

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01325

研究課題名(和文)アモルファス系電池用材料の局所原子配列と充放電機構

研究課題名(英文)Local atomic structures of amorphous electrode materials and charge-discharge mechanism

研究代表者

平田 秋彦(Hirata, Akihiko)

早稲田大学・理工学術院・教授(任期付)

研究者番号：90350488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来手掛けてきたオンゲストロームビーム電子回折実験に関連した新たな解析技術の開発を行い、リチウムイオン電池のアモルファス負極材の解析にこれらの技術も応用することで、これまでに得られなかったアモルファス電池材の局所構造の情報を得られるようになった。さらに、実際に充放電を行ったアモルファス材についても解析を行い、充放電過程における局所構造の情報を得られるようになった。今後、リチウムイオン電池の充放電機構解明のため、さらに微視的な詳細を得る予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年リチウムイオン電池等の2次電池は電気自動車への利用を念頭にさらなる大容量化が望まれてきているが、特に負極材の大容量化が必要となってきた。その候補としてシリコン系アモルファス物質等が挙げられるが、アモルファス物質の構造は周期性がなく大変複雑である。我々の研究では、このようなアモルファス物質の局所構造解析手法を開発し、アモルファス負極材に適用するだけでなく、実際にリチウムを充放電した材料の解析にも応用し、これまで得られなかった構造情報を得ることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：In this work, we developed some novel analytical techniques for amorphous materials based on our previous techniques and applied them to the structure analyses on amorphous electrodes of Li-ion batteries. As a result, it has become possible to obtain significant structural information which have not been obtained yet. Moreover, local structural information during charge-discharge process was also obtained by analyzing amorphous materials after the charge-discharge treatments. We will further obtain more information about the microscopic structures to understand the charge-discharge mechanism of Li-ion batteries.

研究分野：材料科学

キーワード：電子回折 電池用負極材料 アモルファス リバースモンテカルロ

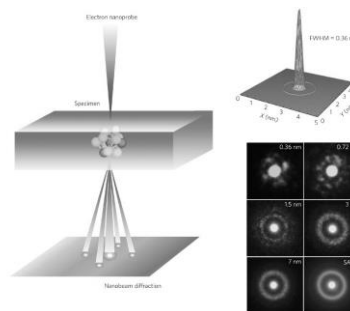
## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年リチウムイオン電池等の2次電池は電気自動車への利用を念頭にさらなる大容量化が望まれてきている。これまで正極材料については多くの高容量材料が開発されてきたが、負極材料については依然として容量の低いグラファイト系材料が使用されている。近年、グラファイト系に替わる高容量な負極材料としてSi系やSn系物質が注目されているが、充放電に伴う体積変化が大きいことが課題となっている。そこで、Siをナノスケール化できるSiOなどが注目されているが、このような物質は周期性を持たないアモルファス物質であり、初期物質の構造および充放電による構造変化の理解は極めて困難な状況である。また、結晶のSiを利用した場合においてもLiイオンが入ることによりアモルファス化が誘起されることも良く知られている。これらのことから電池用アモルファス物質の局所構造解析手段の開発が望まれている。

これまでアモルファス構造の解析には数多くの試みがなされてきている。もっともよく用いられる手法の一つはX線や中性子線回折法であり、物質全体から測定した回折強度を解析して平均的な配位数や原子間距離を求めることができる。この手法はアモルファスの局所構造の平均的な特徴を正確に捉えるのに威力を発揮するが、電極材料に関するアモルファス構造は不均一で揺らぎがあることが多いため、アモルファス構造の全貌を捉えることは必ずしも容易ではない。例えば、全く異なる構造モデルが同様な回折強度プロファイルを示すこともしばしばある。このことから、空間的に分離された局所構造情報を得ることができる計測手法が特に不均一なアモルファス物質の構造解析には必要であった。

我々はこれまで、アモルファスの局所構造情報を得るための手法として、走査型透過電子顕微鏡を用いたオングストロームビーム電子回折法を開発してきた(Hirata *et al.*, *Nature Mater.* 10, 28 (2011), *Science* 341, 376 (2013), *Nat. Commun.* 7, 11591 (2016))。具体的には、サブナノメートルのビーム径の極微細電子線を試料上で走査することにより、大量の電子回折パターンを各局所構造から撮影し、得られたパターンの解析を行う。電子回折の場合、試料全体から撮影したパターンにはぼやけたハローリングが観察されるのみだが、ビーム径をサブナノスケールまで小さくするとパターンには明瞭なスポットが観察されるようになり、我々はこのスポットがアモルファス特有の局所構造に起因するものであることを明らかにした。本手法により困難だったアモルファス局所構造の直接観察が可能となってきた。



オングストロームビーム電子回折法

### 2. 研究の目的

上述の通り、結晶のような周期構造を持たない種々のアモルファス物質が次世代の2次電池等エネルギー用材料として近年注目されてきている。しかし、その構造の複雑さから基礎科学の構築が結晶に比べて遅れている。本研究では、我々がこれまで開発してきたオングストローム電子回折実験と計算機手法をさらに発展させることにより、エネルギー材料に適した機能性アモルファス物質の原子～ナノレベルでの複雑構造の詳細を調べ、さらには充放電に伴う構造変化を調べることで電池の充放電機構を微視的な観点から明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究ではリチウムイオン電池の負極に用いるアモルファス物質の局所構造解析を我々独自のオングストロームビーム電子回折法や計算機手法等を用いて行い、最終的には電池の充放電機構を微視的構造の視点から検討することが目的である。このために、1. 電池用材料へ向けたアモルファス構造解析手法の検討、2. 初期物質(充放電前)のアモルファス構造の解明、および3. 充放電に伴うアモルファス構造の変化の解明、の3つのステップで研究を進めていく予定である。対象とする負極用材料はSi系、アモルファスSi-O系およびアモルファスTi-O系であり、これら材料に対する微視的構造観察・構造モデリングに加えてSEM観察および電気化学測定も行い、総合的に電池の充放電機構について検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) アモルファス構造解析手法の検討

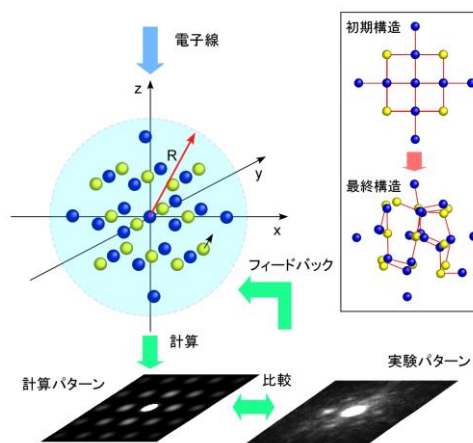
##### ① オングストロームビーム電子回折マッピングの検討

負極材料で使われるアモルファスSiOに代表されるように空間的な不均一性を含むものが多い。そこで局所構造の空間分布を調べることで重要になってくる。本研究では、電子線をコント

ロールして各サブナノ領域から電子回折パターンを撮影してデータセットとし、それを解析に供する。この際、同様な特徴を持つ領域からの回折パターンを積算し、フーリエ変換することにより空間的に情報を分離した 2 体分布関数を得るための強度解析手法を検討した。

### ② 局所リバースモンテカルロ法の開発

これまでアモルファス物質の局所領域から得た電子回折パターンに対し、分子動力学法から得られた局所構造のパターンと比較することで解析を行っていた。しかし系が複雑になった場合、分子動力学法が必ずしも適用できるとは限らない。そこで、本研究においては電子回折パターンから直接構造モデルを得る計算手法の開発を行った。具体的には、リバースモンテカルロ法を応用し、局所的な 2 次元回折パターンにフィットするように数十の原子を動かす”局所リバースモンテカルロ法”のプログラムを作成した。局所構造モデルを局所領域から得る 2 次元の実験回折パターンにフィットさせるため、特別な設計を行った。



局所リバースモンテカルロ法の計算手順

### ③ ヴァーチャルオンゲストロームビーム電子回折法の開発

分子動力学計算などで得たアモルファスの構造モデルをベースに、モデル中に内在する様々な局所構造と全体の平均として回折実験で得られる構造因子の対応関係を局所回折計算によって理解する手法を考案した。具体的には、構造モデルに対して連続的に局所電子回折パターンを計算し、構造との対応を調べた。特に、回折スポットの強度が強く、回折パターンが対称的な領域について、対応する局所構造を抽出した。このような領域では、スポットに対応する回折ベクトルに垂直な擬格子面が形成されていることがわかった。また、それらは湾曲しており、アモルファス構造全体から得られるいわゆるハローパターンの連続的な強度分布に寄与するものと思われる。

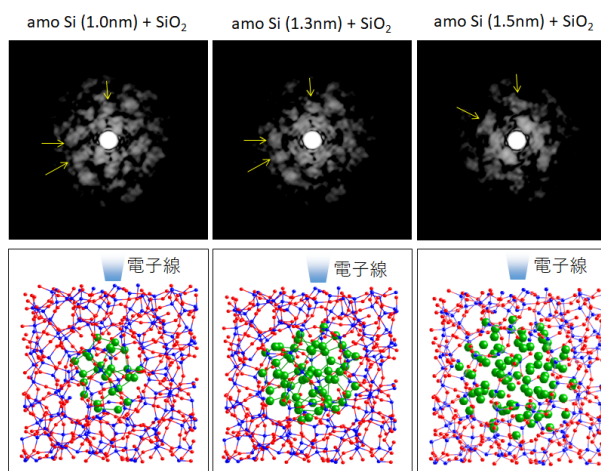
## (2) 初期物質のアモルファス構造の解明

### ① アモルファス $\text{TiO}_2$ の構造解析

$\text{TiO}_2$  はリチウムイオンの高い拡散能を持つため、高速充放電が可能な負極材として期待されている。アモルファス  $\text{TiO}_2$  の構造についてはこれまで解析がなされてきており、局所構造がアナターゼあるいはブルックait結晶に類似するという報告がある。本研究では蒸着法により成膜したアモルファス  $\text{TiO}_2$  に関してオンゲストロームビーム電子回折実験および局所リバースモンテカルロ法による構造モデリングを行った。その結果、局所領域から得られた電子回折パターンはアナターゼ型結晶を歪ませた構造でよく再現できることが明らかとなった。

### ② アモルファス $\text{SiO}$ の構造解析

$\text{SiO}$  はグラファイトに替わる次世代の高容量負極材料として期待されているが、その構造は非常に複雑である。従来、アモルファス  $\text{SiO}$  はナノスケールで ( $\text{Si}+\text{SiO}_2$ ) に不均化していると言われてきており、Li を多く収容できるナノ Si が分散したヘテロ構造であると考えられている。このようなナノヘテロ構造からの電子回折データは複雑であり、それを解釈するために可能性のある多くの構造モデルを作製し、オンゲストロームビーム電子回折の計算を行った。特に  $\text{SiO}_2$  中に分散しているナノ Si が結晶の場合と非晶質の場合について検討を行ったところ、実験で得られたパターンは非晶質 Si からのものであり、結晶 Si である可能性は非常に低いことが示された。



ナノ Si (直径 1.0, 1.3, 1.5nm) が  $\text{SiO}_2$  中に分散した状況を想定した構造モデルから得た局所電子回折図形

### (3) 充放電に伴うアモルファス構造の変化

#### ① Si の充放電による局所構造変化

結晶 Si では Li を挿入した際に、アモルファスの  $a\text{-Li}_x\text{Si}$  が形成されることが報告されているが、本研究によっても不均一にアモルファス化が進行することが見いだされた。アモルファス化した領域からオングストローム電子回折図形を撮影し、分子動力学法で得たアモルファス Si モデルに Li を挿入して第 1 原理計算で構造緩和したモデルと比較を行ったところ良い一致が得られた。特に、このモデル中の Si-Si 結合長は純 Si のものより長くなっていることが明らかとなった。これは Li の挿入によるものと推察される。今後 SiO についても研究を行う予定である。

#### ② アモルファス $\text{TiO}_2$ の充放電による局所構造変化

成膜したアモルファス  $\text{TiO}_2$  に対して Li を挿入したところ撮影したオングストローム電子回折図形は、 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  結晶構造が歪んだもので再現できることが局所リバースモンテカルロ法により明らかとなった。Li 挿入前後で、対応する結晶（アナターゼ、 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ ）と類似したアモルファス局所構造が存在することが明らかとなった。

### (4) まとめ

本研究では、従来手掛けてきたオングストロームビーム電子回折実験に関連した新たな解析技術（空間分離した 2 体分布解析、局所リバースモンテカルロ法、およびヴァーチャルオングストロームビーム電子回折法）の開発を行った。また、リチウムイオン電池のアモルファス負極材の解析にこれらの技術も応用し、これまでに得られなかった局所構造の情報を得られるようになった。さらに、実際に充放電を行ったアモルファス材についても解析を行い、充放電過程における局所構造の情報を得られるようになった。今後、リチウムイオン電池の充放電機構解明のため、さらに微視的な詳細を得る予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Murakami M., Kohara S., Kitamura N., Akola J., Inoue H., Hirata A., Hiraoka Y., Onodera Y., Obayashi I., Kalikka J., Hirao N., Musso T., Foster A. S., Idemoto Y., Sakata O., Ohishi Y.	4. 巻 99
2. 論文標題 Ultrahigh-pressure form of SiO <sub>2</sub> glass with dense pyrite-type crystalline homology	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 45153
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.045153">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.045153</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ji Kemeng, Han Jiu-hui, Hirata Akihiko, Fujita Takeshi, Shen Yuhao, Ning Shoucong, Liu Pan, Kashani Hamzeh, Tian Yuan, Ito Yoshikazu, Fujita Jun-ichi, Oyama Yutaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Lithium intercalation into bilayer graphene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 275
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1038/s41467-018-07942-z">https://doi.org/10.1038/s41467-018-07942-z</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 ONODERA Yohei, KOHARA Shinji, TAHARA Shuta, MASUNO Atsunobu, INOUE Hiroyuki, SHIGA Motoki, HIRATA Akihiko, TSUCHIYA Koichi, HIRAOKA Yasuaki, OBAYASHI Ippei, OHARA Koji, MIZUNO Akitoshi, SAKATA Osami	4. 巻 127
2. 論文標題 Understanding diffraction patterns of glassy, liquid and amorphous materials via persistent homology analyses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 853 ~ 863
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.2109/jcersj2.19143">https://doi.org/10.2109/jcersj2.19143</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Hirata A., Ichitsubo T., Guan P.F., Fujita T., Chen M.W.	4. 巻 120
2. 論文標題 Distortion of Local Atomic Structures in Amorphous Ge-Sb-Te Phase Change Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 205502 1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.205502">https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.205502</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shimo Yusuke, Hirata Akihiko, Yamasaki Hisatsugu, Yamaguchi Hiroyuki, Sato Kazuaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Amorphous Structure Analysis of Si Anode for Li Ion Battery	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 1526 ~ 1527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1017/S1431927618008115">https://doi.org/10.1017/S1431927618008115</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirata Akihiko	4. 巻 59
2. 論文標題 Crystalline Approximant of Amorphous Fe-Si-B Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1047 ~ 1050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201711">https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201711</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Han Jihui, Hirata Akihiko, Du Jing, Ito Yoshikazu, Fujita Takeshi, Kohara Shinji, Ina Toshiaki, Chen Mingwei	4. 巻 49
2. 論文標題 Intercalation pseudocapacitance of amorphous titanium dioxide@nanoporous graphene for high-rate and large-capacity energy storage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nano Energy	6. 最初と最後の頁 354 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.063">https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.063</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Zhu Fan, Song Shuangxi, Reddy Kolan Madhav, Hirata Akihiko, Chen Mingwei	4. 巻 9
2. 論文標題 Spatial heterogeneity as the structure feature for structure?property relationship of metallic glasses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3965 1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1038/s41467-018-06476-8">https://doi.org/10.1038/s41467-018-06476-8</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 平田秋彦
2. 発表標題 STEM電子回折法によるガラスの局所構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会（物性）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihiko Hirata
2. 発表標題 2.Local structure modeling for glasses by angstrom-beam electron diffraction
3. 学会等名 The 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田秋彦
2. 発表標題 ナノビーム電子回折法による金属ガラスの局所構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会令和元年度年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田秋彦
2. 発表標題 4.Local structure modeling for glasses by angstrom-beam electron diffraction
3. 学会等名 相変化研究会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田秋彦
2. 発表標題 アモルファス材料の構造抽出手法の開発
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihiko Hirata, Takeshi Fujita and Mingwei Chen
2. 発表標題 Direct observation and modeling of local atomic structures of amorphous materials
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第61回シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平田 秋彦
2. 発表標題 アモルファス物質の構造抽出手法の開発
3. 学会等名 第32回分子シミュレーション討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	渡辺 健太郎  (Watanabe Kentaro)  (40582078)	東北大学・材料科学高等研究所・准教授    (11301)	



## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	赤木 和人  (Akagi Kazuto)  (50313119)	東北大学・材料科学高等研究所・准教授    (11301)	
研究分担者	谷村 誠  (Tanimura Makoto)  (00381591)	横浜国立大学・機器分析評価センター・准教授    (12701)	