



京都大学  
KYOTO UNIVERSITY



2015年2月4日

国立大学法人群馬大学

国立大学法人京都大学

公益財団法人高輝度光科学研究センター

独立行政法人科学技術振興機構

## リチウムイオン二次電池の電池電極反応に寄与する電子軌道の解明 -マンガン酸リチウム系正電極材料設計に新たな指針-

### 成果のポイント

- ・マンガン酸リチウムの正電極反応を司るのは、酸素内部の特定電子であることを、実験的に見出した。
- ・従来考えられてきたマンガン原子の価数変化はほとんど起きないことが示された。
- ・リチウムイオン電池の電極反応メカニズムの解明および電極材料設計に新たな指針を与えることが期待される。

群馬大学（高田邦昭学長）、京都大学（山極壽一総長）、高輝度光科学研究センター（土肥義治理事長）は、米国のノースイースタン大学 (Joseph E Aoun 学長) と共同で、大型放射光施設 SPring-8<sup>\*1</sup> の高輝度・高エネルギーの放射光 X 線を用いてマンガン酸リチウムにおけるリチウムイオン挿入の電池電極反応に寄与する電子軌道の正体を明らかにしました。マンガン酸リチウムは、現在リチウムイオン二次電池の正極材料として利用されています。

本研究グループは、SPring-8・ビームライン BL08W の高輝度・高エネルギー X 線を利用して コンプトン散乱<sup>\*2</sup> 測定によりリチウムイオン挿入におけるマンガン酸リチウムの 電子運動量分布 (コンプトンプロファイル) <sup>\*3</sup> の変化を精密に測定し、第一原理計算<sup>\*4</sup> と比較しました。その結果、リチウムイオンがマンガン酸母材に入ると、酸素の  $2p$  電子が増加する一方、マンガン原子の価数はほとんど変化しないことを見出しました。これは、マンガン酸リチウムの正極反応として一般的に考えられている「マンガン原子の価数が四価から三価へ変わる現象」は起きていないことを示しています。本研究の成果は、電極反応メカニズムの詳細を明らかにするだけでなく、リチウムイオン二次電池の電極材料設計に新たな知見を与えるものと期待されます。

今回の研究成果は、群馬大学の鈴木 宏輔 助教、郷 直人 氏、櫻井 浩 教授、ノースイースタン大学（米国）の B. Barbiellini 准教授、S. Kaprzyk 教授、Yung Jui Wang 博士、H. Hafiz 氏、A. Bansil 教授、京

都大学の折笠 有基 助教、山本 健太郎 氏、内本 喜晴 教授、高輝度光科学研究センターの伊藤 真義 副主幹研究員、櫻井 吉晴 副主席研究員との国際共同研究によるもので、近日中に、米国科学誌「*Physical Review Letters*」のオンライン版に掲載される予定です。

本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構（JST）先端計測分析技術・機器開発プログラム グリーンイノベーション領域「蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析装置と手法の開発（チームリーダー：高輝度光科学研究センター・櫻井吉晴副主席研究員）」および独立行政法人日本学術振興会科学研究費助成事業（若手B）「コンプトン散乱測定を利用したLi元素の非破壊定量分析法の開発（研究代表者：群馬大学・鈴木宏輔助教）」において実施されました。

発表雑誌：

論文タイトル：“Extracting the redox orbitals in Li battery materials with high-resolution X-ray Compton scattering”

著者：K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, N. Go, H. Sakurai, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, Yung Jui Wang, H. Hafiz, A. Bansil, and Y. Sakurai

雑誌名：*Physical Review Letters*

#### <研究の背景>

リチウムイオン二次電池は、従来の電池に比べエネルギー密度が高いことなどから電子モバイル機器の電源だけでなく、電気自動車のバッテリーや電力貯蔵用の蓄電池として幅広く我々の暮らしを支えています。リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンが正極と負極の間を移動することで充放電が行われますが、リチウムイオンが電極に挿入・脱離したときの電極反応については、十分に解明されていないのが現状です（図1）。

本研究で我々は、マンガン酸リチウムに着目しました。マンガン酸リチウムは、主に電気自動車用のバッテリーの正極材料として利用されています。リチウムイオン挿入・脱離におけるマンガン酸リチウムの電子構造の変化について、一般的にはマンガン原子の3d軌道が変化し価数が四価から三価になると考えられており、それを支持するバンド計算があります。一方、分子軌道計算では酸素原子の2p軌道が変化すると指摘されており、統一した見解が得られていませんでした。そこで本研究では、リチウム組成の異なるマンガン酸リチウムのコンプトンプロファイルを測定し、リチウムイオン挿入による電子構造の変化を調べました。電極でおこる化学反応のメカニズムを理解することは、リチウムイオン二次電池を実際に使用した際に電池内で起こる電気化学反応の理解や電池の容量劣化の問題解決の第一歩となります。

#### <研究手段と成果>

コンプトン散乱実験では100 keVを超える高輝度・高エネルギーX線が必要であることから、SPring-8の高エネルギー非弾性散乱ビームライン（BL08W）にて実験を行いました。リチウム組成xが異なる3つのマンガン酸リチウム（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ， $x=0.496, 1.079, 1.233$ ）のコンプトンプロファイルを測定し、 $x=1.079$ と

$x=0.496$ 、および、 $x=1.233$  と  $x=1.079$  とのコンプトンプロファイルの差分を解析しました。このコンプトンプロファイルの差分は、リチウムイオン挿入によって変化する電子軌道（電池電極反応に寄与する軌道）を反映しており、KKR-CPA<sup>\*5</sup> 第一原理計算によって再現されました（図2）。また、原子モデルによる酸素  $2p$  軌道とマンガン  $3d$  軌道のコンプトンプロファイルの計算と比較すると、酸素  $2p$  軌道のコンプトンプロファイルに近い形を示しました（図3）。さらに、KKR-CPA 第一原理計算と比較し、リチウム原子、マンガン原子、酸素原子の軌道ごとの電子数の変化を調べた結果、リチウムイオン 1 個が挿入されると、格子間の電子（酸素  $2p$  軌道の電子）が 0.96 個増えました。また、マンガンサイトの電子数は変わらず、マンガンの価数の変化は起きていませんでしたが、マンガン  $3d$  電子の軌道が広がる傾向が見出されました。リチウムイオン電池におけるマンガン酸リチウム系の正極材料はマンガン原子の価数変化を前提として材料開発が進められてきましたが、本研究成果はその見直しを求めています。

#### <今後の展開>

コンプトン散乱測定はその他の正極材料（コバルト酸リチウム系、リン酸鉄リチウム系など）や負極材料にも適用できるため、リチウムイオン二次電池の充放電における電極反応メカニズムの総合的理解と設計指針に基づく長寿命なリチウムイオン二次電池の開発に資すると期待されます。

#### <用語解説>

##### \*1 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨研究学園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転管理は高輝度光科学研究センターが行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8GeV に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことです。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われています。

##### \*2 コンプトン散乱

光（X線）は粒子としての性質を持ち、光子とも呼びます。X線光子と電子とがビリヤードの球のように衝突したときに、光子は電子によって散乱され、電子も弾き飛ばされてしまいます。衝突後の光子のエネルギーは衝突前に比べて低くなって観測されます。このような散乱現象をコンプトン散乱と呼びます。多くの教科書的な書物において、コンプトン散乱は、静止した電子と X線光子との弾性衝突として説明されていますが、現実の物質中の電子は常に運動しています。そのため、コンプトン散乱された X線光子は、電子の運動量を反映して（ドップラー効果）、エネルギー分布を示します。エネルギーに対する X線の散乱強度を測定したものをコンプトンプロファイルと呼び、これが物質中の電子の運動量を反映していることを利用して、物質の電子状態が調べられています。

### \*3 電子運動量分布

結晶中の電子は、量子力学により、運動量（すなわち速度）で分類されます。ある運動量を持つ電子がどれだけ存在するかを表した物理量が電子運動量分布です。運動量空間で電子密度を表現したものが電子運動量密度であり、三次元の広がりをもつ電子運動量密度を一次元に投影したものが電子運動量分布（コンプトンプロファイル）になります。

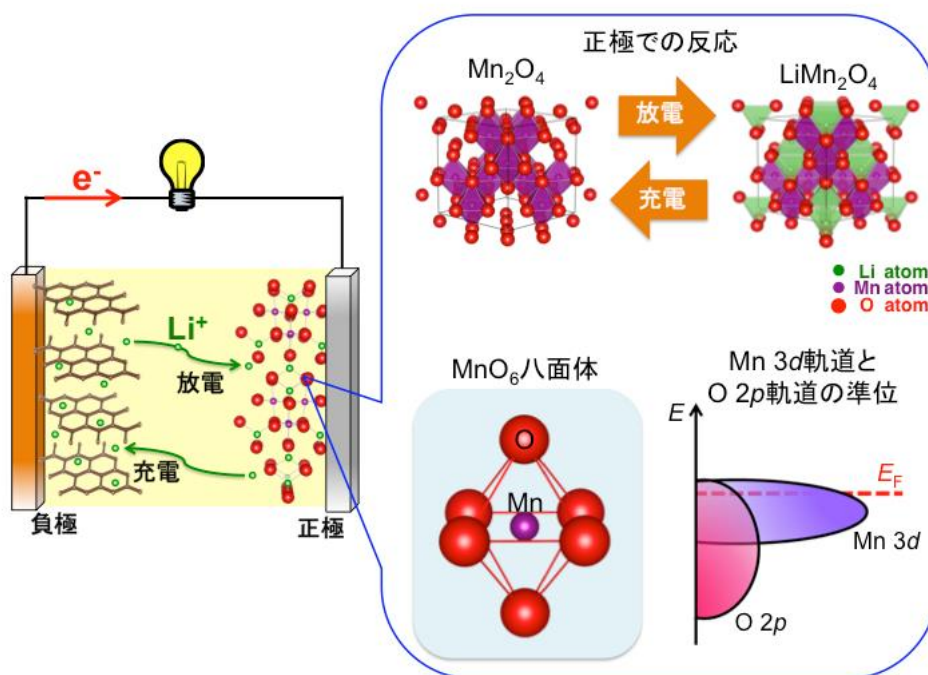
### \*4 第一原理計算

既存の実験データを用いず、量子力学の基本法則に基づく理論のみから物理量を計算する手法です。

### \*5 KKR-CPA

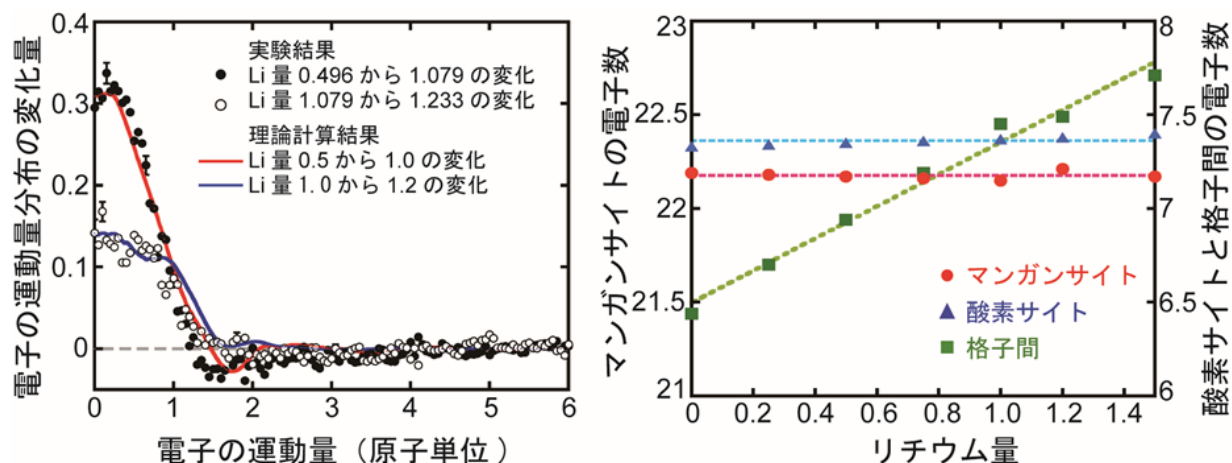
Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential-approximation の略で、バンド計算法の一つです。

図 1



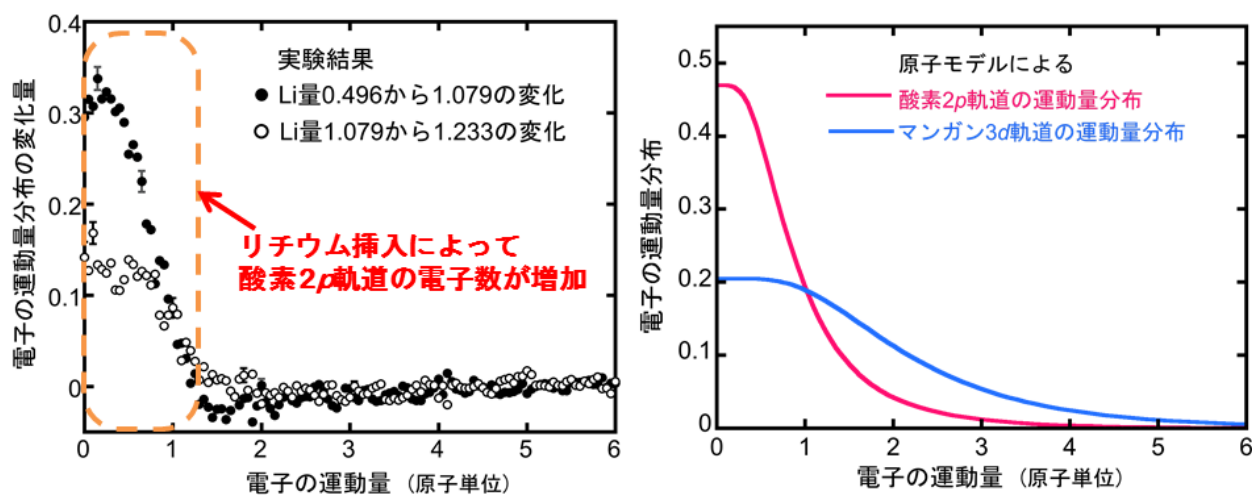
リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンが正極、負極間を移動することで充放電が行われます。母材のマンガン酸 ( $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) は、酸素原子でつくる八面体の中心にマンガン原子が存在する構造を持つため、リチウム挿入によってもたらされた電子の入る軌道（電池電極反応に寄与する軌道）としてマンガン  $3d$  軌道、もしくは、酸素  $2p$  軌道のどちらかが予想されます。

図 2



左図が実験から求めた差分コンプトンプロファイルと KKR-CPA 法で計算した差分コンプトンプロファイルの比較です。実験と計算は、良い一致を示しました。右図が、計算から求めたリチウム量に対するマンガンサイト（赤色）、酸素サイト（青色）、格子間（緑色）での電子数の変化です。リチウム量の増加に対して、格子間（酸素  $2p$  軌道）では電子数が増加し酸素サイトでもわずかに電子数が増えています。一方、マンガンサイトの電子数は変わりません。

図 3



左図が実験から求めた差分コンプトンプロファイルです。運動量が 1.5 原子単位以下の電子数が増大しています。これは、リチウム挿入によって格子間（酸素  $2p$  軌道）の電子数が増加していることを意味しています。右図が、原子モデルのマンガン  $3d$  電子と酸素  $2p$  電子のコンプトンプロファイルです。実験で得られた差分コンプトンプロファイルは、酸素  $2p$  電子のコンプトンプロファイルに近い形をしています。