

## その場 X 線ラマン散乱分光による リチウムイオン電池黒鉛負極の電子状態解析

株式会社豊田中央研究所

分析部 量子ビーム解析研究室 野中 敬正

環境・エネルギー1部 電池材料・プロセス研究室

川浦 宏之、牧村 嘉也

機械1部 パワトレシステム研究室 西村 友作

分析部 量子ビーム解析研究室 堂前 和彦

### Abstract

X 線ラマン散乱分光 (X-ray Raman scattering: XRS) は、透過能の高い硬 X 線をプローブとして軟 X 線吸収分光と同等の情報を得ることができる手法である。同手法の適用により、軟 X 線吸収分光では一般的に困難である軽元素の非破壊・その場解析を容易に実現できる。一方、黒鉛は、リチウムイオン電池の負極として最も広く利用されている材料であるが、電池充放電に伴う炭素の電子状態変化については未だ十分には解明されていない。本研究では、充放電可能なセルを用いた黒鉛負極のその場 XRS 測定手法を開発し、放電中に現れる 3 種の相 (LiC<sub>6</sub>、LiC<sub>12</sub>、黒鉛) について C K 吸収端 XRS 測定を行った。観測された放電に伴うスペクトル変化は先行研究の結果と合致するものであり、開発したその場 XRS 測定手法が、電池動作中の黒鉛負極の電子状態評価に有用であることがわかった。

### 1. はじめに

黒鉛は、その低コスト、天然資源の豊富さ、高エネルギー密度、長期耐久性などの理由から、リチウムイオン電池の負極として最も広く利用されている材料である<sup>[1-3]</sup>。黒鉛負極では、充放電に伴いグラフェン層間にリチウムイオンが挿入・脱離され、LiC<sub>6</sub>、LiC<sub>12</sub>、LiC<sub>18</sub>などの lithium-intercalated graphite (LIG) が形成される<sup>[4,5]</sup>。リチウムイオン挿入・脱離に伴う LIG の結晶構造変化についてはよく知られているが、電子状態変化については未だ十分には解明されていない。LIG の電子状態は、リチウムイオン電池の電子伝導度やイオン伝導度を左右する要因の一つであり<sup>[6]</sup>、これまでに理論・実験両面から幅広く研究されてきた。特に、軟 X 線吸収分光 (軟 X 線 XAS)<sup>[7]</sup>や電子エネルギー損失分光 (EELS)<sup>[8]</sup>などの内殻分光は、LIG の電子状態を評価するための有効なツールであることがわかっている。しかしながら、これらの手法では、真空内での測定が必要、分析深さが浅い、などの理由により、一般的にその場 (in situ) 測定の実施は困難である。

電池を解体せずに化学的・物理的特性を直接モニタリングできるその場測定は、今やリチウムイオン電池の研究に欠かせないツールとなっている<sup>[9-12]</sup>。リチウムイオンが挿入された黒鉛負極は空気に対して非常に敏感であるため、LIG の電子状態評価においても大気非暴露のその場測定が望ましい。

我々は、LIG の電子状態をその場で評価する手法として、X 線ラマン散乱 (X-ray Raman scattering: XRS) 分光に着目した。硬 X 線を用いた XRS はバルク敏感な X 線エネルギー損失分光法であり、双極子近似が成立する条件では、軟 X 線 XAS や EELS と同等の情報を得ることができる<sup>[13-15]</sup>。同手法では、硬 X 線の高い透過能を活かして、軽元素の非破壊・その場測定を容易に実現できる。Braun ら<sup>[16]</sup>は、リチウムイオン電池のその場 XRS 測定により、充放電過程における正極材料中のマンガンの電子状態変化に関する情報が得られることを実証した。LIG については、Balasubramanian ら<sup>[17]</sup>、Stutz ら<sup>[18]</sup>による非その場 (ex situ) XRS 測定例が報告されているものの、その場

XRS 測定の報告例はなかった。本研究では、リチウムイオン電池黒鉛負極の C K 吸収端 XRS をその場で測定し、電池動作中の LIG の電子状態変化を明らかにするための手法を開発した<sup>[9]</sup>。本稿では、開発した手法の詳細と検証実験の結果について述べる。

## 2. 実験

図 1(a)に、BL33XU (豊田ビームライン)<sup>[20]</sup>に構築したその場 C K 吸収端 XRS 測定用セットアップの概略図を示す。試料から発生する 9793 eV の散乱 X 線を、鉛直方向の Rowland 円上に配置した Si(660)球面湾曲分光結晶により分光・集光した上で、二次元検出器 (Pilatus 300K, Dectris) により計測した。試料から検出器までの光路上に設置した、ヘリウム置換チェンバーおよび鉛板により、バックグラウンド散乱や空気による吸収を低減した。液体窒素冷却の Si(111)二結晶分光器を用いて、入射 X 線エネルギーを 10053 ~10150 keV の範囲で掃引することにより、C 吸収端 XRS スペクトルを取得した。本セットアップにお

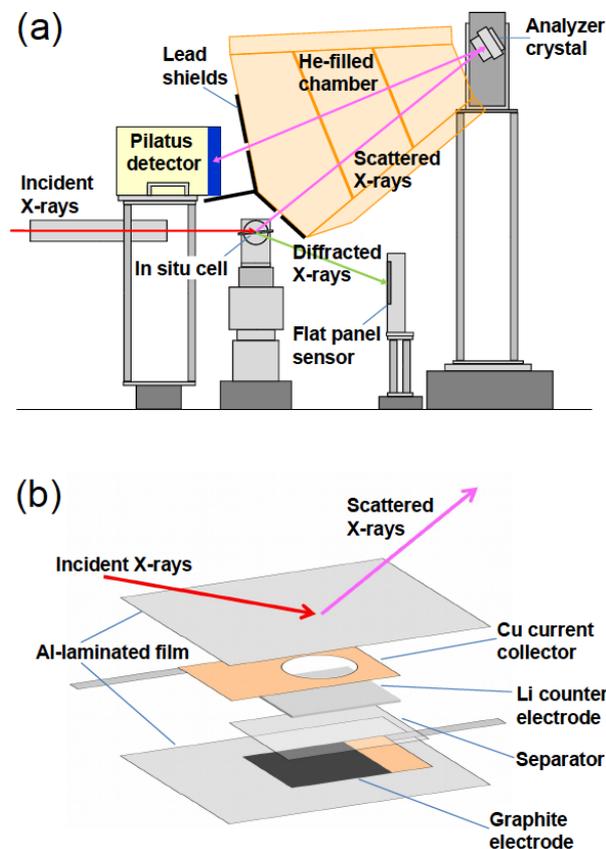


図 1 (a) その場 C K 吸収端 XRS 測定用実験セットアップの概略図、(b) その場 C K 吸収端 XRS 測定用セルの概略図。文献[19]から許可を得て転載。

ける XRS スペクトルのエネルギー分解能は約 1.6 eV であった。散乱角は 40°に設定した。これは運動量移行  $3.45 \text{ \AA}^{-1}$  に相当し、双極子近似の成立条件を満足している。本セットアップでは、X 線回折 (XRD) 測定により XRS 測定中の試料の結晶構造をモニターすることができる。XRD 測定には、検出器としてフラットパネルセンサー (C10158DK、浜松ホトニクス) を使い、入射 X 線エネルギーは 10000 eV とした。

図 1(b)にその場 C K 吸収端 XRS 測定用に開発されたセル (以下、“セル”と称する) の概略図を示す。セルは、黒鉛負極、多孔質ポリプロピレンセパレータ、リチウム金属対極、電解液により構成される。負極には人造黒鉛と結着材 PVDF (ポリフッ化ビニリデン) を 95:5 (重量%) で混合し銅の集電箔に塗布したものを、対極には X 線透過用の穴を設けた銅集電箔に金属リチウム板を貼付したものをを用いた。負極層の厚さは約 100  $\mu\text{m}$  であった。これらの部材を重ねた上で、グローブボックス内でアルミラミネートフィルムを用いて密封した。本セルでは、リチウム対極側から X 線を入射し、セル内部から発生する散乱 X 線を反射配置で計測する。本配置により、X 線の吸収能が高い銅箔を透過することなく XRS 信号を取得することができる。作製したセルは充放電装置を用いて問題なく充放電が可能であることを確認した後、2 枚のベリリウム板で挟み、わずかに加圧した状態で XRS 測定に供した。

## 3. 結果と考察

上述の通り、セルは複数の部材層の積み重ねにより構成されており、アルミラミネートフィルム、セパレータ、電解液も黒鉛負極と同様に炭素を含有している。黒鉛負極の XRS スペクトルを取得するためには、これらの部材に由来するスペクトルへの影響を可能な限り排除する必要がある。そこで、図 2(a)に示すように、集光ビームを用いた共焦点的な測定手法の適用を試みた。高次光除去ミラーの湾曲機構を用いて入射 X 線の縦方向の幅を 24  $\mu\text{m}$  (半値全幅) に集光するとともに、試料面に対する入射 X 線の角度を 5°に設定した。本セットアップにおける球面湾曲分光結晶の受け入れ角は  $0.0068^\circ$  であり、これはビーム進行方向の受け入れ幅 1.5 mm に相当する。この条件下では、

XRS 測定の実験領域は入射 X 線と分光結晶受け入れ幅が重なる領域 (図 2(a)で緑で示した領域) に制限される。この状態でセルに対する X 線の照射位置 (試料高さ) を調整すれば、目的とする黒鉛負極のみの XRS スペクトルが取得できると考えた。黒鉛負極の位置を決定するために、セルの弾性散乱強度の試料位置依存性を測定した。また、各構成部材単体 (ベリリウム板、アルミラミネートフィルム、セパレータ、黒鉛負極) の弾性散乱強度プロファイルも同様に測定した。得られたセルの試料位置依存性プロファイルと単体で取得したプロファイルと比較することにより黒鉛負極の位置を推定した。推定された位置で取得したセルの C K 吸収端 XRS スペクトルを、構成部材単体のスペクトルとともに図 2(b)に示す。横軸の Energy Loss (eV) は、入射 X 線エネルギーから分光 X 線エネルギー (9793 eV) を差し引いたものである。セルの XRS スペクトルのピーク位置および形状は、黒鉛負極単体のスペクトルと良い一致を示した。一方、セパレータやアルミラミネートフィルムのスペクトルとは一致

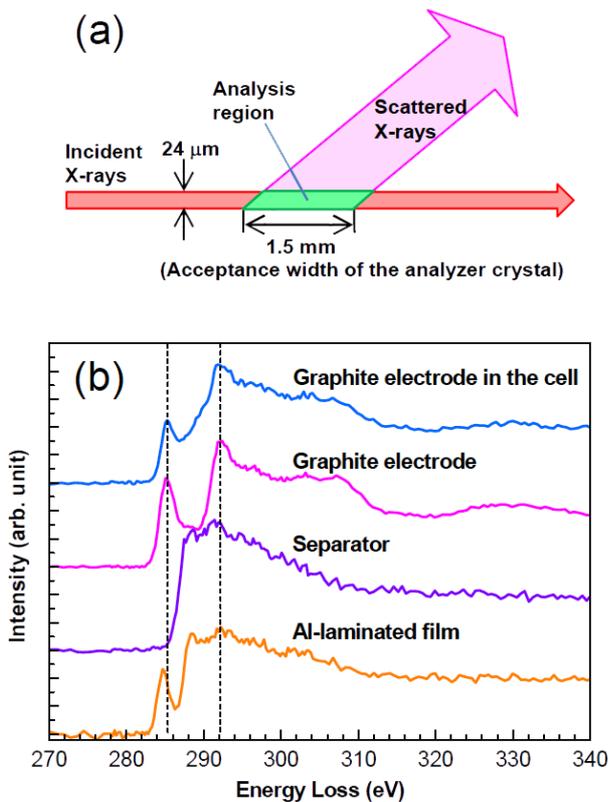


図 2 (a) XRS 測定の実験領域、(b) その場 XRS 測定用セル内の黒鉛負極およびセル構成部材単体 (黒鉛負極、セパレータ、アルミラミネートフィルム) の C K 吸収端 XRS スペクトル。文献[19]から許可を得て転載。

しなかった。これらの結果から、セルに対する X 線照射位置を調整することにより、共存する炭素含有部材の影響を排除した黒鉛負極の XRS スペクトルが取得可能であることがわかった。

本研究では、放電過程に現れる 3 種の LIG 相、すなわち  $\text{LiC}_6$ 、 $\text{LiC}_{12}$ 、黒鉛 (図 3(a)) について、次のような手順で C K 吸収端 XRS 測定を実施した。XRS 測定中に得られたセルの放電曲線を図 3(b)に示す。まず充電装置を用いてセル電位を 0.005 V まで充電した。本電位においては、全ての黒鉛が  $\text{LiC}_6$  に変化している

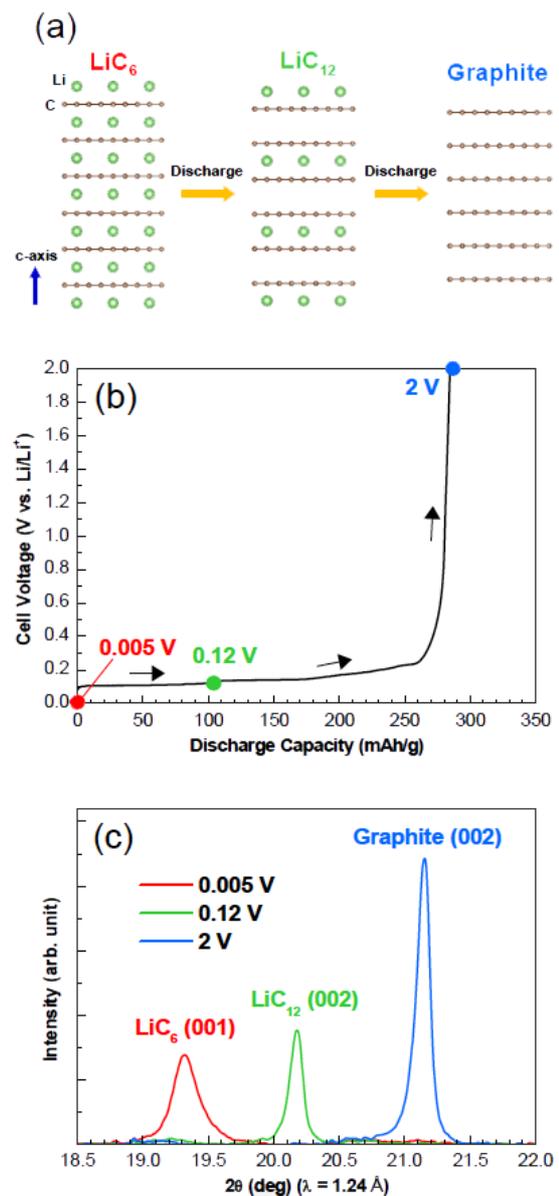


図 3 (a)  $\text{LiC}_6$ 、 $\text{LiC}_{12}$  および黒鉛の結晶構造、(b) その場 XRS 測定用セルの放電曲線、(c) XRS 測定前に取得したセルの XRD パターン。文献[19]から許可を得て転載。

と予想された<sup>[5]</sup>。セル電位を 0.005 V に維持しながら、251 分間 C 吸収端 XRS スペクトルを測定した。XRS 測定の前後に XRD 測定を行い、セル内の黒鉛電極の結晶構造をモニターした。その後、セルを放電する過程において、同様の手順による測定を電位 0.12 V および 2 V についても実施した。これらの電位においては、それぞれ  $\text{LiC}_{12}$ 、黒鉛の単相として存在していると予想された。これら 3 つのセル電位において測定した XRD パターンを図 3(c) に示す。それぞれの電位について単一の回折ピークが観測され、回折角 ( $2\theta$ ) から導出した格子定数の値は文献値<sup>[21]</sup>と良い一致を示した。本結果より、セル電位 0.005 V、0.12 V および 2 V において、黒鉛負極はそれぞれ  $\text{LiC}_6$ 、 $\text{LiC}_{12}$  および黒鉛の単相として存在していることが確認された。

図 4 に、セル電位 0.005 V、0.12 V および 2 V で測定したセル内黒鉛電極の C K 吸収端 XRS スペクトルを示す。285.5 eV 付近のピークは C 1s 軌道から  $\pi^*$  軌道への遷移に相当し、290 eV 付近から立ち上がるブロードな構造は C 1s 軌道から  $\sigma^*$  軌道への遷移に相当する<sup>[22]</sup>。セルの放電、すなわちリチウムイオンの脱離に伴って、スペクトルに以下の 2 つの系統的な変化が認められた。黒鉛負極中のリチウム含有量が減少するにつれて、 $1s \rightarrow \pi^*$  遷移ピークの強度が増大するとともに、 $1s \rightarrow \sigma^*$  遷移の立ち上がり位置が高エネルギー側へシフトした。複数のグループが、XRS<sup>[17,18,23]</sup>、軟 X 線 XAS<sup>[7]</sup>、EELS<sup>[8]</sup>、X 線発光分光<sup>[24]</sup>を用いて、 $\text{LiC}_6$  の

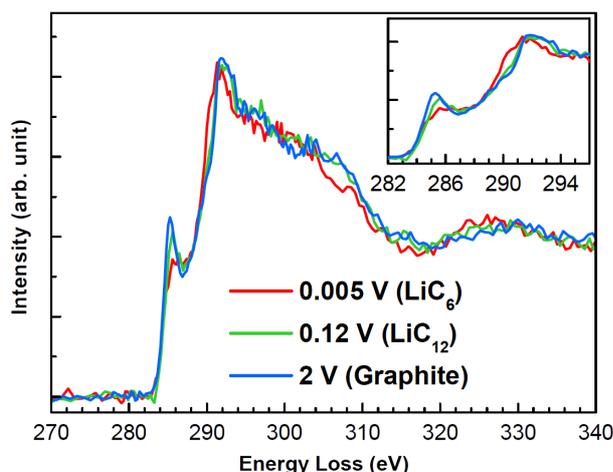


図 4 セル電位 0.005 V、0.12 V および 2 V で測定したセル内黒鉛電極の C K 吸収端 XRS スペクトル、(右上) 吸収端近傍領域 (282~296 eV) の拡大図。文献[19]から許可を得て転載。

$\pi^*$  ピーク強度が黒鉛と比べて低下することを実験的に明らかにしている。また、XRS<sup>[18]</sup> および EELS<sup>[25]</sup> の密度汎関数理論計算によっても、 $\text{LiC}_6$  の  $\pi^*$  ピーク強度の低下が予測されている。Titantah ら<sup>[25]</sup> は、この低下の主な原因は、 $\text{LiC}_6$  中の炭素原子の周りに Li 2s 伝導電子が集まることによるクーロンポテンシャルの遮蔽効果であると提唱している。今回観測された  $\pi^*$  ピーク強度の変化は、これらの実験的・理論的研究の結果と良く一致した。 $\text{LiC}_{12}$  の  $\pi^*$  ピーク強度は  $\text{LiC}_6$  と黒鉛の中間に位置した。この傾向は、文献[18]で報告された XRS 測定の結果と合致するものであった。 $1s \rightarrow \sigma^*$  遷移の立ち上がり位置のシフトについても、複数の先行研究<sup>[7,17,18,25]</sup> の結果と一致した。このシフトも、クーロンポテンシャルの遮蔽効果に起因すると考えられている<sup>[25]</sup>。以上のように、リチウム含有量の変化に伴う XRS スペクトルの系統的な変化は、先行研究の結果と良く一致した。このことから、観測されたスペクトル変化が電池放電に伴う黒鉛負極の電子状態変化を反映したものであると結論付けた。

#### 4. まとめと展望

リチウムイオン電池黒鉛負極のその場 C K 吸収端 XRS 測定用のセルおよび実験セットアップを開発・確立した。本セットアップでは、共焦点的な手法により、共存する炭素含有部材の影響を排除して黒鉛負極層のみの XRS スペクトルを取得可能である。また、XRS 測定中の黒鉛負極の結晶構造変化を同時 XRD 測定によりモニターできる。放電過程に現れる 3 種の LiG 相 ( $\text{LiC}_6$ 、 $\text{LiC}_{12}$ 、黒鉛) について、その場 C K 吸収端 XRS 測定を実施した結果、リチウム含有量の変化に伴う系統的なスペクトル変化が観測された。この変化は先行研究の結果と合致するものであり、黒鉛負極の電子状態変化に起因していることがわかった。これは、開発したその場 XRS 測定手法が、電池動作中の黒鉛負極の電子状態評価に有用であることを意味している。本手法を様々な動作条件下のリチウムイオン電池に適用することにより、電池の性能向上に繋がる重要な知見が得られると期待される。また本手法は、XRD、硬 X 線 XAS、蛍光 X 線分析、X 線ラジオグラフィなど、他の硬 X 線分析手法と容易に組み合わせることが可能である。例えば、我々は最近、

Li[Li<sub>0.15</sub>Mn<sub>1.85</sub>]O<sub>4</sub> 正極材料の反応機構を解明すべく、その場 O K 吸収端 XRS 測定とその場 Mn K 吸収端 XAS 測定を相補的に活用した<sup>[26]</sup>。今後、その場 XRS と他の硬 X 線手法を組み合わせた解析により、リチウムイオン電池の諸現象に関する理解が大幅に深まると確信している。

#### 謝辞

本研究は、課題番号 2016A7008、2016B7008、2017A7008、2017B7008 のもとで実施された。X 線ラマン散乱分光法の導入に際し、日本女子大学 林久史教授から数多くのご指導、ご助言を賜った。この場をお借りして深く感謝申し上げる。

#### 参考文献

- [1] J. M. Tarascon and M. Armand: *Nature* **414** (2001) 359-367.  
 [2] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee and G. Yushin: *Mater. Today* **18** (2015) 252-264.  
 [3] M. Obrovac and V. Chevrier: *Chem. Rev.* **114** (2014) 11444-11502.  
 [4] J. Dahn: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 9170.  
 [5] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai: *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2490.  
 [6] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less and A. M. Sastry: *J. Power Sources* **195** (2010) 7904-7929.  
 [7] L. Zhang, X. Li, A. Augustsson, C. Lee, J.-E. Rubensson *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 104106.  
 [8] A. Hightower, C. Ahn, B. Fultz and P. Rez: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 238-240.  
 [9] P. Harks, F. Mulder and P. Notten: *J. Power Sources* **288** (2015) 92-105.  
 [10] X. Liu, W. Yang and Z. Liu: *Adv. Mater.* **26** (2014) 7710-7729.  
 [11] T. Nonaka, C. Okuda, Y. Seno, H. Nakano, K. Koumoto *et al.*: *J. Power Sources* **162** (2006) 1329-1335.  
 [12] Y. Makimura, T. Sasaki, H. Oka, C. Okuda, T. Nonaka *et al.*: *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) A1450.  
 [13] H. Hayashi, Y. Udagawa, J.-M. Gillet, W. Caliebe and C.-C. Kao: *Chemical Applications of Synchrotron Radiation* (World Scientific, Singapore, 2002) 850-908.  
 [14] U. Bergmann, P. Glatzel and S. P. Cramer: *Microchem. J.* **71** (2002) 221-230.

- [15] C. J. Sahle, A. Mirone, J. Niskanen, J. Inkinen, M. Krisch *et al.*: *J. Synchrotron Radiat.* **22** (2015) 400-409.  
 [16] A. Braun, D. Nordlund, S.-W. Song, T.-W. Huang, D. Sokaras *et al.*: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **200** (2015) 257-263.  
 [17] M. Balasubramanian, C. Johnson, J. Cross, G. Seidler, T. Fister *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 031904.  
 [18] G. Stutz, M. Otero, S. Ceppi, C. Robledo, G. Luque *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 253901.  
 [19] T. Nonaka, H. Kawaura, Y. Makimura, Y. F. Nishimura and K. Dohmae: *J. Power Sources* **419** (2019) 203-207.  
 [20] T. Nonaka, K. Dohmae, Y. Hayashi, T. Araki, S. Yamaguchi *et al.*: *AIP Conf. Proc.* **1741** (2016) 030043.  
 [21] X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S. E. Nagler *et al.*: *Sci. Rep.* **2** (2012) 747.  
 [22] P. Batson: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2608.  
 [23] W. Schülke, A. Berthold, A. Kaprolat and H.-J. Güntherodt: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2217-2220.  
 [24] A. Mansour, S. Schnatterly and J. Ritsko: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 614.  
 [25] J. Titantah, D. Lamoen, M. Schowalter and A. Rosenauer: *Carbon* **47** (2009) 2501-2510.  
 [26] K. Mukai, T. Nonaka, T. Uyama and Y. F. Nishimura: *Chem. Commun.* **56** (2020) 1701-1704.

#### 野中 敬正 NONAKA Takamasa

(株) 豊田中央研究所 分析部 量子ビーム解析研究室  
 〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1  
 TEL : 0561-71-7229  
 e-mail : nonaka@mosk.tytlabs.co.jp

#### 川浦 宏之 KAWAURA Hiroyuki

(株) 豊田中央研究所 環境・エネルギー1部  
 電池材料・プロセス研究室  
 〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1  
 TEL : 0561-71-7564  
 e-mail : kawaura@mosk.tytlabs.co.jp

#### 牧村 嘉也 MAKIMURA Yoshinari

(株) 豊田中央研究所 環境・エネルギー1部  
 電池材料・プロセス研究室  
 〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1  
 TEL : 0561-71-7561  
 e-mail : ymakimura@mosk.tytlabs.co.jp

西村 友作 NISHIMURA Yusaku

(株) 豊田中央研究所 機械 1 部 パワトレシステム研究室  
〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1  
TEL : 0561-63-4300  
e-mail : yusaku-nishimura@mosk.tytlabs.co.jp

堂前 和彦 DOHMAE Kazuhiko

(株) 豊田中央研究所 分析部 量子ビーム解析研究室  
〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1  
(現所属)  
(公財) 高輝度光科学研究センター  
放射光利用研究基盤センター 産業利用推進室  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1  
TEL : 0791-58-0978  
e-mail : kdohmae@spring8.or.jp