

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02053

研究課題名（和文）放射光硬X線新規分光法の開発による次世代二次電池電極のオペランド電子状態観測

研究課題名（英文）operando experiment for investigating electronic state of the next generation battery electrode by the development of synchrotron radiation x-ray spectroscopy

研究代表者

水木 純一郎（MIZUKI, JUNICHIRO）

関西学院大学・学長室・教授

研究者番号：90354977

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：非弾性X線散乱分光器を表面層敏感な分光器に改造し、全固体電池を試料としたオペランド計測用セルを用いて、100nmの薄膜電極材料の微弱発光であるK 2,5を解析可能な強度で観測することに成功した。

pre-edge H-XASにおいて、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>では高エネルギー側（eg軌道）の変化、一方LiCoO<sub>2</sub>では低エネルギー側（t<sub>2g</sub>軌道）の変化が観測され、また、K 2,5においてLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>でのみ充放電に伴ってスペクトル全体の強度、及び高エネルギー側のスペクトルに変化が観測された。今回新しく開発したスペクトルの理論計算法によって観測された違いを電子状態論から説明すべく解析を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

動作中電極の電子状態観測・制御は、全固体電池の他、様々に提案されている革新型電池の発展に欠かせない。本研究成果から電気化学反応下におけるアニオンの酸化還元活性を支えている学理が構築される。これは、アニオンの酸化還元反応という新しい自由度を利用した新規二次電池創製へ指針を与え、アニオンとして酸素に注目すると、酸素発生反応の電極触媒の開発にも重要な知見となり、究極の二次電池といわれる金属-空気電池創製に繋がる。さらに、電池電極材料にとどまらず、軽元素を含む様々な材料デバイスのオペランド計測に応用すると、電子論に基づいたデバイス機能解析の道が拓けることが期待される。

研究成果の概要（英文）：The inelastic X-ray scattering spectrometer installed at BL-11XU, SPring-8 was modified into a surface sensitive spectrometer, and using an operando measurement cell with an all solid-state battery as a sample, K 2,5, a weak emission of 100 nm thin film electrode material, was successfully observed with reasonable (analyzable) intensity.

In pre-edge H-XAS, a change in high energy side (eg orbital) was observed for Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, while a low energy side (t<sub>2g</sub> orbital) was observed for LiCoO<sub>2</sub>.

At K 2,5, only for Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, changes were observed in the overall spectral intensity and in the high-energy side of the spectrum with charging and discharging process. We are now analyzing the spectra to explain the observed differences from the electronic structure point of view by using the newly developed theoretical calculation method.

研究分野：物性物理

キーワード：非弾性X線散乱 電気化学 放射光分光法 電池正極材料 配位子 遷移金属酸化物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

省エネルギー・低炭素社会の実現にとって大きな期待が寄せられているのが蓄電池である。これまで蓄電容量を高める二次電池の開発は、正極活物質となる遷移金属酸化物の金属の酸化還元反応に頼ったものであった。しかし、最近アニオンである酸素の酸化還元によると考えられる蓄電容量の増大が報告され(*B. Mortemard de Boisse, et al., Nat. Commun.*7, 11397 (2016))、正極活物質開発においてアニオンの酸化還元反応の利用という新しい自由度が示された。二次電池開発における今後の革新的なチャレンジは、遷移金属と結合するアニオンの酸化還元に伴う特徴を引き出し、得られた知見を新規電極物質創製に応用することと考えている。このためには電池動作下・電位制御下でのアニオンの電子状態計測(オペランド計測)が必須となる。しかし、これまで充放電時の実測の電子状態変化に基づく議論は皆無である。吸収端近傍の放射光 X 線を利用した XAS 法や発光分光(XES)法、共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS)法が有力な実験手法と考えられるが、アニオンが軽元素であるため元素選択する吸収端エネルギーは軟 X 線領域であり、残念ながら試料が電解液などの軟 X 線吸収体で囲まれているオペランド計測はなされていない。研究代表者は最近、放射光硬 X 線を利用した高分解能の X 線吸収分光法(XAS 法)による燃料電池電極反応のオペランド計測、及び解析法を開発することによって、Pt 電極における酸素(O<sub>2</sub>)の酸化還元反応に伴う Pt 表面上の水素(H)や O<sub>2</sub>、OHなどをそれぞれ区別して解析し、間接的ではあるが電気化学反応に伴う軽元素である酸素の状態変化の観測に成功した(*S. Kusano, D. Matsumura, K. Ishii, H. Tanaka, J. Mizuki, Nanomaterials* 9, 642 (2019))。

### 2. 研究の目的

本研究の問いは、軽元素であるアニオンの酸化還元活性に関わる電子状態を電気化学反応下で計測することは可能か?である。本研究では、蓄電容量増大を目指した新規正極活物質開発の新機軸と期待される酸素を代表とするアニオンの酸化還元反応に注目し、金属とアニオンとの混成状態(共有結合状態)と酸化還元反応との相関を解明する。この酸化還元反応に関わる電子状態を明らかにすることでアニオンの酸化還元活性を支えている学理を構築する。このために研究代表者の長年培ってきた放射光硬 X 線の先端計測技術である共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS)法、X 線発光分光(XES)法、及び高分解能吸収分光(H-XAS)を電気化学反応のオペランド計測に応用する方法を確立する。

本研究は、電気化学反応に直接関わっている元素の電子軌道を選択した電子状態、それを取りまくアニオンの電子状態とその反応への寄与を解明することを目的としたもので未踏の領域であり、放射光硬 X 線の利用によりこれに挑戦するものである。

### 3. 研究の方法

以下 3 つに分けた研究方法を説明する。

(1) 放射光 X 線を利用した RIXS, XES の電気化学反応下での計測法の確立。

本課題で行う放射光 X 線オペランド計測の開発では、薄膜や板形状の電極活物質からの弱いシグナルを、いかに高効率で取得するかが鍵となる。そのために、研究代表者が前職(原子力機構)で建設した SPring-8 の BL-11XU に設置されている RIXS 装置を微小角入射 X 線 RIXS(GI-RIXS)が可能となるように改造し、試料の自己吸収を軽減し、薄い試料でも十分な散乱強度が得られるようにする。従来、本装置は、試料(S)-アナライザー(A)-検出器(D)が作る散乱面が水平面であるため、微小角入射配置ではビームサイズの広がりによりエネルギー分解能(~200meV)が劣化していた。本研究では、S-A-D の散乱面を鉛直することで分解能の劣化なく GI-RIXS を可能とする。さらに試料から散乱された X 線を分光、集光するための湾曲アナライザー結晶を複数搭載し、S-A-D の配置が集光光学条件を満足するように配置する。散乱角 2θ の掃引は線形移動で行う。この方法は 2θ アームを使用しておらず、安価でかつ耐荷重性を持つ精度の高い実験が可能となる。オペランド RIXS, XES 実験のために、GI-RIXS 用液体電池セル、及び充放電システムを構築する。これらにより電池動作環境での遷移金属の 1s->4p, pre-edge である 1s->3d 励起、さらにエネルギー損失スペクトル、K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>2,5</sub> を観測する。

(2) XAS, RIXS・XES スペクトル解析のための理論計算法の開発と高度化。

第一原理的アプローチによる電子構造のモデル化を含む解析コードの開発とオペランド計測スペクトル解析環境を構築する。低対称環境下での電子状態計算方法を確立するために、「不純物アンダーソンモデルによる遷移元素多重項相互作用, 結晶場, 配位子分子軌道と混成をフルに考慮した多電子状態記述」+「第一原理的アプローチによる拡張クラスタモデルに基づく配位子分子軌道の適切な記述」が可能となるように現有コードを拡張・開発する。

実測スペクトルの解析・比較を通して客観性の高いパラメータ決定法を構築する。アニオンの酸化還元活性に最も重要な情報である遷移金属 3d-band とアニオン 2p-band の相対的なエネルギー位置が定量的に議論できるようにするために、実測スペクトルから結晶場分裂、3d-電子状態(価電子数を含む) アニオン 2p-電子の遷移金属 3d-band への電荷移動励起、アニオンの電子状態、局所構造を解析する。このために、人為的にクラスタに与える電子数、あるいは遷移

元素の  $d$ -軌道準位を調整することで遷移元素および配位子のアニオンについて様々な酸化還元状態を計算機上に実現し、対応する発光スペクトルのキーパラメータを取得する。ノイズの大きい実験データの客観的解析が可能となるように、最近開発したベイズ推定を導入した計算環境も併せて駆使することで最適パラメータを抽出し、設定した電子構造モデルの妥当性についても客観的に判断する。配位子構造からの変形や、様々な遷移元素、配位子の酸化還元状態に伴う発光スペクトル形状変化に関する基本データを収集し、実験スペクトルとの詳細比較・検討により電気化学反応の推移をベイズ的手法による客観解析も含めて微視的立場で明らかにする。

(3) オペランド計測用に全固体電池を作製。その正極活物質の充放電に伴う H-XAS, RIXS・XES 計測。

遷移金属からなる金属酸化物電極、特にこれまでの計測で充放電の際に酸素の酸化還元が予想されている  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と、酸素が酸化還元反応に寄与していないと考えられている  $\text{LiCoO}_2$  を正極とした全固体電池を作製し、充放電に伴う RIXS・XES, H-XAS スペクトルを比較し、それぞれの特徴を観測し、理論計算によってその特徴の電子論を展開する。電池として全固体電池を製作するのは、電解液 free であるため、電極界面との反応が単純化されるためである。

#### 4. 研究成果

(1) 非弾性 X 線散乱分光器を表面層敏感な分光器に改造し、全固体電池を試料としたオペランド計測用セルを用いて、100nm の薄膜電極材料の微弱発光である  $\text{K}_{2,5}$  を解析可能な強度で観測することができた。

(2)  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{LiCoO}_2$  の H-XAS の pre-edge ( $1s$  軌道から  $3d$  軌道への励起) RIXS・XES の  $\text{K}_{2,5}$  スペクトルの充放電に伴う変化の様子が異なることを観測した。すなわち、pre-edge H-XAS において、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  では高エネルギー側 ( $e_g$  軌道) の変化、一方  $\text{LiCoO}_2$  では低エネルギー側 ( $t_{2g}$  軌道) の変化が観測された (図 1 参照)。また、 $\text{K}_{2,5}$  において、 $\text{LiCoO}_2$  では充放電ではそのスペクトルにほとんど変化は観測されなかったが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  では充放電に伴ってスペクトル全体の強度、及び高エネルギー側のスペクトルに変化が観測された (図 2 参照)。これは、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  では充放電に伴う酸素の寄与の存在、 $\text{LiCoO}_2$  では酸素の寄与が無いと考えられていることが今回のスペクトルに反映されている可能性がある。現在、スペクトルの理論計算を実施中であり、この違いの電子状態論からの説明を進めるべく解析中である。

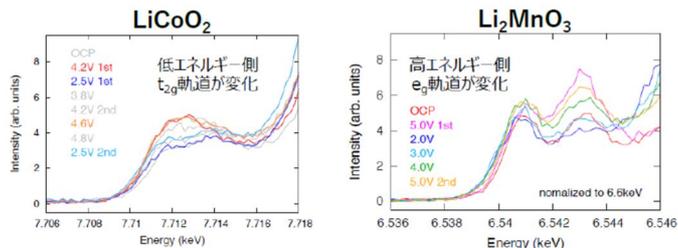


図 1 : H-XAS の pre-edge スペクトルの充放電に伴う変化の様子

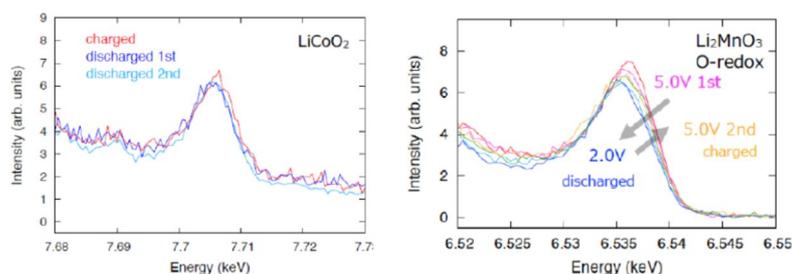


図 2 : XES の  $\text{K}_{2,5}$  スペクトルの充放電に伴う変化の様子

(3) X 線分光理論解析に関しては、 $3d$  電子部分状態密度から不純物アンダーソン模型を直接構築する方法を考案した。多重項相互作用を考慮した電荷移動クラスタ模型と第一原理計算との融合において並進対称性が無い系、あるいは局所的な低対称化をもたらすような環境下においても第一原理的なアプローチを可能とした。この方法は従来の第一原理計算の利用におけるバンドマッピング手法を必要としない効率的かつ汎用性のある手法である。さらにベイズ推定手法を解析法に取り入れ、広く使われるレプリカ交換法におけるレプリカを必要としない効率的な手法を考案した。すなわち、統計的手法であるベイズ推定の活用において共益勾配法を利用することで最適パラメータの効率的推定 (MAP 推定) を行い、さらに想定する電子描像の妥当性

評価（モデル選択）に必要な周辺尤度の効率的な計算を可能として。また、主成分分析の視点からさらに効率的な手法を考案し計算環境を構築・整備した。

新しく開発されたスペクトル計算法を使い、H-XAS の pre-edge だけでなく、高エネルギー側の White line スペクトル、RIXS・XES の  $K$  ,  $K$   $^2/K_{2,5}$  スペクトルの解析を行い、電池の充放電に伴う電子状態の変化の可視化を試みる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Kohmura, K. Ohwada, N. Kakiuchi, K. Sawada, T. Kaneko, J. Mizuki, M. Mizumaki, T. Watanuki, T. Ishikawa	4. 巻 5
2. 論文標題 X-ray two-beam topography for quantitative derivation of phase shift by crystalline dislocations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW RESEARCH	6. 最初と最後の頁 L012043(1-4)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.5.L012043	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 N. Yamamoto, D. Matsumura, Y. Hagihara, K. Tanaka, Y. Hasegawa, K. Ishii, H. Tanaka	4. 巻 557
2. 論文標題 Investigation of hydrogen superoxide adsorption during ORR on Pt/C catalyst in acidic solution for PEFC by in-situ high energy resolution XAFS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 232508(1-10)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2022.232508	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 W. Xu, Y. Zhang, K. Ishii, H. Wadati, Y. Zhu, Z. Guo, Q. Diao, Z. Hong, H. Han, L. Zhao	4. 巻 8
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Investigation of High-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy (HR-XAS) at the Cu K-Edge for Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Condens. Matter	6. 最初と最後の頁 8(1-10)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/condmat8010008	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 N. Sasabe, T. Uozumi	4. 巻 92
2. 論文標題 Theoretical Investigation of Localized- and Itinerant Character of 4f Electronic Ce Intermetallics by Means of 3d-4fResonant Inelastic X-ray Scattering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 054706(1-9)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.92.054706	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 N. KAWAMURA, N. SASABE, A. YASUI, Y. HIROSE, F. HONDA, K. MIMURA, Y. MATSUMOTO, T. UOZUMI	4. 巻 38
2. 論文標題 Study on the Tm Electronic States in TmX3 (X = Al, Ga, In, and Pd) using X-ray Emission and Photoemission Spectroscopies	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 相馬 永, 松本良仁, 魚住孝幸
2. 発表標題 正方晶対称場下における希土類イオン共鳴光電子放出角依存性
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古橋潤樹, 魚住孝幸
2. 発表標題 広範な物質群を対象とする第一原理X線分光解析環境の構築と応用
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本良仁, 相馬 永, 魚住孝幸
2. 発表標題 希土類系基底状態の対称性と共鳴X線発光分光における偏光依存性の理論
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野 利句也, 魚住孝幸
2. 発表標題 X線分光微細構造に対するベイズ推定を用いたモデル妥当性評価
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇佐美一樹, 古橋潤樹, 魚住孝幸
2. 発表標題 広範な物質群を対象とする第一原理X線分光解析環境の構築と応用
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松岡興平, 河野利句也, 魚住孝幸
2. 発表標題 X線分光微細構造に対するベイズ推定を用いたモデル妥当性評価
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022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	松村 大樹  (MATSUMURA DAIJU)  (30425566)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究 部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹   (82110)	

6. 研究組織（つづき）

	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	石井 賢司  (ISHII KENJI)  (40343933)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光子科学研究所 放射光科学研究センター・上席研究員   (82502)	
研究分担者	魚住 孝幸  (UOZUMI TAKAYUKI)  (80295724)	大阪公立大学・大学院工学研究科 ・教授   (24405)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関