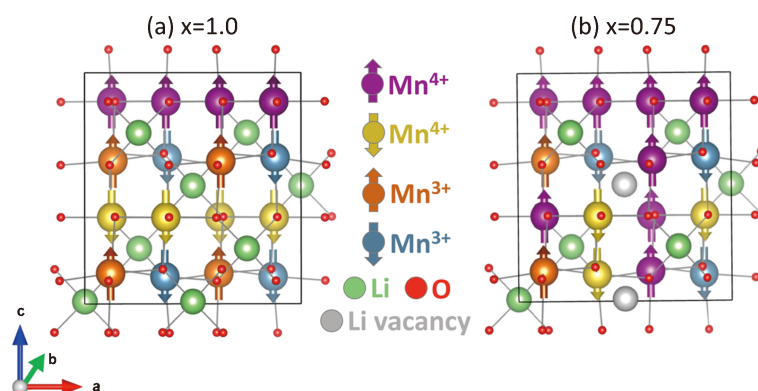


Fig. 7 (Color online) Magnetic configurations of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ for Li concentration $x=1$ and 0.75 .

4. リチウム過剰系酸化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

4.1 コンプトン散乱法ならびに磁気コンプトン散乱法による酸化還元軌道の解明

リチウムイオン電池の課題の一つに電池容量の増大があり、単位胞内に1つ以上のリチウムを収容することができるリチウム過剰系酸化物は LiCoO_2 正極の2倍以上の容量を示すことから、高容量な正極材料候補として期待され積極的に研究されている。リチウム過剰系酸化物の酸化還元メカニズムについては、遷移金属カチオンによる酸化還元反応に加え、結晶中に Li-O-Li 結合が形成されることで、非結合性の酸素アニオンによる酸化還元反応も利用でき、高容量化が実現されることが理論²⁴⁾と実験²⁵⁾の両面から実証されている。しかしながら、アニオンの酸化還元軌道が結晶中でどのような分布をしているか可視化した研究例はないためコンプトン散乱法により明らかにすることを目的とした。試料は化学的に Li の脱挿入を行った $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2$) の圧粉体を用いた。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ は、カチオンが不規則に配列した岩塩構造を

持つ。吸収分光法による先行研究から充電の初期段階ではカチオンによる酸化還元反応が起こり、その後、酸素アニオンによる酸化還元反応が起こることが報告されている²⁶⁾。

Fig. 8(a)に $x=0.8$ の価電子のコンプトンプロファイルから $x=0.4$ の価電子のコンプトンプロファイルを引いた差分コンプトンプロファイルを示す³⁾。なお、本試料は大気に晒すことで変質する可能性があるため、ペレット状の粉末試料をラミネートフィルムに真空封止した状態で測定したコンプトンプロファイルから、ラミネートフィルムだけのコンプトンプロファイルを差し引くことで試料のみのコンプトンプロファイルを得た。 LiMn_2O_4 と同様に $p_z < 1\text{a.u.}$ の領域で $\text{O } 2p$ 電子の寄与が現れており、 $p_z = 2\text{a.u.}$ 周辺で $\text{Mn } 3d$ 電子の寄与が現れている。SCAN meta-GGAによるDFT計算法から得られた $\text{Mn } 3d$ 電子と $\text{O } 2p$ 電子の部分状態密度 (PDOS) を Fig. 8(b)に示す。 $x=0.4$ のPDOSにおいて、フェルミレベル (E_F) の直上に非結合性の $\text{O } 2p$ バンドのピークが存在するのにに対し、 Li が挿入された $x=0.8$ のPDOSでは非結合性の $\text{O } 2p$ バンドが占

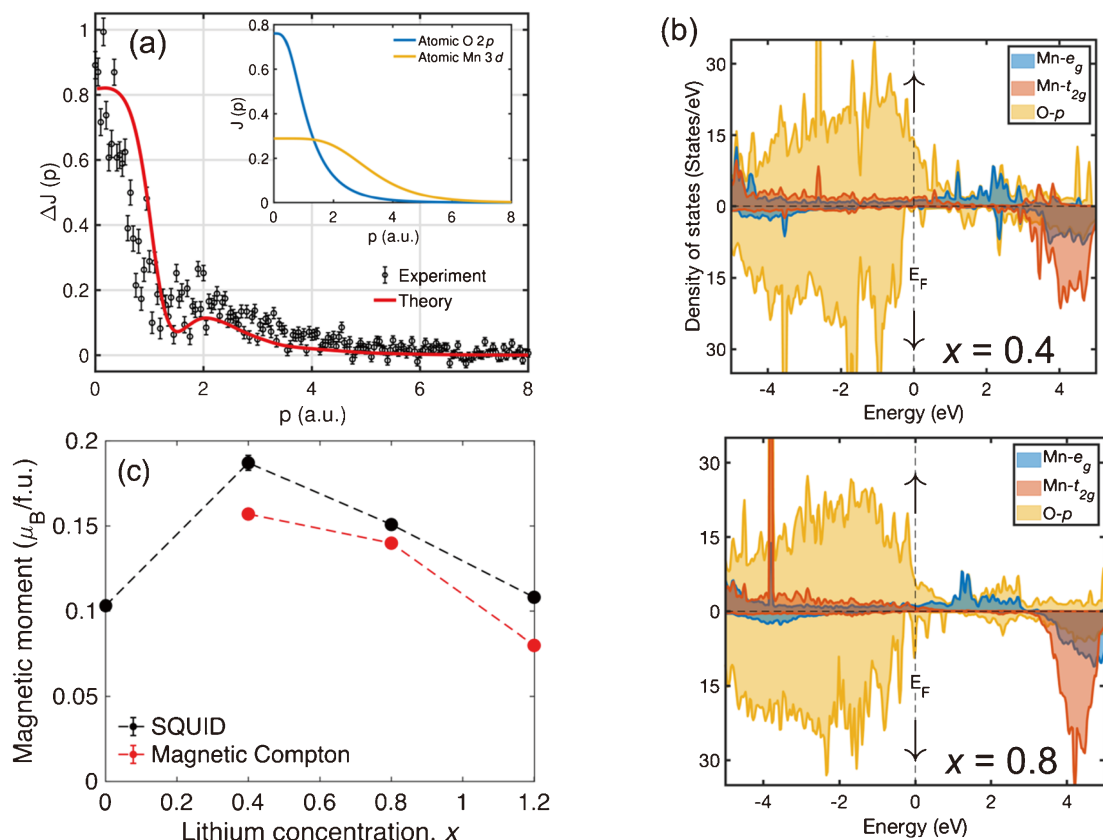


Fig. 8 (Color online) (a) Compton profile difference of $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ($x=0.4$ and 0.8). (b) PDOS of $x=0.4$ and 0.8 of $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ for the majority-spin electrons near the Fermi level. (c) Magnetic moment obtained by SQUID magnetometer and spin magnetic moment obtained from magnetic Compton scattering experiment.

有されエネルギーレベルが低下する。非結合性の O 2p バンドに対応する局在化した O 2p ホールの存在は COOP (crystal orbital overlap population) 解析においても確認している。さらに、**Fig. 8(c)**に磁気コンプトンプロファイルから得られた Mn 3d 電子のスピンの磁気モーメントを示す⁴⁾。スピン磁気モーメントは $0 < x < 0.4$ で Li 量の増加とともに単調に増加する。一方、 $0.4 < x < 1.2$ でスピン磁気モーメントは単調に減少する。これは、 $0 < x < 0.4$ 領域で Li の伝導電子が Mn 3d 軌道を占有するためスピン磁気モーメントが増加し、 $0.4 < x < 1.2$ 領域で Li の伝導電子が O⁻ イオンの 2p 軌道を占有することで、系全体の磁気モーメントが減少するためと考えている。これらの結果から、コンプトン散乱法においても $0 < x < 0.4$ でカチオンによる酸化還元反応が起こり、 $0.4 < x < 1.2$ でアニオンによる酸化還元反応が起こることを明らかにするとともに、スピン磁気モーメントを用いて酸化物正極材料の酸化還元軌道を明確に判別できることがわかった。**Fig. 8(a)**に示される $p_z=2\text{a.u.}$ 周辺の Mn 3d 電子の寄与について、 LiMn_2O_4 と同様手法で解析を行った結果、Li の挿入により Mn 3d 軌道が運動量空間で非局在化することがわかった。非局在化に寄与する Mn 3d 電子は約 0.19 であった。

4.2 非結合性 O 2p 酸化還元軌道の可視化

Fig. 9(a)に理論計算結果から得られた $x=0.8$ と $x=0.4$ の二次元電子運動量密度分布の差分を示す。比較のため **Fig. 9(b)**に $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.496$ と 1.079) から得られた二次元の電子運動量密度分布を示す。**Fig. 9**において、黄色で示された部分が O 2p 軌道に対応する。**Fig. 9(a)**と**Fig. 9(b)**を比較すると、 LiMn_2O_4 の O 2p 軌道の分布は、運動量空間でおおよそ $\pm 0.5\text{a.u.}$ の広がりを持つのにに対し、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の O 2p 軌道の分布は、運動量空間でおおよそ $\pm 1.0\text{a.u.}$ まで広がっている。これは、Li の挿入によって、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ では O 2p 軌道と Mn 3d の t_{2g} 軌道との間でクーロン反発が起こり、O 2p 軌道が運動量空間で非局在化（実空間では局在化）することに対応し、 LiMn_2O_4 は O 2p 軌道と Mn 3d の e_g 軌道との間の共有結合により O 2p 軌道が運動量空間で局在化（実空間では非局在化）することに対応している。リチウム過剰系酸化物正極材料においてカチオンとアニオンの酸化還元により高容量化が実現される。カチオンとアニオンの酸化還元軌道が材料中でどのように分布するかを可視化することは材料設計において新たな指針を与えると考えている。

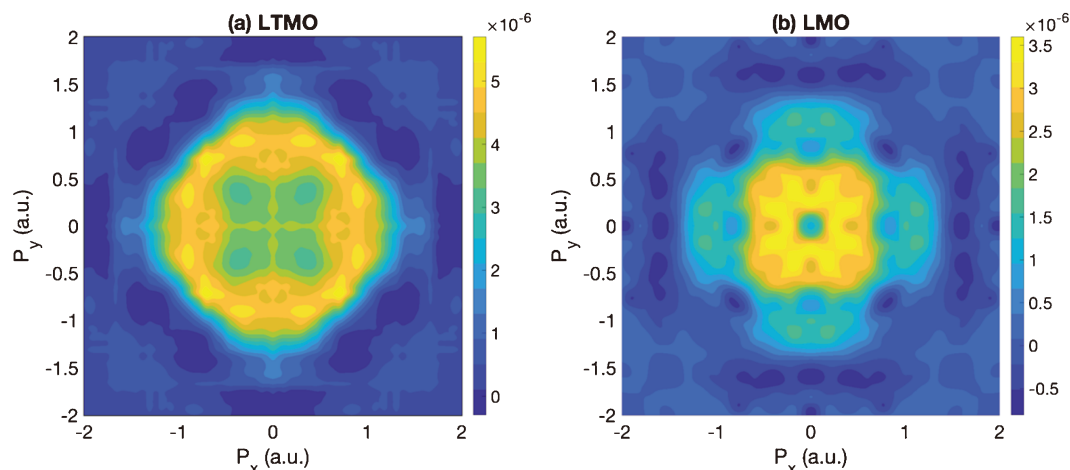


Fig. 9 (Color online) (a) Momentum density distribution of anionic redox orbitals in $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ that corresponds to a Li concentration between $x=0.8$ and 0.4 . (b) Momentum density distribution of redox orbitals in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ that corresponds to a Li concentration between $x=1.079$ and 0.496 .

謝辞

本稿で紹介した研究を遂行するにあたりお力添えをいただいた全ての共同研究者に感謝いたします。特に放射光実験では辻成希博士、櫻井吉晴博士、伊藤真義博士(JASRI)にお力添えをいただきました。理論計算では Bernardo Barbiellini 教授 (LUT University, Finland, Northeastern University, USA), Hasnain Hafiz 博士, Venkatasubramanian Viswanathan 教授 (Carnegie Mellon University, USA), Arun Bansil 教授 (Northeastern University, USA) にご協力をいただきました。試料は、折笠有基教授 (立命館大学), 山本健太郎准教授 (奈良女子大学), 内本喜晴教授 (京都大学), 藪内直明教授 (横浜国立大学) に作製していただきました。本記事で紹介した研究は、SPring-8 の一般課題2011A1869, 2011B2004, 2012B1470, 2014B1335, 2015B1171, 2017A1122, 2019B1668, 2020A0648として行われました。また本研究は JSPS 科研費24750065, 15K17873, 19K05519の助成を受け実施いたしました。

参考文献

- 1) K. Suzuki *et al.*: Phys. Rev. Lett. **114**, 087401 (2015).
- 2) H. Hafiz *et al.*: Phys. Rev. B **100**, 205104 (2019).
- 3) B. Barbiellini *et al.*: Appl. Phys. Lett. **109**, 073102 (2016).
- 4) H. Hafiz *et al.*: Sci. Adv. **3**, e1700971 (2017).
- 5) H. Hafiz *et al.*: Nature **594**, 213 (2021).
- 6) K. Suzuki *et al.*: Condens. Matter **7**, 4 (2022).
- 7) A. H. Compton: Phys. Rev. **21**, 483 (1923).
- 8) A. H. Compton: Phys. Rev. **22**, 409 (1923).
- 9) I. G. Kaplan *et al.*: Phys. Rev. B **68**, 235104 (2003).
- 10) R. Ribberfors: Phys. Rev. B **12**, 2067 (1975).
- 11) B. Barbiellini: J. Phys. Chem. Solids **61**, 341 (2000).
- 12) B. Barbiellini *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **62**, 2181 (2001).
- 13) M. J. Cooper *et al.*: Oxford Univ. Press, Oxford, 2004.
- 14) 櫻井 浩: 放射光 **20**, 297 (2007).
- 15) 小泉昭久, 伊藤真義, 櫻井吉晴: 放射光 **25**, 153 (2012).
- 16) National Institute of Standards and Technology (NIST) HP, URL: <http://www.nist.gov/>
- 17) H. Berg *et al.*: J. Mater. Chem. **9**, 2813 (1999).
- 18) G. E. Grechnev *et al.*: Phys. Rev. B **65**, 174408 (2002).
- 19) Y. Liu *et al.*: Solid State Ionics **126**, 209 (1999).
- 20) M. K. Aydinol *et al.*: J. Electrochem. **144**, 3832 (1997).
- 21) F. Biggs *et al.*: Atomic Data and Nuclear Data Tables **16**, 201 (1975).
- 22) J. Rodriguez-Carvajal *et al.*: Phys. Rev. Lett. **81**, 4660 (1998).
- 23) I. Tomeno *et al.*: Phys. Rev. B **64**, 094422 (2001).
- 24) D.-H. Seo *et al.*: Nat. Chem. **8**, 692 (2016).
- 25) M. Oishi *et al.*: J. Mater. Chem. A **4**, 9293 (2016).
- 26) N. Yabuuchi *et al.*: Nat. Commun. **7**, 13814 (2016)., 藪内直明: 放射光 **30**, 277 (2017).
- 27) K. Momma *et al.*: J. Appl. Cryst. **44**, 1272 (2011).

著者紹介



鈴木宏輔

群馬大学大学院理工学府電子情報部門 准教授

E-mail: kosuzuki@gunma-u.ac.jp

専門：放射光計測

【略歴】

2010年 群馬大学大学院工学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。その後，同大学院工学研究科助教を経て，2022年より現職。



櫻井 浩

群馬大学大学院理工学府電子情報部門 教授

E-mail: sakuraih@gunma-u.ac.jp

専門：磁気工学

【略歴】

1993年 群馬大学大学院工学研究科電情報工学専攻博士後期課程修了，博士（工学）。その後，同大学院工学研究科助手，同大学院工学研究科助教授，同大学院工学研究科教授を経て，2014年より現職。

Visualization of redox orbital in lithium-ion battery cathode using high-energy synchrotron X-ray Compton scattering

Kosuke SUZUKI

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Hiroshi SAKURAI

Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Abstract The reduction-oxidation (redox) reactions are an essential chemical reaction for operating a lithium-ion battery. Revealing the redox reaction mechanism gives us a fundamental understanding of electrode reaction and insight into new material design strategies. In this study, we investigate the redox orbital of LiMn_2O_4 cathode and lithium-rich oxide cathode material, $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ combining high-energy synchrotron X-ray Compton scattering with first-principles calculations and reveal how these redox orbitals contribute to the reversibility and stability of these materials.