

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24750065

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Non-destructive quantitation method for lithium using Compton scattering

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、リチウムイオン二次電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ にコンプトン散乱法を適用し、リチウムイオンの挿入・脱離に寄与する酸化還元軌道を明らかにした。従来、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道はMn 3d軌道と考えられてきた。しかし、本研究から $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の酸化還元軌道はO 2p軌道であり、リチウム挿入に伴いMn 3d軌道が実空間で非局在化することを見出した。また、高エネルギーX線コンプトン散乱法によりリチウム組成を定量する手法の開発を行った。その結果、実験より得られるコンプトンプロファイルのラインシェイプのリチウム組成依存性と試料のリチウム組成との間に線形関係が成り立つことを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the redox orbitals of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ were revealed by using Compton scattering spectroscopy. Our analysis of Compton profiles obtained from $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ shows that the change of electronic structure upon Li insertion was dominated by the contribution of O 2p redox orbital and Mn 3d orbitals delocalized in real space. Until now, the redox orbital of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ has been considered Mn 3d orbitals. This study provides us new insight of electrode reaction mechanism in the battery using $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ positive electrode. We have performed development of non-destructive quantitation method of Li composition via Compton profile. Analysis of the line-shape of Compton profile shows linearity with Li composition in both theoretical calculations and experiments in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ positive electrode material over a wide range of x-values.

研究分野：分析化学

キーワード：リチウム電池 コンプトン散乱 正極材料 電極材料 電子構造 非破壊分析法

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、携帯電話をはじめとした小型電子機器用の電源として利用されているのみならず、近年の低炭素化社会の実現に向け、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車のバッテリーとしての搭載も進んでおり、世界中で更なる高エネルギー密度・高容量・高安全性に向けた材料開発、および、応用研究が進められている。このような状況の下、より高性能なリチウムイオン二次電池の開発において問題となるのが繰り返し使用した際の容量の低下とリチウム金属の析出である。これらの問題は、電池としての性能を劣化させるのみならず、火災・爆発などの危険にもつながる恐れがある。これらの問題は主に電池の電極で起こる現象であるため、充放電によりリチウムイオンが電極間を移動した際に、電極内で起こる反応メカニズム、ならびに、電気化学反応メカニズムを電池の作動条件下で観測することが解決の糸口となる。リチウム元素の分析法としては、一般には高周波誘導結合プラズマ発光分光 (ICP) 分析法があるが、分析の際に電池を解体する必要がある非破壊で測定することができない。また、非破壊分析法としては、中性子線を用いた方法があるが、空間分解能、時間分解能の点で不十分である。そこで、本研究では、十分な分解能を備え、非破壊分析を可能とする高エネルギーX線を用いたコンプトン散乱法に着目する。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正極材料にコンプトン散乱法を適用し、得られるコンプトンプロファイルと第一原理計算と比較することで電極反応メカニズムの解明を目指す。

また、実験より得られるコンプトンプロファイルのラインシェイプ解析からリチウム濃度の非破壊定量法の開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

試料は、化学的にリチウム組成 x を変化させた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 1.2, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 3.3$) の厚粉体を使用した。試料のリチウム組成は、ICP 分析法にて確認した。

コンプトン散乱法は、大型放射光施設 SPring-8 の BL08W にて行った。115keV の入射 X 線を真空チャンバー内に配置させた試料に照射させた。試料から散乱角 165 度方向にコンプトン散乱された X 線を二次元検出器で計測することで、コンプトンプロファイルが得られる。得られたコンプトンプロファイルを第一原理計算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、リチウム挿入による電子構造の変化を抽出する。

4. 研究成果

(1) $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の電極反応メカニズムの解明

図 1 に $\text{Li}_{1.079}\text{Mn}_2\text{O}_4$ のコンプトンプロファイルから $\text{Li}_{0.496}\text{Mn}_2\text{O}_4$ のコンプトンプロファイルを引いた結果 (白丸) を示す。コンプトンプロファイルの差分をとることでリチウム挿入

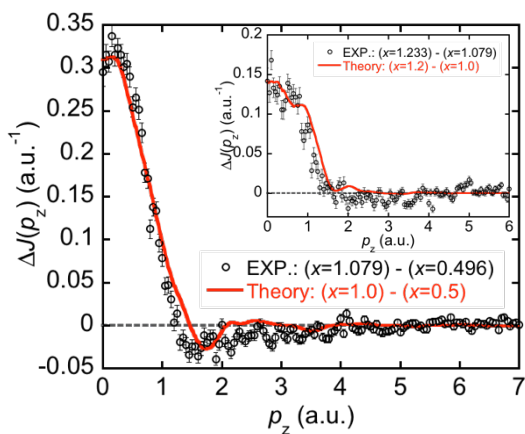


図 1. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1.079, 0.496$) の差分コンプトンプロファイル (白丸) と理論計算により計算された $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1.0, 0.5$) の差分コンプトンプロファイルの比較。挿絵は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1.233, 1.079$) の差分コンプトンプロファイルの実験と理論の比較。

によってもたらされる電子の占有軌道を抽出することができる。図 1 は二つの特徴を持つ。一つ目は、 $p_z < 1$ atomic unit (a.u.) で遍歴的な電子が増加することであり、二つ目は、 $p_z = 2$ a.u. 付近に負の領域が現れ、マンガン 3d の電子状態が変化することである。これらの詳細を明らかにするため、第一原理バンド計算法により計算された LiMn_2O_4 と $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ との差分コンプトンプロファイル (赤実線) との比較を行った。実験結果と計算結果は非常に良い一致を示した。そこで、バンド計算の結果から、Mn サイト、O サイト、格子間の電子数を見積もった。その結果を図 2 に示す。図 2 より、Li 挿入に対して、Mn サイト (赤丸) の電子数は変化しないが、O サイト (青三角) は電子数がわずかに増加し、格子間 (緑四角) では急激に電子数が増加することがわかった。このことから、図 1 における $p_z < 1$ a.u. の遍歴的な電子の増加は、O サイトを占

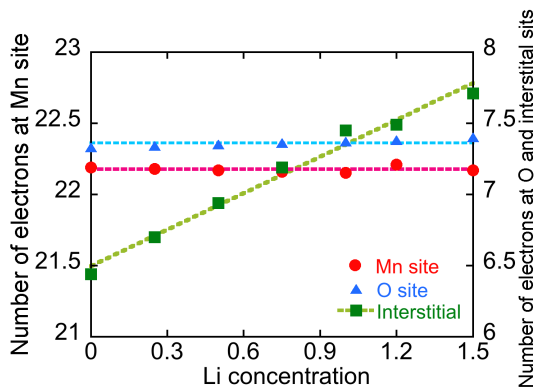


図 2. Mn サイト (赤丸)、O サイト (青三角)、格子間 (緑四角) における電子数の Li 組成依存性

有する電子の増加に対応しており、 LiMn_2O_4 の酸化還元軌道は $\text{O } 2p$ 軌道であることがわかった。

一方、同じくバンド計算の解析から、 Li 挿入に従って Mn 原子の磁気モーメントが増加する結果が得られた。図 2 より Mn サイトの電子数は変化しないことから、この磁気モーメントの増加は $\text{Mn } 3d$ 電子のダウンスピンからアップスピンへの転移に起因することが示唆される。このスピン転移により $\text{Mn } 3d$ 軌道が実空間で非局在化し、差分コンプトンプロファイルの $p_z = 2$ a.u. 付近に負の領域をもたらせたと考えられる。

(2) リチウム濃度非破壊定量法の開発

図 3 に $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 2.0$) から得られたコンプトンプロファイルを示す。 Li 組成

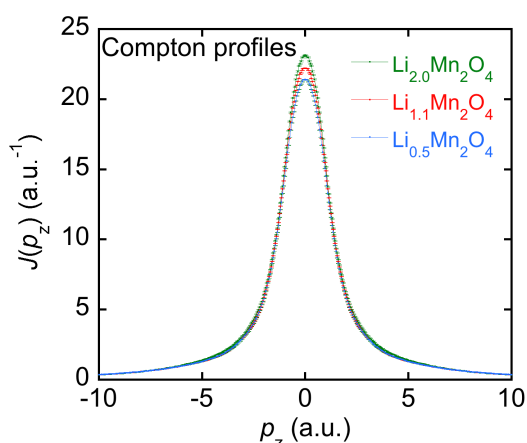


図 3. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 2.0$) のコンプトンプロファイル

が増えるに従い、プロファイルのピーク波高が高くなり、そのラインシェイプが異なることがわかる。そこで、このラインシェイプの違いを数値化するパラメータを本研究で導入した。このパラメータ (S パラメータ) は、コンプトンプロファイルにおいて、 Li 組成の変化に敏感な中央の面積を、 Li 組成にあまり敏感でない裾野の面積で割った量として定義される。この S パラメータの特徴は、 Li 濃度の高い部分では、その値が大きくなり、 Li 濃度

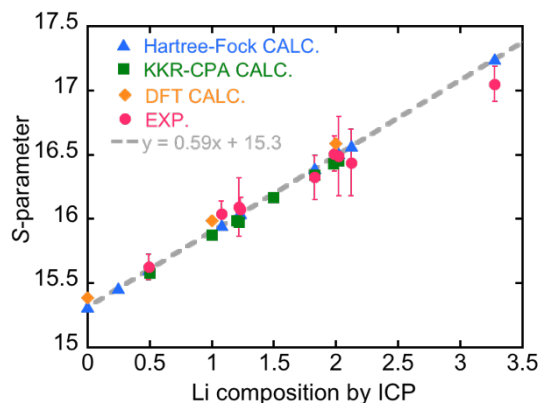


図 4. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ における Li 組成 x と S パラメータとの関係

が低い部分では、その値が小さくなることである。

図 4 に $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5, 1.1, 1.2, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 3.3$) のコンプトンプロファイルから得られた S パラメータの Li 組成依存性を示す。得られた S パラメータは、 Li 組成の増加とともに値が増加しており、 S パラメータと Li 組成の間に線形関係が成り立つことを見出した。実験により得られた S パラメータの妥当性を検証するため原子モデル計算、第一原理バンド計算、密度汎関数法により計算されたコンプトンプロファイルから S パラメータを求めた。得られた S パラメータの理論値も図 4 に示す通り ICP 分析法から得られた Li 組成との間に線形関係が成り立ち、実験結果をよく再現することがわかった。以上の結果から、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Li 組成についての検量線を決めることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, 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.*, 査読有, 119, 2016, 025103 1-6
DOI: 10.1063/1.4939304
2. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, N. Go, H. Sakurai, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, A. Bansil, and Y. Sakurai, Extracting the Redox Orbitals in Li battery Materials with High-Resolution X-Ray Compton Scattering Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, 114, 2015, 087401 1-6
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.087401

[学会発表] (計 16 件)

1. H. Hafiz, 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, APS March Meeting 2016, 15 Mar. 2016, Baltimore (USA).
2. (Invite) 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, EMN Meeting on Batteries, 22 Feb. 2016, Florida(USA).
3. 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 Li_xCoO_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・放射光科学合同シンポジウム、2016 年 1 月 11 日、東京大学柏キャンパス (千葉)
 4. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai, and H. sakurai, Non-Destructive Measurement of in-operando Lithium Concentration in Batteries via X-Ray Compton Scattering, IXS2015, 22 Nov. 2016, Hsinchu(Taiwan).
 5. 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 Li_xCoO_2 の酸化還元軌道、日本物理学会 2015 秋季大会、2015 年 9 月 18 日、関西大学 (大阪)
 6. B. Barbiellini, K. Suzuki, Y. Orikasa, N. Go, H. Sakurai, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, A. Bansil, and Y. Sakurai, Extracting the Redox Orbitals in Lithium Batteries Materials with High-Resolution X-Ray Compton Scattering Spectroscopy, APS March Meeting 2015, 6 Mar. 2015, San Antonio(USA).
 7. 鈴木 宏輔, B. Barbiellini, 折笠 有基、伊藤 真義、山本 健太郎、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によるリチウム濃度定量法の開発、第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2015 年 1 月 12 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀)
 8. K. Suzuki, B. Barbiellini, Y. Orikasa, S. Kaprzyk, M. Itou, K. Yamamoto, Y. J. Wang, H. Hafiz, Y. Uchimoto, A. Bansil, Y. Sakurai, and H. sakurai, Non-destructive measurement of Li concentration in battery materials using X-ray Compton scattering, 2014 MRS Fall Meeting and Exhibit, 1 Dec. 2014, Boston(USA).
 9. K. Suzuki, K. Minogishi, K. Hamano, H. Sakurai, B. Barbiellini, S. Kaprzyk, Y. J. Wang, H. Hafiz, A. Bansil, Y. Orikasa, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, M.

Itou, and Y. Sakurai, Redox orbitals in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) studied by X-ray Compton scattering, IUCr2014, 11 Aug. 2014, Montreal (Canada).

10. 鈴木 宏輔、峯岸 克彦、濱野 健多、櫻井 浩、B. Barbiellini, A. Bansil、折笠 有基、内本 喜晴、伊藤 真義、櫻井 吉晴、CRYSTAL09 を用いたリチウムイオン二次電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0, 1, 2$) のコンプトンプロファイルの第一原理計算、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学湘南キャンパス (神奈川県)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 2 件)

名称：コンプトン散乱法を用いた元素濃度の決定法
 発明者：櫻井 吉晴、伊藤 真義、櫻井 浩、鈴木 宏輔、バンジル アラン、バルビエリーニ ベルナルド
 権利者：公益財団法人 高輝度光科学研究センター、国立大学法人 群馬大学、ノースイースタン大学
 種類：特許
 番号：特開 2015-138027
 取得年月日：2015 年 7 月 30 日
 国内外の別：国内

名称：Determining elemental concentration using Compton scattering
 発明者：Arun Bansil, Bernardo Barbiellini, Yoshiharu Sakurai, Masayoshi Itou, Hiroshi Sakurai, Kosuke Suzuki
 権利者：Northeastern University, Japan Synchrotron Research Institute, Gunma University
 種類：Patent
 番号：080143-0190(INV-1257US)
 取得年月日：2014 年 8 月 18 日
 国内外の別：国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.gunma-u.ac.jp/information/4846>

u.ac.jp/information/11484

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：