

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26246007

研究課題名(和文) X線回折異常分散微細構造解析によるナノドメイン分散型正極材料の高容量化指針の開拓

研究課題名(英文) Guidelines for increasing the capacity of nano-domain dispersed positive electrode materials developed by X-ray diffraction spectroscopy analyses

研究代表者

松原 英一郎 (Matsubara, Eiichiro)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90173864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,600,000円

研究成果の概要(和文)：ナノドメイン分散型材料(NDD)は、Li⁺の挿入脱離が容易な層状岩塩構造酸化物中に、Li⁺脱離時の層状構造不安定化を防止するための類似構造酸化物のナノピラーを設けることで、既存のリチウムイオン蓄電池高容量化に有効な正極材料を設計することができると着想した。そこで本研究では、相や原子位置を選択して、特定の元素周りの構造を決定できるX線異常散乱とX線回折を組み合わせたX線回折分光法を確立し、蓄電池反応中の遷移金属元素等の酸化状態と構造変化を系統的に解明することで、NDD中の遷移金属元素等の構造と電池特性との関係を理解し、高容量正極実現のためのNDDの材料設計指針を提案した。

研究成果の概要(英文)：The nano-domain dispersed material (NDD) is to provide nanopillars of a similar structure oxide to prevent the instability of the layered rock-salt structure oxide during delithiation. It was conceived that it would be possible to design positive electrode materials effective for increasing the capacity of lithium ion batteries. In this study, first we developed X-ray diffraction spectroscopy combining X-ray anomalous scattering and X-ray diffraction, which can determine the structure around a specific element in a selected phase and/or atomic sites in a unit cell, and investigated the local structures around transition metal elements in NDD. By systematically elucidating the oxidation state and local structure around the transition elements in NDD during the battery reaction, we understood the relationship between the structure of the transition metal element in NDD and the battery characteristics and proposed a NDD material design for realizing the high capacity positive electrode.

研究分野：金属物性

キーワード：リチウムイオン蓄電池正極材料 高容量系正極材料 X線回折 X線異常分散現象 放射光

1. 研究開始当初の背景

現状の LIB 正極に多く用いられている層状岩塩構造酸化物 LiTO_2 (T=Co, Ni 等) の場合、リチウム脱離時の構造の不安定性から、実際には全リチウムイオン (Li^+) 量の半分程度しか利用できていない。本研究の対象であるナノドメイン分散型材料 (NDD: Nano-Domain-Dispersed materials) は、 Li^+ の挿入脱離が容易な層状岩塩型構造酸化物 (LiTO_2 、図 1 (a)) の母相に、 Li^+ 脱離時の層状構造の不安定化を防止するための格子整合を示す類似層状構造酸化物 (Li_2MO_3 、図 1 (b)) をナノスケールで分散させ、層状構造にナノピラーを形成した材料である。これにより、正極中の利用できる Li^+ 量を倍近くまで増やし高容量化することを目的としている (図 1 (c))。この NDD は既存の LIB 正極材料を手っ取り早く置換し、高容量化が期待できるため多くの研究者が取り組んでいる材料である。この NDD の概念に基づいて開発された材料としては、 LiCoO_2 - Li_2MnO_3 「コンポジット」材料がよく知られており、Co や Mn を他の遷移金属元素や Sn 等に置き換えた系も報告されている。

これらの研究の結果、NDD は LiTO_2 (T=Co, Ni 等) と Li_2MO_3 (M=Ti, Mn, Ru, Sn 等) の混合組成を示し、基本構造は図 1 に示したように Li 層と金属層とが酸

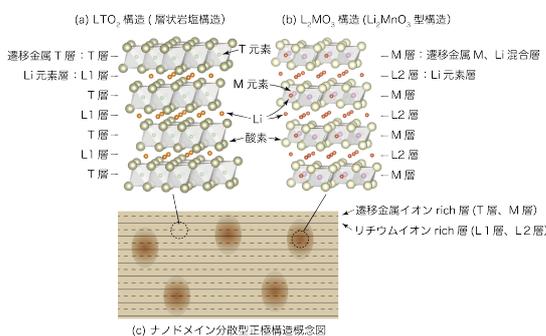


図 1 ナノドメイン分散型材料 (NDD) を構成する (a) 層状岩塩構造酸化物と (b) 類似層状構造酸化物の結晶構造と (c) NDD の概念図。

素を介して積層した層状構造であり、 LiTO_2 構造の母相に Li_2MO_3 構造のナノスケール相が格子整合を維持し分散していると考えられる。ただ、合成した材料の二相の割合や相毎の Li 層と金属層中の T、M 金属元素の占有率など、それを解析する有効な実験手段がこれまでなかったこともあり、全く解明されていない。そして、このことが NDD の蓄電池反応挙動を理解する上での障害になっており、その結果現状では、元素の種類やその組成を試行錯誤で探査し材料開発が行われている。

我々の研究室でも、この正極材料に着目し、X線異常散乱現象を活用した解析を行ってきた。その結果、本申請の NDD において、T、M 金属元素の蓄電池反応時の酸化状態は、これら金属元素が所属する結晶相のみならず、その結晶相内のどの層を占有するかによっても大きく影響を受けることが明らかになった。

2. 研究の目的

本研究では、結晶相と層を特定し金属イオンの酸化数および構造変化の解析ができる X線回折と X線異常分散現象を組み合わせた X線回折異常分散微細構造解析法 (XDS 法) を確立して NDD に適用することで、高容量化のための材料設計指針を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 蓄電池反応時の金属カチオン酸化状態と構造解析のための XDS 法の開発

吸収端の高エネルギー側近傍で X線異常分散項のエネルギースペクトルに現れる振動が、吸収を起こしている元素周りの原子配列や化学結合状態の情報を含んでいることはよく知られている。最も一般的に知られているのは、X線異常分散項の虚数項を X線吸収係数スペクトルとして測定し元素選択的構造情報を決定する X線吸収微細構

造 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) である。本研究で開発する XDS 法は、X 線回折強度のエネルギースペクトルから X 線異常分散項の虚数部を求め、XAS-like スペクトルを決定する。そのため、試料中の特定の結晶相の特定原子位置に存在する特定元素の周りの構造情報を解析することができる。この XDS 法を、蓄電池の反応解析に適用できる解析技術として確立する。

(2) NDD の金属イオンの蓄電池反応時の酸化状態及び周囲の原子配列の変化の解析

本研究では、ナノドメイン分散型材料 (NDD) を構成する層状岩塩構造型酸化物の LiTO_2 と類似層状構造型酸化物の Li_2MO_3 との混合組成を示す正極試料を対象に、K 吸収端での X 線回折強度のエネルギースペクトル測定を行い、スペクトルの吸収端近傍での形状変化やシフトから金属元素の酸化状態の変化を議論し、エネルギースペクトルの振動成分の解析から金属元素周りの構造変化を解析する。

4. 研究成果

(1) X 線回折異常分散微細構造解析 (XDS 法) の確立

本研究で開発を目指した XDS 法は、約 30 年前に、米国の Washington 大学の Sorensen (Phys. Rev. Lett. 69 3064 (1992)) と Stanford 大学の Pickering らのグループ (J. Am. Chem. Soc. 115, 6302, 1993) によって提案された DAFS (Diffraction Anomalous X-ray Scattering) 法と類似の方法である。この DAFS 法は、測定に長時間を必要とすることや、解析上の問題から、その後一般的に利用されることがなかった。本研究では、この DAFS 法の課題を再検討し、一つ一つ解決することで汎用性のある手法として確立した。

試料の精密な吸収補正法の確立

XDS 法を行うためには、X 線回折強度の正確な X 線吸収補正を行う必要がある。本

研究では、試料からの X 線回折を測る際に、試料による X 線吸収も同時に測定できる実験配置を採用することで、正確な吸収補正を行えるようにした。

エネルギー走査での測定で試料の光軸調整が不要である粉末試料の選択

本研究では、多結晶粉末を集電体に塗布した合材電極を試料に採用することで、入射する X 線のエネルギーが変化しても、必ず回折条件を満足するようにした。これによりエネルギー走査による試料の光軸調整が不要になり、大幅な測定時間の短縮が実現した。

測定の高速度の実現

更なる高速測定を実現するために、回折強度の測定に検出器を走査する必要のない二次元光子計測型検出器を採用した。その結果、従来法で 10 時間以上かかった測定を約 10 分の 1 以下に短縮することができた。

4. 構造モデルなどを必要としない位相回復法の確立

従来の DAFS 解析法では、実験で測定された吸収端近傍の回折強度のエネルギースペクトルから f'' を決定するのに、X 線異常分散項の理論値を初期値として、反復法を用いて実験スペクトルを再現できるように位相を求める反復位相回復法を用いてきた。この手法の問題は、長い計算時間に加え、解の任意性を解消するために構造モデルを必要とする等、モデル物質以外の一般的な物質の構造解析のための解析手法としては解決すべき問題を含んでいた。本研究では、X 線異常散乱現象を用いたリートベルト解析による実験的結晶構造を初期結晶構造として採用し、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) で確立されてきた対数分散関係 (LDR: Logarithmic Dispersion Relation) を活用した正反射法 (D.M. Roessler, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1119, 1359, 1965, 17, 1313, 1966) による反復位相回復を用いない直接

法による解析技術を確立した。これにより、XAS-like スペクトルは、実験データのみで求めることができるようになり、全く未知の試料にも本測定法を適用できるようにした。

(2) XDS 法を用いた NDD 電極物質の解析構造が既知の粉末試料を用いることで、(1)で開発した XDS 法の結果の妥当性および測定高速化などの性能について検証した。その一例として、XAS 用金属ニッケル多結晶標準箔を用いて、Ni 111 回折ピークを用いて測定した NiK 吸収端近傍での X 線回折強度変化を図 2 (a)に示す。上述した XDS 測定技術の高度化により、図 2 (a)の X 線回折スペクトルを、僅か 20 分程度で測定できた。この NiK 吸収端での X 線回折スペクトルから、本研究で開発した位相回復法を持ちて得られた XAS-like スペクトルを図 2 (b)に示す。この図から明らかのように、Ni 111 回折強度を用いて XDS 法で決定した XAS-like スペクトル(黒曲線)と XAS 法で測定した吸収スペクトル(赤曲線)とがよい一致を示している。このことから本研究で開発した XDS 法による解析の妥当性が分かる。

NDD 電極材料で電極構造の安定化に重要な寄与をする、層状岩塩構造のリチウム層中の遷移金属カチオンの充放電時の役割について、XDS 法により解析した結果について紹介する。通常の XAS 法では、NDD 電極材料中の母相の層状岩塩構造中の金属カチオンだけを選択的に決定することはできない。さらに、それに加えて母相中の遷移金属層とリチウム層とに存在する特定金属カチオンの価数や構造を区別して解析することはできない。それに対して、X 線回折を用いて XAS-like のスペクトルを求める XDS 法の場合、回折ピークを選択することで結晶単位格子中のある特定の原子位置の情報を選択的に取り出すことができる。

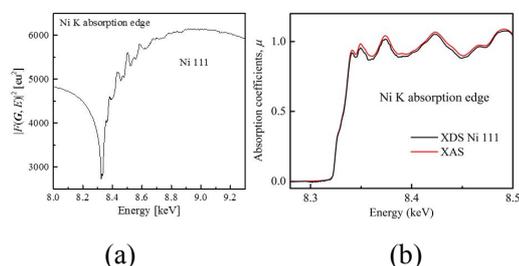


図 2 NiK 吸収端で測定した Ni 多結晶箔の 111 回折強度を解析して得られた(a) Ni 111 の構造因子の絶対値の 2 乗 ($|F|^2$) のエネルギー依存性と(b) XDS スペクトル(黒曲線)と Ni の吸収スペクトル(XAS)(赤曲線)の比較。(Ref. 雑誌論文 1)

NDD 電極物質の母相は層状岩塩構造を示すことから、Ni イオン層と Li イオン層とのそれぞれに存在する Ni イオンの充放電過程での価数及び構造変化を選択的に決定するために、003 回折ピークと 104 回折ピークの NiK 吸収端でのエネルギー依存性を測定した。その結果を図 6 に示す。003 及び 104 回折ピークの構造因子は、それぞれ以下のように与えられる。

(a) 003 回折の構造因子の虚数部分

$$F''_{003} = 0.33f''_{\text{Ni@Li}} - 3f''_{\text{Ni@Ni}} \quad (1)$$

(b) 104 回折の構造因子の虚数部分

$$F''_{104} = 0.33f''_{\text{Ni@Li}} + 3f''_{\text{Ni@Ni}} \quad (2)$$

実験で得られた式(1)及び式(2)で与えられる構造因子の虚数部分を連立させて解くことで、Li イオン層の Ni イオンの XAS-like スペクトル ($f''_{\text{Ni@Li}}$) と Ni イオン層の Ni イオンの XAS-like スペクトル ($f''_{\text{Ni@Ni}}$) とを別々に求めることができる。その結果を解析することで、充放電に伴う各層の Ni イオンの価数変化と構造変化を解析できる。

この解析から図 3 に示すように、Ni イオン層の Ni イオンは電極の充放電に伴って、価数補償のために Ni^{3+} と Ni^{4+} の間で可逆的な変化を繰り返すが、Li イオン層の Ni イオンは充放電に伴って可逆的な変化は示さず、電極の充放電に関与しないのが分かる。

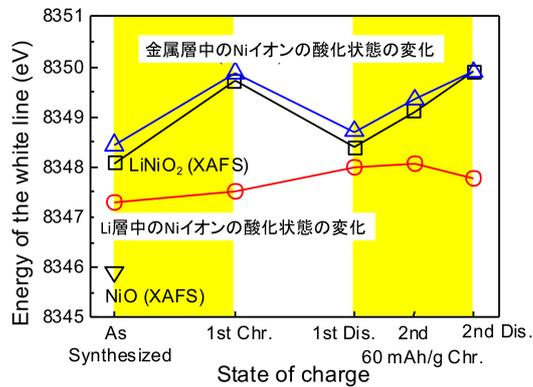


図3 X線回折異常分散微細構造解析によるLiNiO₂の金属層とLi層に存在するNiイオンの充放電過程での酸化状態の変化。

XAS-like スペクトル $f''_{Ni@Li}$ を解析することによって、Li イオン層のNi イオン周りの構造の詳細を解析することができる。充電によって、NDD 電極構造の母相のLi層のNi イオンは、Li イオンの脱離に伴うNi イオン周りの局所的な格子ひずみを緩和するために、図7(b)に示すようなクラスター構造を示すことが分かる。そして、このNi イオンのクラスター構造はNiOに近い構造を示す。さらに、歪エネルギー的に有利な構造であるNi イオンクラスター構造は、図7(c)に示すように、放電時にも解消されず、Li層中に存在する。したがって、このようなNi イオンのクラスター構造

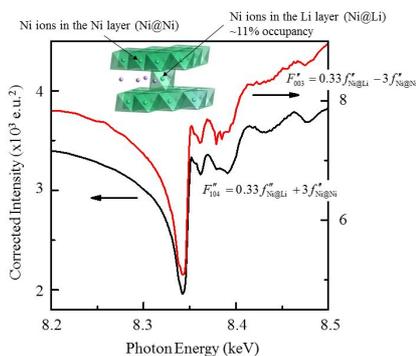


図6 NDD 電極構造の母相の層状岩塩構造中のNi層とLi層を占有するそれぞれのNiイオンのXAS-like スペクトルを実験的に分離し解析するために、NiK吸収端近傍で測定した003回折と104回折強度のエネルギー依

存性。(Ref. 雑誌論文3)

は、不可逆容量の原因となるが、同時に、層状岩塩構造の充電時の安定化にも寄与することが予想される。

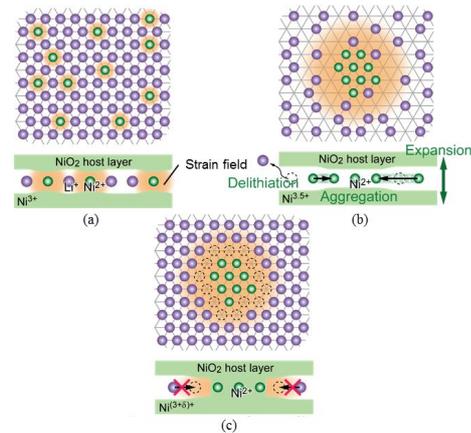


図7 充放電に伴うNDD電極構造の母相のLi層のNiイオンの構造モデル。(a) オリジナル構造、(b) 充電過程でのNiイオンクラスター形成、(c) 放電過程でLiイオン挿入後のNiイオンクラスター周りの構造。(Ref. 雑誌論文3)

本研究では、30年間実用的な手法として完成されなかったDAFS法の課題を解決することで、汎用的な手法として活用できるレベルの技術にまでXDS法を高めることができた。X線回折による単格子内の特定の原子位置を選択できる特徴を、X線吸収分光XASに追加することで、本研究で取り上げたような複数の結晶対称位置を占める元素の価数変化や局所構造変化を詳細に解析できるようになった。この手法は、本研究で取り上げた複雑な電極材料のみならず、磁石材料などの特性解析にも応用できると考えられる。

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5件)
1. T. Kawaguchi, K. Tokuda, K. Fukuda, K. Shimada, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki, and E. Matsubara, "Revisit to diffraction anomalous fine structure (DAFS)", J. Synchrotron Radiation, Vol.21 (2014) 1247

- 1251, 10.1107/S1600577514015148. 査読有
2. K. Ohwada, J. Mizuki, M. Matsushita, and K. Namikawa, "Heterophase fluctuations near T_c in relaxor ferroelectrics $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.09$) studied by x-ray diffuse scattering and coherent x-ray scattering", *Physical Review B*, Vol.90 (2014) 104109 (1-12), 10.1103/PhysRevB.90.104109. 査読有
 3. T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, M. Sakaida, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki, and E. Matsubara, "Roles of transition metals interchanging with lithium in electrode materials", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.17 (2015) 14064-14070, 10.1039/C5CP00940E. 査読有
 4. T. Kawaguchi, K. Fukuda, E. Matsubara, "Site- and phase-selective x-ray absorption spectroscopy based on phase-retrieval calculation (Review)", *J. Phys. Cond. Matter.*, Vol.29 (2017) 113002, 10.1088/1361-648X/aa53bb. 査読有
 5. S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka, and J. Mizuki, "Study of catalytic reaction at electrode-electrolyte interfaces by a CV-XAFS method", *J. Electronic Materials*, Vol.46 (2017) 1-5, 10.1007/s11664-016-5259-x. 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

1. T. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Oishi, T. Ichitsubo, J. Mizuki, E. Matsubara, "Site-selective analyses of battery reactivities in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ by powder DAFS", the 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Aug. 5-12, 2014, Montreal, Canada. (Oral) 国際学会
2. 河口智也, 福田勝利, 徳田一弥, 境田真志, 大石昌嗣, 市坪哲, 水木純一郎, 松原英一郎, 「サイト選択的局所構造解析による蓄電池正極材料の劣化機構の解明」, 第 28 回日本放射光学会合同シンポジウム、2015 年 1 月 10-12 日、立命館大学。
3. E. Matsubara, "X-ray new techniques for application to magneto-optics materials", MORIS2015, Nov.30-Dec.2, 2015, Penang, Malaysia. (Invited, Tutorial) 国際学会
4. 豊田智史, 福田勝利, 菅谷英生, 森田将史, 中田明良, 内本嘉晴, 松原英一郎, 「絶縁体物質界面電気二重層の非接触解析: 表面電荷反転 XPS 法による誘電分極と界面分極の分離」, 第 27 回日本放射光学会、2016 年 1 月 9-11 日、東京大学柏の葉キャンパス。
5. J. Mizuki, "Inelastic X-ray scattering applied to materials science", IWAMN 2016, Nov.3-5, 2016, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam. (Invited)

国際学会

6. S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka, and J. Mizuki, "Catalytic reaction at the electrode/electrolyte interfaces studied by newly developed "CV-XAFS" method", IWAMN 2016, Nov.3-5, 2016, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam. (Poster) 国際学会
7. S. Kusano, D. Matsumura, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka, and J. Mizuki, "Development of CV-XAFS method for studying electrode/electrolyte reactions on catalysts", SXNS14, Jul.10-14, 2016, the State University of New York at Stony Brook, Stony Brook University, NY, USA. (Poster) 国際学会
8. E. Matsubara, "Our modern X-ray diffraction techniques for materials characterization", AUN/SEED-NET Regional Conference 2016 (RCME 2016), Sep. 25-26, 2016, Yangon University, Yangon, Myanmar. (Invited) 国際学会

〔図書〕(計 2 件)

1. 水木純一郎, 「日本の結晶学(□) - その輝かしい発展 - 」, 日本結晶学会出版 (2014)p.510.
2. 松原英一郎, 福田勝利, 河口智也, 「第 5 章 関連手法 5.4 X 線異常散乱」, 「XAFS の基礎と応用」分担、講談社サイエンティフィック、(2017) p.287-295.

6 . 研究組織

- (1) 研究代表者
松原 英一郎 (MATSUBARA, Eiichiro) (京都大学・工学研究科・教授)
 研究者番号：90173864
- (2) 研究分担者
豊田 智史 (TOYODA, Satoshi) (京都大学・工学研究科・助教)
 研究者番号：20529656
市坪 哲 (ICHITSUBO, Tetsu) (東北大学・金属材料研究所・教授)
 研究者番号：40324826
水木 純一郎 (MIZUKI, Jyunichiro) (関西学院大学・理工学部・教授)
 研究者番号：90354977
- (3) 連携研究者
河口 智也 (KAWAGUCHI, Tomoya) (京都大学・産官学連携本部・助教)
 研究者番号：00768103