

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17873

研究課題名(和文) Li濃度オペランド定量分析法の開発に向けた電池電極反応機構の解明

研究課題名(英文) Electrode reaction mechanism in lithium-ion batteries toward operando lithium concentration quantitation analysis

研究代表者

鈴木 宏輔 (SUZUKI, Kosuke)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：90580506

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、リチウムイオン電池正極材料LiFeP04にコンプトン散乱法を適用し、本物質の酸化還元軌道はFe 3d軌道であること、ならびにリチウムイオンの挿入・脱離でFe-O八面体構造が歪み電位シフトが起こることを明らかにするとともに、LiFeP04のFe元素をCo元素またはNi元素で置き換えることで、歪みが低減され高電位正極材料となり得ることを示した。その他にも、コイン型リチウムイオン実電池にコンプトン散乱法を適用し、充放電に寄与するリチウム組成変化を正極と負極同時に非破壊で明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, Compton scattering experiment was applied to the LiFeP04 positive electrode material for lithium ion battery. By combining experiment with first-principle calculation, it was cleared that the redox orbitals of this material were Fe 3d orbitals and the distortion of Fe-O octahedron structure on lithiation and delithiation process induced potential shift of the batteries. We proposed that the degree of the distortion was reduced by replacing Fe atom with Co or Ni atoms. It was shown that this replacement brings us a high-potential positive electrode material.

Next, the lithium reaction distribution was measured in operando condition by applying Compton scattering technique to coin type commercial lithium-ion battery. The change of lithium composition on positive and negative electrodes was simultaneously obtained from the obtained lithium reaction distribution.

研究分野：分析化学

キーワード：リチウムイオン電池 オペランド分析 正極 電極反応 コンプトン散乱

1. 研究開始当初の背景

現在、電子機器の電源や、電気自動車用のバッテリーのみならず、再生可能エネルギー拡充のための電力貯蔵用大型蓄電池としてもリチウムイオン電池は利用されている。今後のリチウムイオン電池には、更なる高容量化や高安全性が求められているが、問題点として、繰返し利用した際の電極内の反応分布の不均一性や、それに伴うサイクル劣化がある。これらは主に電極において生じる問題であり、この問題を解決するためには、電極で起こる電気化学反応をその反応下 (operando) で観察し、かつ、反応メカニズムを電子レベルで理解することが重要である。

これまで、24759965 課題にて、正極材料  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  の酸化還元軌道には、酸素  $2p$  軌道が重要な役割を果たすこと、ならびに、コンプトンプロファイルのラインシェイプの変化に敏感なパラメータを導入することで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  のリチウム濃度に対する検量線が得られ、リチウムの非破壊定量分析の可能性を示してきた。そこで、本研究では、これらを踏まえ、本手法の適用範囲の拡大を目指した。

2. 研究の目的

本申請課題では、リチウムイオン実電池の反応下で電池内部を非破壊観察手法の開発、および、それに寄与する正極反応メカニズムの解明に向け、以下の3点を行なった。

- (1) コンプトン散乱法による正極材料  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  の Li 挿入に寄与する電子軌道の解明。
- (2) コンプトンプロファイルのラインシェイプ解析法を用いた、コイン型リチウムイオン実電池の正極と負極の Li 濃度変化の観測
- (3) 磁気コンプトン散乱法による  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  正極材料の磁気特性の解明

3. 研究の方法

- (1) 試料は、Li 組成を化学的に変えた  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 0, 1$ ) の粉末を用いた。115keV の入射 X 線を真空チャンバー内に置かれた試料に照射し、 $165^\circ$  方向にコンプトン散乱された散乱 X 線強度を二次元検出器で測定した。実験より得られたコンプトンプロファイルを第一原理計算プログラム VASP によって計算された理論コンプトンプロファイルと比較することで、Li 挿入に伴う酸化還元軌道と電子構造の変化について議論した。
- (2) 試料は、Panasonic 製の VL2020 コイン型リチウムイオン二次電池を用いた。115keV の入射 X 線を試料に照射し、試料から  $90^\circ$  方向に散乱される X 線のエネルギースペクトルを 9 素子の Ge 半導体検出器で計測した。試料前スリット (サイズは縦 25  $\mu\text{m}$ 、横 500  $\mu\text{m}$ ) を配置し、また試料と検出器との間にコリメータースリット (サイズは  $\phi 500 \mu\text{m}$ ) を配置す

ることで測定領域を制限し、入射 X 線に対し試料を上下方向に走査しながら測定を行なった。コイン電池は、充放電装置に接続され、2.5 時間毎に放電-充電-放電を繰り返した。データの解析は、我々が以前開発したコンプトン散乱 X 線エネルギースペクトルのラインシェイプ解析法 (S パラメータ解析法) を用いた。

- (3) 試料は、Li 組成を化学的に変えた  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.7, 1.079, 1.233$ ) 粉末を用いた。入射 X 線に 185keV の円偏光 X 線を使用し、散乱角を  $176^\circ$  とした。試料には、2.5 T の磁場を 20 秒ごとに磁場の極性を反転させながら印加し、それぞれの極性での散乱 X 線強度を 10 素子の Ge 半導体検出器で測定した。測定での試料温度は、15K とした。得られた散乱 X 線強度の差から磁気コンプトンプロファイル、および、Mn 原子あたりのスピン磁気モーメントを算出し、VASP による理論計算の結果と比較するとともに、超電導量子干渉計 (SQUID) を用いて測定した Mn 原子あたりの磁気モーメントの結果との比較を行なった。

なお、放射光実験はいずれも SPring-8 の BL08W にて行なった。

4. 研究成果

- (1)  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  の Li 挿入に寄与する電子軌道の解明

図 1 にコンプトン散乱実験より得られた Li 組成  $x = 1$  と  $x = 0$  の差分コンプトンプロファイルと第一原理計算から得られた理論コンプトンプロファイルを示す。

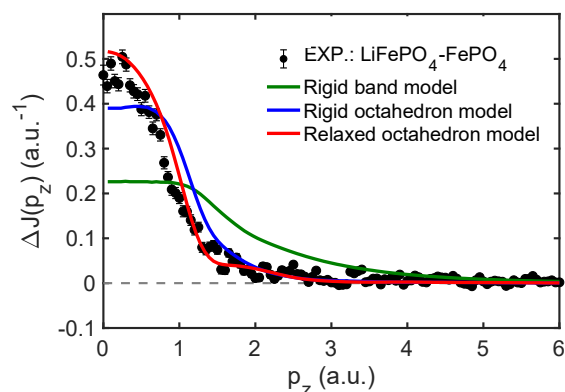


図 1. コンプトン散乱実験から得られた  $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{FePO}_4$  との差分コンプトンプロファイルと理論計算から得られたコンプトンプロファイルの比較。理論計算結果において、緑色実線は Rigid band モデル、青色実線は Rigid octahedron モデル、赤色実線は Relaxed octahedron モデルを表す。

理論計算では、実験結果を再現するために、三つのモデルを仮定した。一つ目は、Rigid band モデルであり、これはリチウムイオンの挿入・脱離で構造、および、電子状態が変化し

ないことを仮定したモデルである。二つ目は、Rigid Octahedron モデルであり、これはリチウムイオンの挿入・脱離で Fe 原子と O 原子とで作る八面体構造が  $\text{FePO}_4$ 、ならびに、 $\text{LiFePO}_4$  で変化しないことを仮定している。三つ目は、Relaxed Octahedron モデルであり、これはリチウムイオンの挿入・脱離で  $\text{FePO}_4$  の Fe-O 八面体構造が歪むことを仮定したモデルである。図 1 より、実験結果は、Relaxed octahedron モデルで再現可能であり、リチウムイオンの挿入・脱離で格子の膨張・収縮が起こることがわかった。

次に、Relaxed octahedron モデルにより計算された理論コンプトンプロファイルを用いて、ビリアル定理より運動エネルギー( $\Delta K$ )を求めた。その値は、 $\Delta K_{\text{theo}} = 1.04$  a.u. であり、実験結果から得られた  $\Delta K_{\text{exp}} = 1.09$  a.u. と概ね一致することを確認した。図 2 (a) に  $\Delta K$  と (DFT)+U 理論計算から得られるハーバード

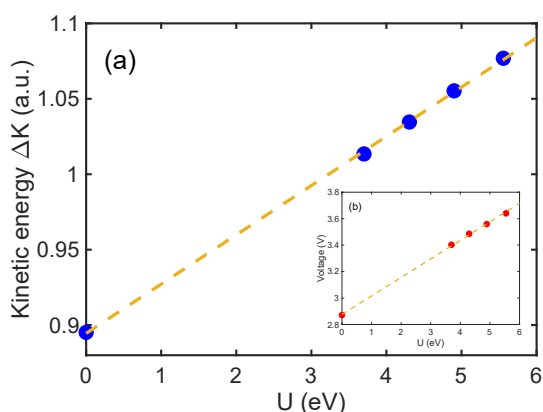


図 2. (a)コンプトンプロファイルから得られる運動エネルギー( $\Delta K$ )とハーバードパラメータ  $U$  との関係。両者の間には、線形関係が成り立つ。(b)  $\text{LiFePO}_4$  の電圧と  $U$  との関係。(a)と(b)よりコンプトンプロファイルを測定することで、材料の電圧値を予測することができる。

パラメータ  $U$  との関係を示す。図 2(a)より、運動エネルギーとハーバードパラメータとの間に線形関係が成り立つことがわかった。さらに、図 2(b)に全エネルギーから計算される  $\text{LiFePO}_4$  の電位と  $U$  との関係を示す。図 2(b)から、本研究で用いた Relaxed octahedron モデルによって得られた  $U$  は、 $U = 4.3$  eV であり、その時の電位  $V$  は、 $V = 3.48$  V であった。この電圧値は、 $\text{LiFePO}_4$  の電位に関する文献値 (3.5V) と一致することから、コンプトンプロファイル測定から、材料の電圧値が予測できることを見出した。さらに、リチウム挿入・脱離に伴う Fe-O 八面体構造の歪みにより、正極材料の電位シフトが引き起こされることを明らかにし、Fe 原子を Co 原子、または、Ni 原子で置換することにより、八面体構造の歪みが低減され、高電位正極材料につながることを提案した。

## (2) コイン型リチウムイオン実電池における正極と負極の Li 濃度変化の観測

図 3 に電池全体における  $S$  パラメータ分布図を示す。

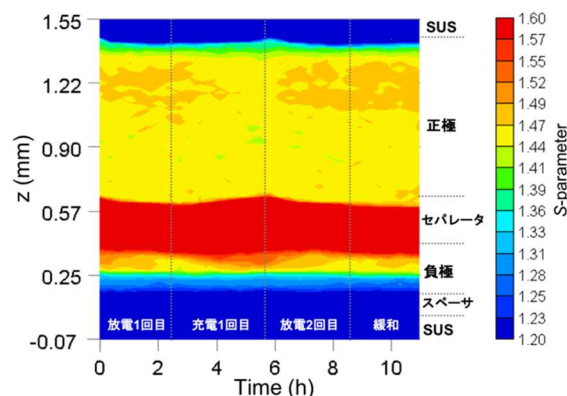


図 3. コイン型リチウムイオン電池から得られた  $S$  パラメータ分布図。測定は、2.5 時間毎に放電と充電を切り替えながら、電池の各場所のコンプトン散乱エネルギースペクトルを測定した。

$S$  パラメータ分布図から、充放電に伴い、セパレータ位置 (図 3 の赤い領域) が上下に移動することを観測した。これは、充放電において、正極-負極間をリチウムイオンが移動することで、電極材料の体積膨張・収縮が生じることを表している。

次に、図 4 に正極、および、負極内のリチウム反応の変化を示す。

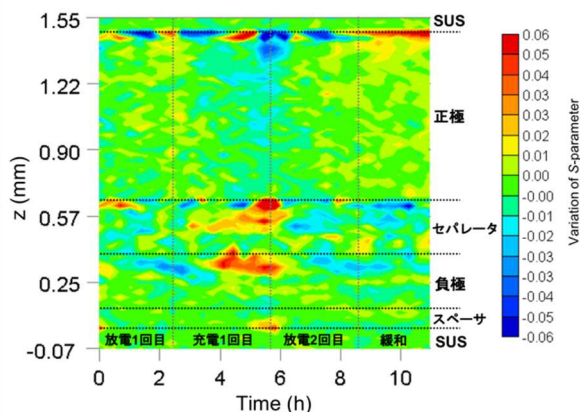


図 4. 充放電に伴う  $S$  パラメータ分布図の変化。

図 4 より、正極では、電極内全体に渡って比較的均一な反応が起こっている一方で、負極では、負極表面で反応が起こっていることがわかった。その他にも、数回充放電を繰り返した劣化した電池において、充電時にセパレータ内で  $S$  パラメータの値の大きい部分が存在しており、セパレータ内にリチウムイオンが残存していることを示唆する結果が得られた。 $S$  パラメータ分布から、充放電に寄与するリチウムを定量するために、それぞれの時間における正極と負極の  $S$  パラメータを平均し、

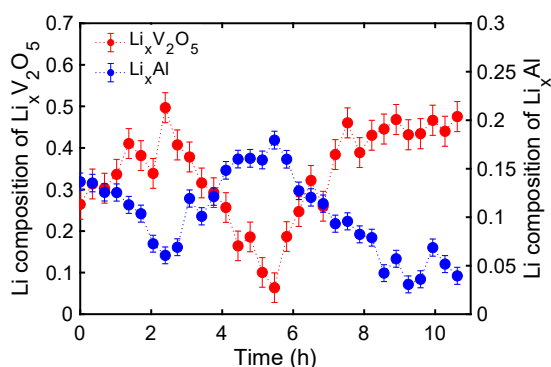


図 5. S パラメータ解析から求めた充放電における正極と負極のリチウム量の変化。図の赤丸は、正極  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  を表し、青丸は、負極  $\text{Li}_x\text{Al}$  を表す。

リチウム量と S パラメータの検量線から、正極と負極のリチウム量の変化を算出した結果を図 5 に示す。

図 5 から、正極と負極で充放電に応じた変化を示すことがわかった。S パラメータ解析から得られた完全放電時の正極のリチウム量は、 $0.47 \pm 0.012$  であり、満充電時の負極のリチウム量は、 $0.170 \pm 0.006$  であった。これは、ICP 分析から得られたリチウム量（完全放電時の正極で 0.426、満充電時の負極で 0.178）と同等であることを確認した。

### (3) 磁気コンプトン散乱法による $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の磁気特性の解明

磁気コンプトン散乱実験より、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.7, 1.079, 1.233$ ) の磁気コンプトンプロファイル測定し、Mn 原子あたりの磁気モーメントを算出した。その結果、リチウム量  $x < 1$  の範囲内で、 $x = 0.7$  の時、スピン磁気モーメントが増大することを見出した。これは、SQUID による全磁化測定、および、第一原理計算の結果とも符合する。第一原理計算との比較により、 $x = 0.7$  において、一部の Mn4+ においてスピン転移が起り、フェリ磁性状態が実現することがわかった。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

1. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai and H. Sakurai, Non-destructive measurement of in-operando lithium concentration in batteries via x-ray Compton scattering, *J. Appl. Phys.*, **119**, 025103 (2016). 査読有 (DOI: 10.1063/1.4939304)
2. B. Barbiellini, K. Suzuki, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, R. Yamamoto, Y.

Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai and H. Sakurai, Identifying a descriptor for d-orbital delocalization in cathode of Li batteries based on x-ray Compton scattering, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 73102 (2016). 査読有 (DOI: 10.1063/1.4961055)

3. K. Suzuki, A. Suzuki, T. Ishikawa, M. Itou, H. Yamashige, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Y. Sakurai and H. Sakurai, In operando quantitation of Li concentration for a commercial Li-ion rechargeable battery using high-energy X-ray Compton scattering, *J. Synchrotron Rad.*, **24**, 1006-1011 (2017). 査読有 (DOI: 10.1107/S1600577517010098)
4. H. Hafiz, K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, V. Callewaert, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, R. Yamada, Y. Uchimoto, Y. Sakurai, H. Sakurai and A. Bansil, Visualization redox orbitals and their potentials in advanced lithium-ion battery materials using high-resolution x-ray Compton scattering, *Sci. Adv.*, **3**, e1700971 (2017). 査読有 (DOI: 10.1126/sciadv.1700971)
5. 鈴木 宏輔、櫻井 浩、リチウムイオン実電池内部のリチウムイオン分布を X 線コンプトン散乱法により透視、*Isotope News*, **750**, 26-30 (2017).

〔学会発表〕 (計 18 件)

1. 鈴木 宏輔, B. Barbiellini, 折笠 有基, 櫻井 浩, 伊藤 真義, 内本 喜晴, A. Bansil, 櫻井 吉晴, コンプトンプロファイルを用いたリチウムイオン二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の酸化還元軌道, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学 (大阪), 2015 年 9 月 25 日.
2. 鈴木 宏輔, B. Barbiellini, 折笠 有基, 櫻井 浩, 伊藤 真義, 内本 喜晴, A. Bansil, 櫻井 吉晴, コンプトンプロファイル解析による  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  正極材料のレドックス軌道の解明, 第 29 回日本放射光学会年会・合同シンポジウム, 東京大学柏の葉キャンパス (千葉), 2016 年 1 月 9-11 日.
3. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, T. Ishikawa, A. Suzuki, R. Yamada, H. Sakurai, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, H. Yamashige, Y. Uchimoto, A. Bansil and Y. Sakurai, Electrode and Electrochemical Reactions Observed by Compton Scattering Spectroscopy,

- Energy Materials Nanotechnology on Batteries*, Florida (USA), 2016年2月21-25日.
4. K. Suzuki, Redox orbital and electronic structure in energy materials by Compton scattering spectroscopy, *International Conference on Applied Crystallography*, Huston (USA), 2016年10月17-19日.
  5. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, R. Yamada, S. Tajima, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai and H. Sakurai, Redox orbital and complex electronic mechanism in Li battery materials measured by X-ray Compton scattering, *International Conference on Small Science*, Prague (Czech Republic), 2016年6月25-29日.
  6. 鈴木 宏輔, 石川 泰己, 山田 涼太, 鈴木 操士, B. Barbiellini, 折笠 有基, 伊藤 真義, 内本 喜晴, A. Bansil, 櫻井 吉晴, 櫻井 浩, コンプトンプロファイルのラインシェイプ解析法によるリチウム濃度分布のオペランド測定, 日本物理学会 2016年 秋季大会, 金沢大学 (金沢), 2016年9月13-16日.
  7. 鈴木 宏輔, 石川 泰己, 鈴木 操士, 山田 涼太, 伊藤 真義, 山重 寿夫, 折笠 有基, 内本 喜晴, 辻 成希, 櫻井 吉晴, 櫻井 浩, コンプトンプロファイルを用いたコイン型リチウムイオン電池におけるLi濃度分布のオペランド測定, 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 神戸芸術センター (神戸), 2017年1月7-9日.
  8. 山田 涼太, 鈴木 操士, 鈴木 宏輔, 櫻井 浩, 石川 泰己, 伊藤 真義, 櫻井 吉晴, 折笠 有基, 内本 喜晴, B. Barbiellini, H. Hafiz, A. Bansil, Li電池正極材料としてのLiFePO<sub>4</sub>の電子構造解析, 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 神戸芸術センター (神戸), 2017年1月7-9日.
  9. 鈴木 操士, 山田 涼太, 石川 泰己, 鈴木 宏輔, 櫻井 浩, 伊藤 真義, 櫻井 吉晴, 折笠 有基, 内本 喜晴, 正極と負極のLiイオン濃度のオペランド解析, 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 神戸芸術センター (神戸), 2017年1月7-9日.
  10. H. Hafiz, K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, V. Callewaert, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, R. Yamada, Y. J. Wang, R. S. Marieriez, Y. Uchimoto, Y. Sakurai, H. Sakurai and A. Bansil, Visualizing redox orbitals and their potentials in olivine materials for advanced lithium-ion batteries, *APS March Meeting*, New Orleans (USA), 2017年3月13-17日.
  11. B. Barbiellini, K. Suzuki, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, R. Yamada, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai and H. Sakurai, Identifying a descriptor for d-orbital delocalization in cathode of Li batteries based on x-ray Compton scattering, *APS March Meeting*, New Orleans (USA), 2017年3月13-17日.
  12. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, H. Hafiz, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. sakurai, H. Sakurai, Electronic Structure of Oxide Electrode Materials studied by Compton Profiles, *24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography*, Hyderabad (India), 2017年8月21-28日.
  13. K. Suzuki, B. barbiellini, H. Hafiz, R. Yamada, Y. Orikasa, V. Callewaert, S. Kaprzyk, M. Itou, Y. J. wang, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai and H. Sakurai, Strongly Correlated Electronic Structure in Battery Materials Studied by Compton Scattering Spectroscopy, *7<sup>th</sup> Annual World Congress of Nano Science & Technology 2017*, Fukuoka (Japan), 2017年10月24-27日.
  14. 鈴木 宏輔, コンプトン散乱法による実用リチウムイオン二次電池の非破壊反応分布イメージング, 日本顕微鏡学会 様々なイメージング技術研究部会 第5回研究会, 天の丸旅館 (愛知), 2017年11月18日.
  15. 鈴木 宏輔, H. Hafiz, B. Barbiellini, 折笠 有基, V. Callewaert, S. Kaprzyk, 伊藤 真義, 山本 健太郎, 山田 涼太, 内本 喜晴, 櫻井 吉晴, 櫻井 浩, A. Bansil, コンプトン散乱法によるLiFePO<sub>4</sub>の酸化還元軌道の可視化と電位シフトメカニズムの解明, 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, つくば国際センター (茨城), 2018年1月8-10日.

16. 金井 峻, 鈴木 宏輔, 折笠 有基, 内本 喜晴, 辻 成希, 櫻井 吉晴, 櫻井 浩, コンプトンプロファイルを用いたコイン型リチウムイオン二次電池におけるLi濃度分布の放電レート依存性, 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, つくば国際センター (茨城), 2018年1月8-10日.

17. H. Hafiz, K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, V. Callewaert, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, R. Yamada, Y. Uchimoto, Y. Sakurai, H. Sakurai and A. Bansil, Magnetic Compton scattering study of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  at Verwey transition, *APS March Meeting*, Los Angeles (USA), 2018年3月5-9日.

18. B. Barbiellini, H. Hafiz, K. Suzuki, Y. Orikasa, V. Callewaert, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, R. Yamada, Y. Uchimoto, Y. Sakurai, H. Sakurai and A. Bansil, X-rays Compton scattering advanced characterization of olivine lithium battery materials, *APS March Meeting*, Los Angeles (USA), 2018年3月5-9日.

〔図書〕(計 1 件)

鈴木宏輔, 櫻井浩, 「リチウムイオン二次電池の長期信頼性と性能の確保」第3節 高輝度・高エネルギーX線を用いたコンプトン散乱法による放電過程における電極内のリチウム濃度変化の直接観測, サイエンス&テクノロジー株式会社, 2016年.

〔その他〕

プレスリリース

2017年8月「正・負極内のリチウム組成変化を電池の動作下で同時に測定することに成功」(<http://www.gunma-u.ac.jp/information/11484>)

2017年8月「高エネルギーX線散乱を用いた新たなリチウムイオン電池評価法の確立」(<http://www.st.gunma-u.ac.jp/20170831-pressrelease/>)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

鈴木 宏輔 (SUZUKI Kosuke)  
群馬大学・大学院理工学府・助教  
研究者番号: 90580506

##### (4) 研究協力者

櫻井 浩 (SAKURAI Hiroshi)  
群馬大学・大学院理工学府・教授  
研究者番号: 80251122  
櫻井 吉晴 (SAKURAI Yoshiharu)

高輝度光科学研究センター・首席研究員

研究者番号: 90205815

折笠 有基 (ORIKASA Yuki)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号: 20589733

内本 喜晴 (UCHIMOTO Yoshiharu)

京都大学・人間・環境学研究科・教授

研究者番号: 50193909