

共同利用研究ハイライト

走査型透過X線顕微鏡による二次電池材料の電子状態解析

細野 英司 産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター 主任研究員、
(兼) 産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ

朝倉 大輔 産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 研究グループ長、
(兼) 産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ

原田 慈久 東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センター軌道放射特性研究施設 教授、
(兼) 産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ

持続的に発展可能な低炭素社会の実現のためには、再生可能エネルギーの普及拡大による二酸化炭素の排出量の削減が必須である。二次電池は発電所等での大規模な利用から、電気自動車やモバイル機器等まで多様な利用が可能であるが、太陽光や風力発電などのクリーンな電力エネルギーの貯蔵に用いることで、再生可能エネルギーの普及拡大への大きな貢献が期待される。多数の二次電池デバイスの中で、リチウムイオン電池 (LIB) はエネルギー密度が高く電気自動車用途へ向けて、特に活発に研究されてきた。近年では、家庭用定置型LIBの普及も進んできているが、更なる特性向上への期待と共に、安全性の向上やリサイクル・リユースにも注目が集まっている。また、

発電所などでの系統用大型蓄電池として、LIBへの期待も高いが、10時間以上の電力貯蔵を可能とする長期エネルギー貯蔵技術 (LDES) への期待も高まっており、水溶液系の電解液を用いるレドックスフロー電池 (RFB) も注目されてきている。

これらの二次電池の充放電は、電気化学反応に基づくものであり、多くの場合は、電極活物質を構成する遷移金属の酸化還元反応に関わっている。革新的材料開発のためには、反応メカニズムの学術的理解に基づいた電子状態レベルからの開発指針の立案が望まれることから、我々は遷移金属の詳細な電子状態を解析することが可能な放射光軟X線を用いた解析に注目して研究を行ってきた。LIBにおいては、固体の電極活物質内でのLi

の脱挿入と、それに伴うホスト結晶中の酸化還元反応が起こる。このため、酸化還元反応の進行の度合いに空間分布が生じる。また、充放電を繰り返すことで活物質の劣化が進行した場合に、劣化の度合いについても空間分布が生じることから、活物質の電子状態解析においては、一定の広い領域の平均情報のみでなく、高い空間分解能での局所電子状態解析も行うことが理想的である。このため、我々は一般的な放射光軟X線分光だけではなく、顕微分光にも注目し研究を進めてきた^[1-3]。ここでは、分子研UVSOR BL4Uの走査型透過X線顕微鏡 (STXM) を用いた二次電池材料の局所電子状態解析について説明する。以下いずれの材料も100 nm程度の空間分解能で実験を

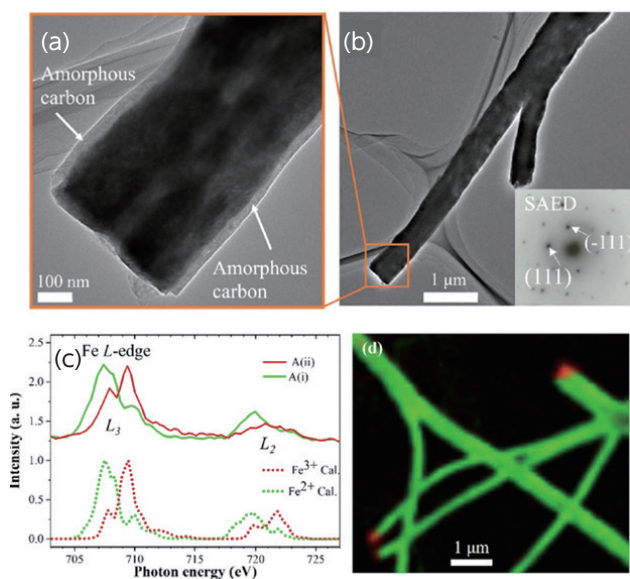


図1 カーボン被覆単結晶LFMPナノワイヤーの(a, b) TEM像と(c) Fe L端吸収スペクトルおよび(d) STXMによる Fe^{2+} と Fe^{3+} の分布解析^[5]。

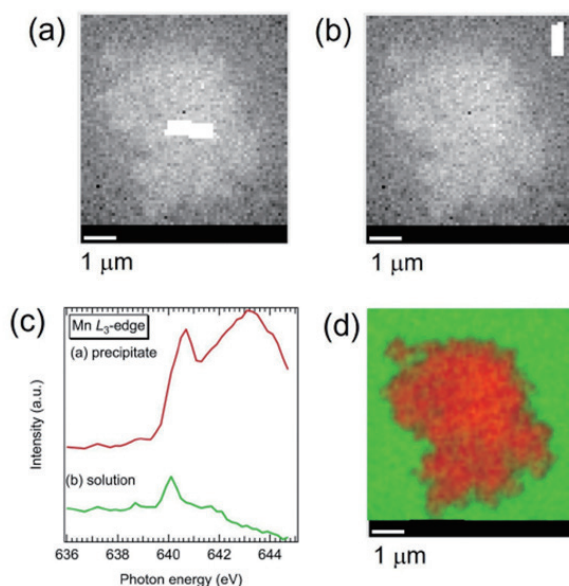


図2 沈殿物を含む電解液の(a, b) Mn L3端 STXM像と(c) 吸収スペクトルおよび(d) Mn^{2+} (緑)と Mn^{4+} (赤)の分布解析^[6]。

実施した。

まず、LIBの代表的な正極材料の一つである LiCoO_2 の充電による化学状態の空間分布の可視化について紹介する^[4]。 Co L_3 吸収端に加えて、 O K 吸収端においても初期の粒子と充電後の粒子で吸収スペクトルの形状が異なっており、 Co 3d 軌道と O 2p 軌道の混成により Co と O の両方が充電中の酸化反応に寄与していることが分かる。また、 Co と O のSTXMイメージから粒子内部の化学状態の空間分布が示され、活物質粒子内で不均一な反応が起こっていることが明らかになった。また、不活性な粒子の存在も確認した。顕微分光によって、分析対象の粒子を選択することで、より詳細な議論が可能であることを示した。

次に正極活物質の酸化劣化の可視化について、炭素被覆された単結晶 $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$ (LFMP) ナノワイヤーの例を紹介する^[5]。LFMPのFeは

形式価数上2価であるが、図1に示すように、 $\text{Fe L}_{2,3}$ 端の吸収スペクトルからはナノワイヤーの先端付近において3価であることが分かった。先端付近では炭素が未被覆であり、空気暴露によって自然酸化されたことが明らかとなった。この結果は、炭素被覆が活物質の酸化劣化を防止するために有効な手段であることを示唆した。STXMによって劣化箇所を高い空間分解能で解析可能であり、特定箇所の電子状態の情報が得られることから、STXMはLIB材料劣化解析に置いて極めて有効な解析手法であることを示した。

最後に、RFBの電解液の解析について紹介する^[6]。RFBとLIBとの最大の違いは、活物質が水溶液中に溶解しており、正極電解液と負極電解液をフローさせる機構を有することである。V系のRFBが実用化されているが、更なるエネルギー密度の向上とコストの低減を目指し、

Tiが負極、Mnが正極側の反応を担うTi-Mn系RFBの開発も行われている。この系の課題は、充電によって Mn^{2+} から生成した Mn^{3+} が不安定であり、不均化反応により Mn^{2+} と Mn^{4+} となり、Mn系酸化物が沈殿することである。図2には沈殿物を含む電解液の Mn L_3 端におけるSTXM解析結果を示す。沈殿物は Mn^{4+} から構成され、液体は Mn^{2+} であることが分かる。また、沈殿物中のTiスペクトルの強度から、多くのTiを含んだ成分であることも分かった。溶液を封止することで真空チャンバー中にセットすることができ、沈殿物と液体の局所電子状態解析が可能であることもSTXMの大きな特徴であり、STXMはRFBの電解液の解析において非常に有効な解析手法であることも示すことができた。

本研究は大東琢治氏および湯澤勇氏の見解と技術に支えられて実現しました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] K. Akada, T. Sudayama, D. Asakura, H. Kitaura, N. Nagamura, K. Horiba, M. Oshima, E. Hosono, and Y. Harada, *Sci. Rep.*, **9**, 12452 (2019).
- [2] K. Akada, T. Sudayama, D. Asakura, H. Kitaura, N. Nagamura, K. Horiba, M. Oshima, E. Hosono, and Y. Harada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **233**, 64 (2019).
- [3] W.X. Zhang, E. Hosono, D. Asakura, S. Tanaka, M. Kobayashi, N. Nagamura, M. Oshima, J. Miyawaki, H. Kiuchi and Y. Harada, *CrystEngComm.*, **25**, 183 (2023).
- [4] W.X. Zhang, E. Hosono, D. Asakura, H. Yuzawa, T. Ohigashi, M. Kobayashi, H. Kiuchi and Y. Harada, *Sci. Rep.*, **13**, 4639 (2023).
- [5] W.X. Zhang, E. Hosono, D. Asakura, H. Yuzawa, T. Ohigashi, M. Kobayashi, H. Kiuchi and Y. Harada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **266**, 147338 (2023).
- [6] D. Asakura, E. Hosono, M. Kitamura, K. Horiba, E. Magome, H. Setoyama, E. Kobayashi, H. Yuzawa, T. Ohigashi, T. Sakai, R. Kanega, T. Funaki, Y. Sato and A. Ohira, *Chem Asian J.*, **18**, e202201047 (2023).



ほその・えいじ

2004年9月慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程修了。博士（工学）。電気化学デバイスの放射光軟X線分光による空間・元素・価数・軌道選択的な電子状態解析を実施し、リチウムイオン電池およびレドックスフロー電池等の二次電池材料の充放電メカニズムの解明に努めている。



あさくら・だいすけ

2006年3月東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程修了。博士（科学）。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所博士研究員、産業技術総合研究所特別研究員を経て現在に至る。軟X線吸収分光や軟X線発光分光等の放射光分光を活用して、二次電池材料や燃料電池材料の電子状態の解明を進めている。



はらだ・よしひさ

2000年3月東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。博士（工学）。理化学研究所基礎科学特別研究員・連携研究員、東京大学大学院工学系研究科特任講師、特任准教授、東京大学物性研究所准教授を経て現在に至る。軟X線発光分光法の開拓・高度化・普及に努め、特に溶液の電子状態解析手法の新規開拓およびその一環として二次電池材料・燃料電池材料の電子状態分析に力を入れている。