

オペランド軟X線発光分光による 二次電池電極材料の酸化還元反応の観測

朝倉大輔

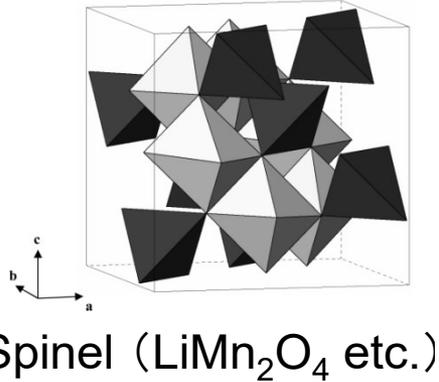
産業技術総合研究所

省エネルギー研究部門エネルギー界面技術グループ

2016年11月11日 立命館大学SRセンター公開シンポジウム
～軟X線分光を用いた二次電池研究の最前線～

目的: 二次電池の高性能化

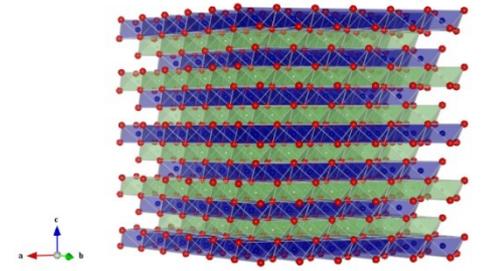
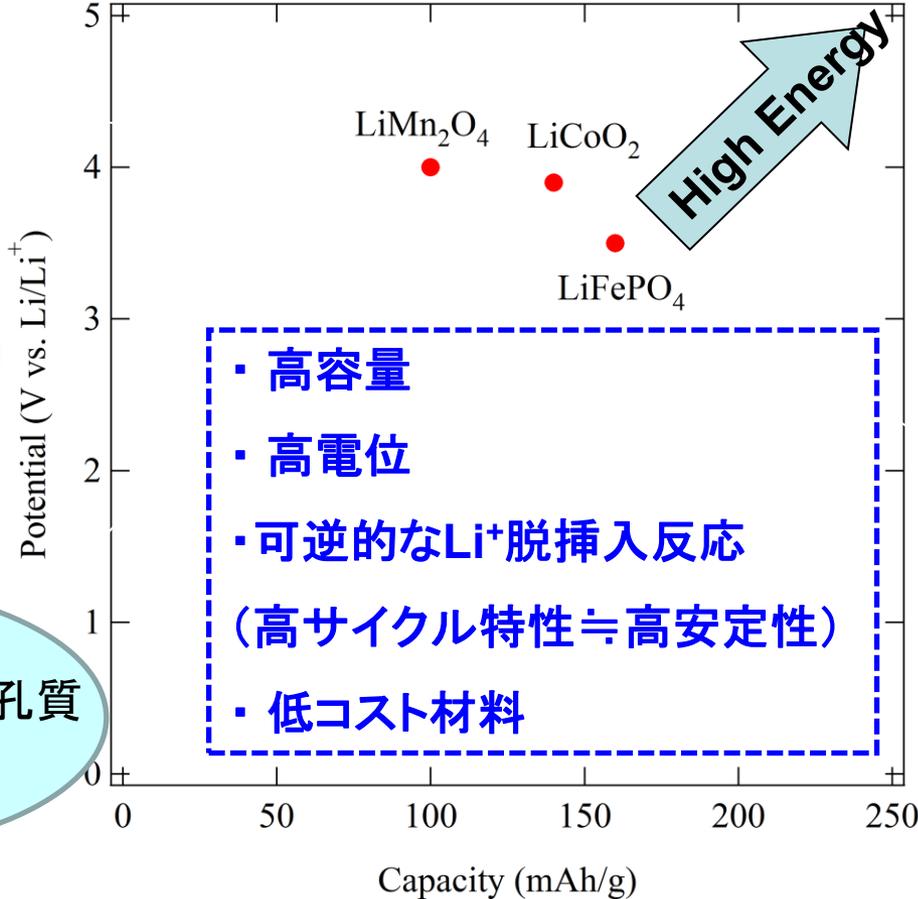
リチウムイオン電池正極材料



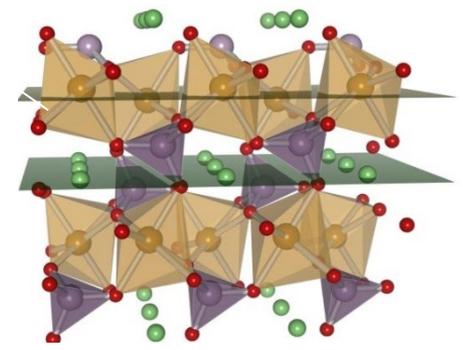
T. Kashiwagi, *et al.*, JPCB, (2006) 110, 4998.

電極材料の条件

- ・Li脱挿入可能な多孔質
- ・酸化還元サイト



Rock salt (LiCoO_2 etc.)



Olivine (LiFePO_4 etc.)

F. Zhou, *et al.*, PRL, (2006).

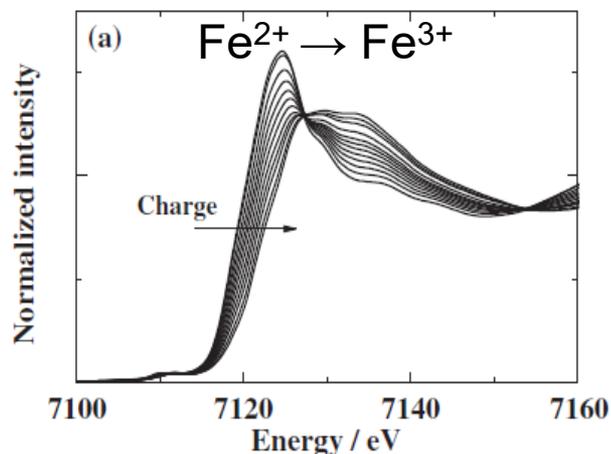
化学的、電気化学的、材料科学的、構造物性的な予見・経験論に基づく物質開発

+

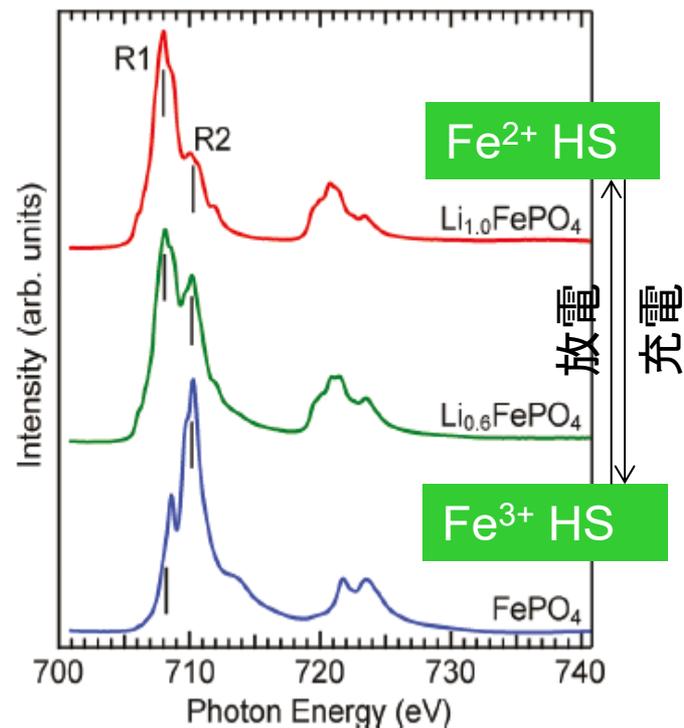
電子物性的な知見に基づく物質開発

硬X線 / 軟X線

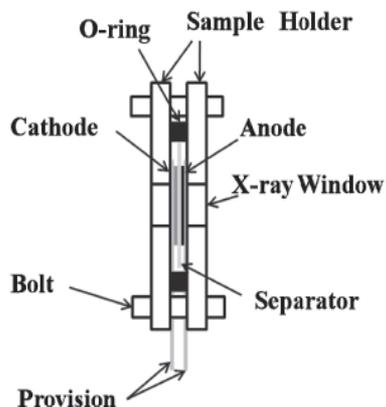
LiFePO₄, Fe K-edge XANES



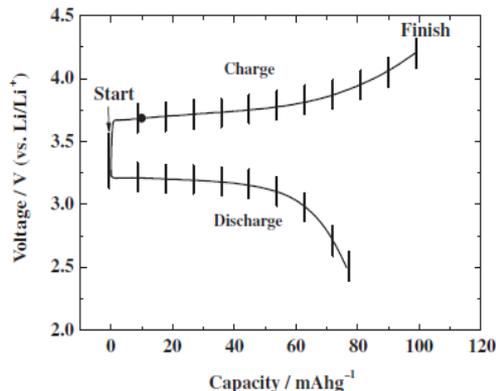
LiFePO₄, Fe L_{2,3}-edge XAS



In situ cell



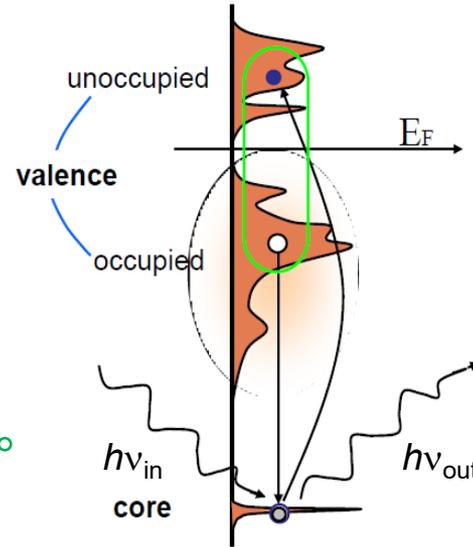
Charge-discharge curves



S. Kurosumi, M. Oshima, A. Yamada *et al.*
and N. Mizuno, JPCC (2011).

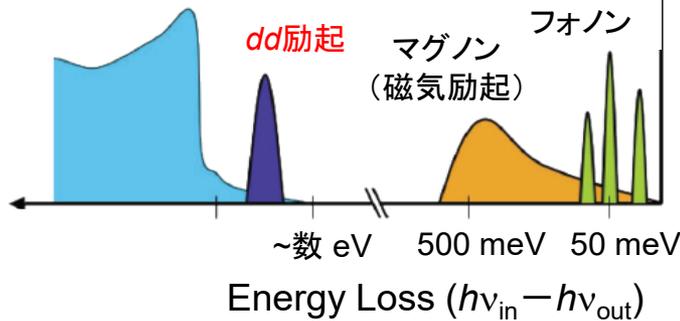
軟X線発光分光 (XES)

- ・ 元素選択性に優れる。
- ・ *dd* 励起。
- ・ Charge-transfer (CT) 励起。
- ・ Photon-in/photon-out
⇒ 検出深度が深い (~100 nm)
- ・ 励起エネルギーの選択の仕方
で 価数ごとの情報を抽出できる可能性。

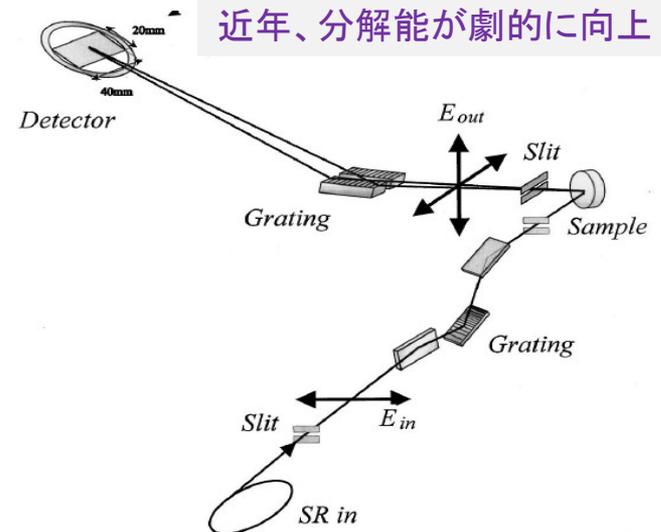


共鳴励起を使ったXESは、Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS)とも呼ばれる。

電荷移動(CT)励起



L. J. P. Ament *et al.*, Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).

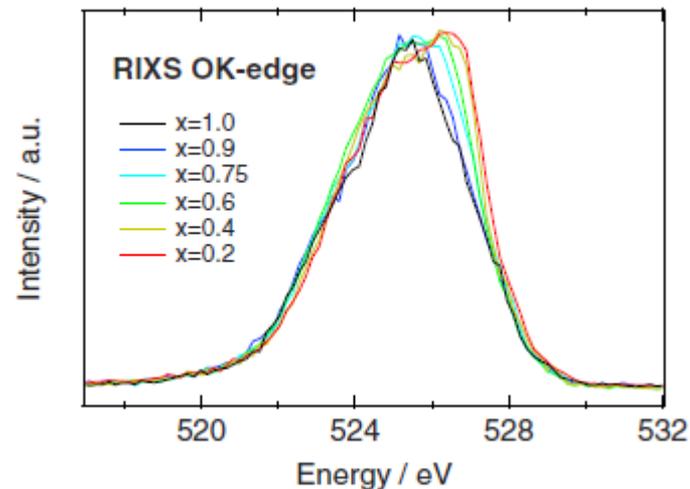
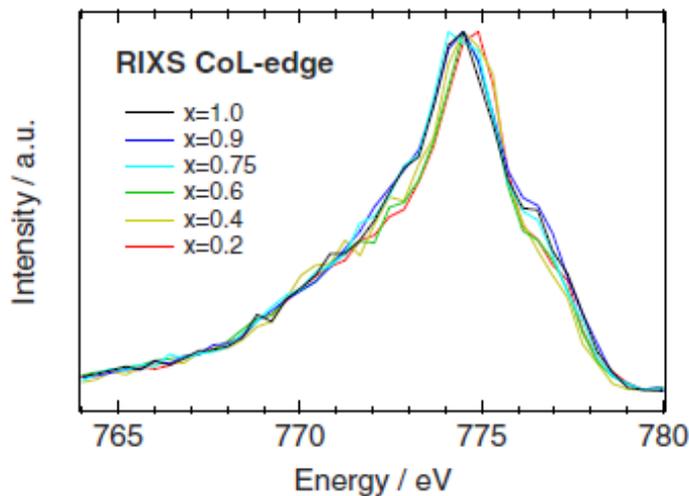
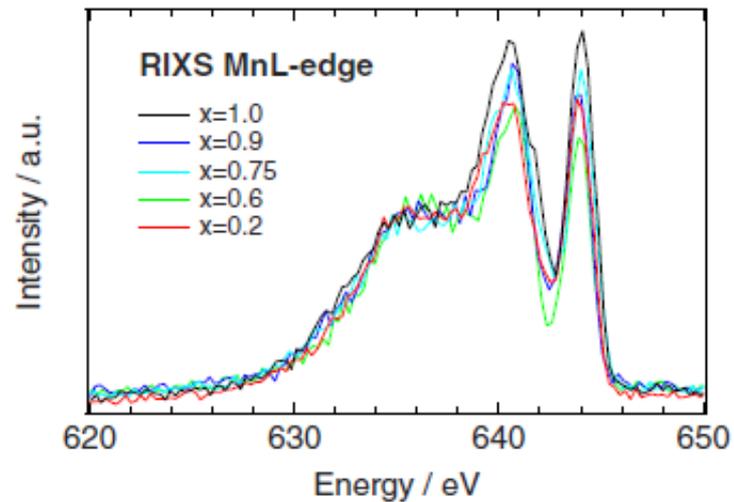
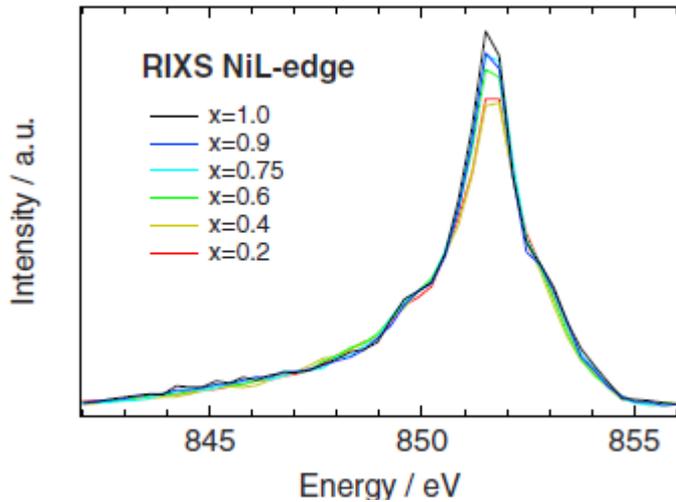


近年、分解能が劇的に向上

電極材料に対する軟X線RIXSの事例

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の *ex situ* RIXS

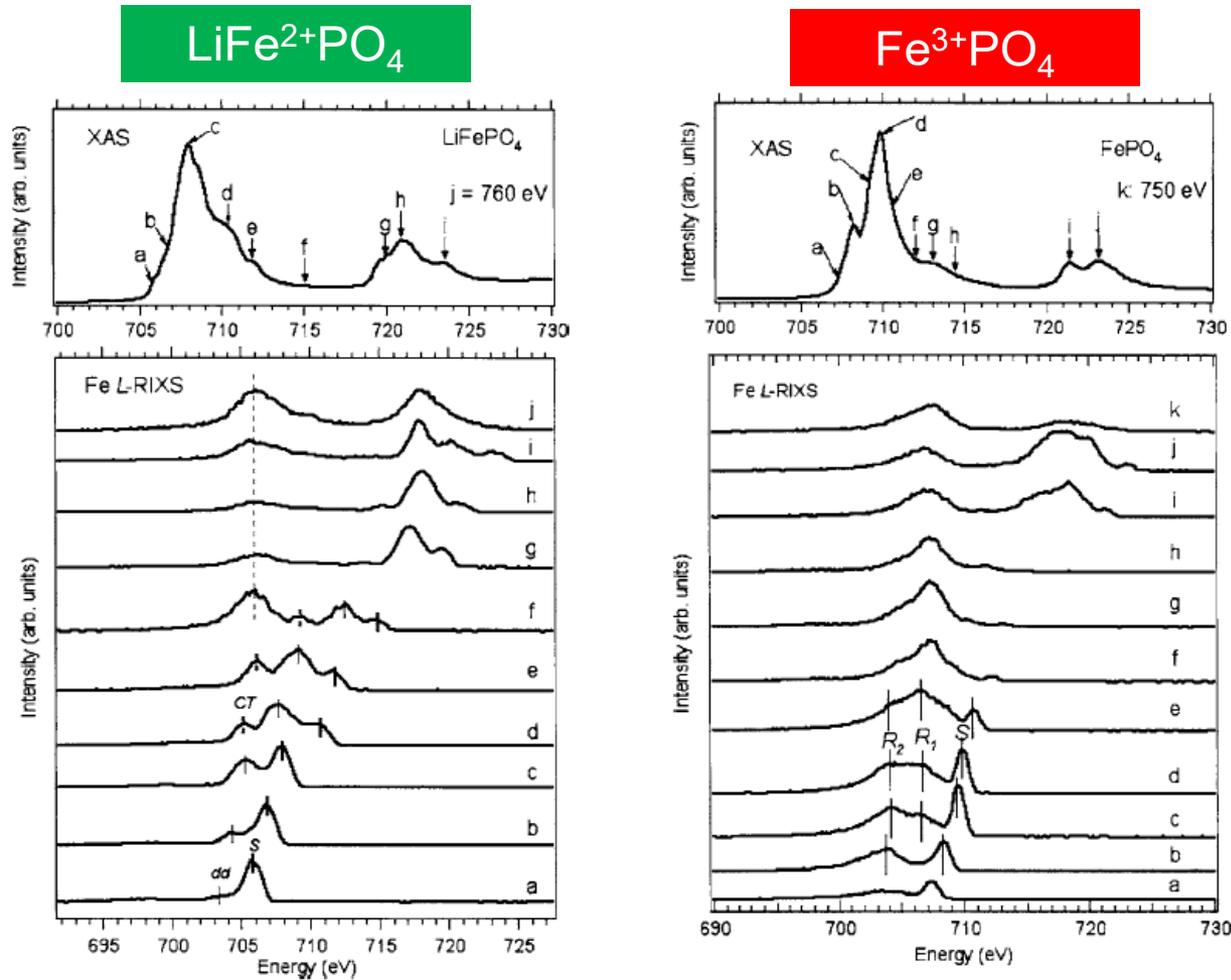
(H. M. Hollmark *et al.*, J. Electrochem. Soc. **157**, A962 (2010). U41-PGM, BESSY II)



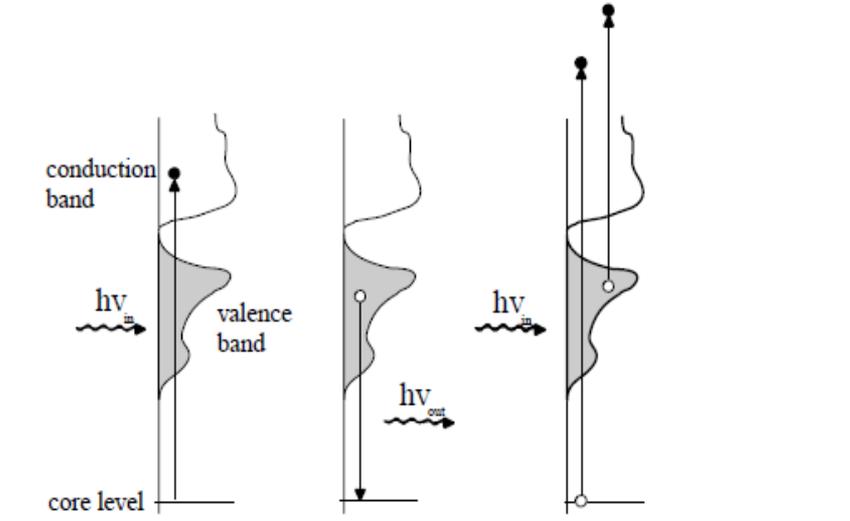
電極材料に対する軟X線RIXSの事例

Li_xFePO_4 の *ex situ* RIXS

(A. Augstsson *et al.*, J. Chem. Phys. **123**, 184717 (2005). IDBL7.0.1, ALS)



電極材料にXES/RIXSを使うメリット



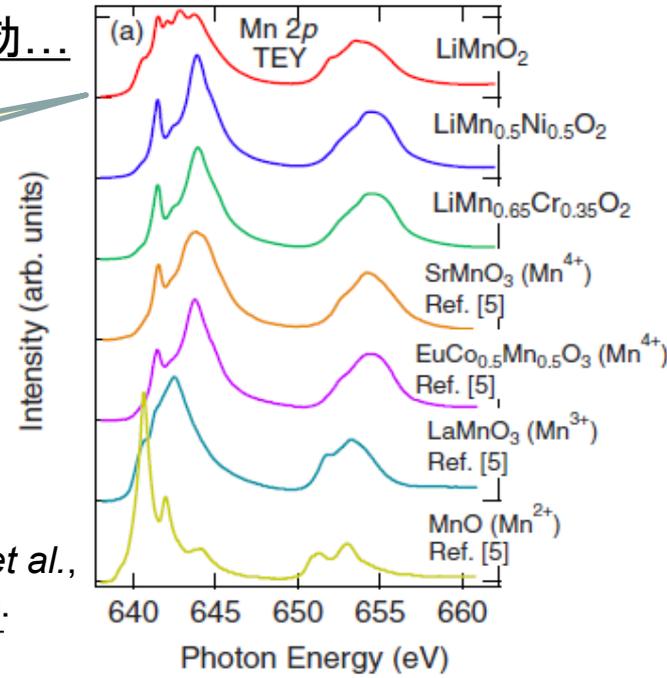
吸収(XAS) 発光(XES) 光電子(XPS)

光電子分光

- ・ 元素選択性の面で、価電子帯の測定は行いにくい。
- ・ 浅い検出深度。(SX-PES)
- ・ photon-in/electron-out

XASは有効...

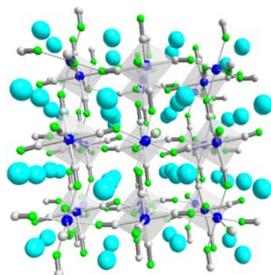
複数の(価数)状態が共存している系で、状態ごとに電子構造パラメータを導出することが難しい場合がある。



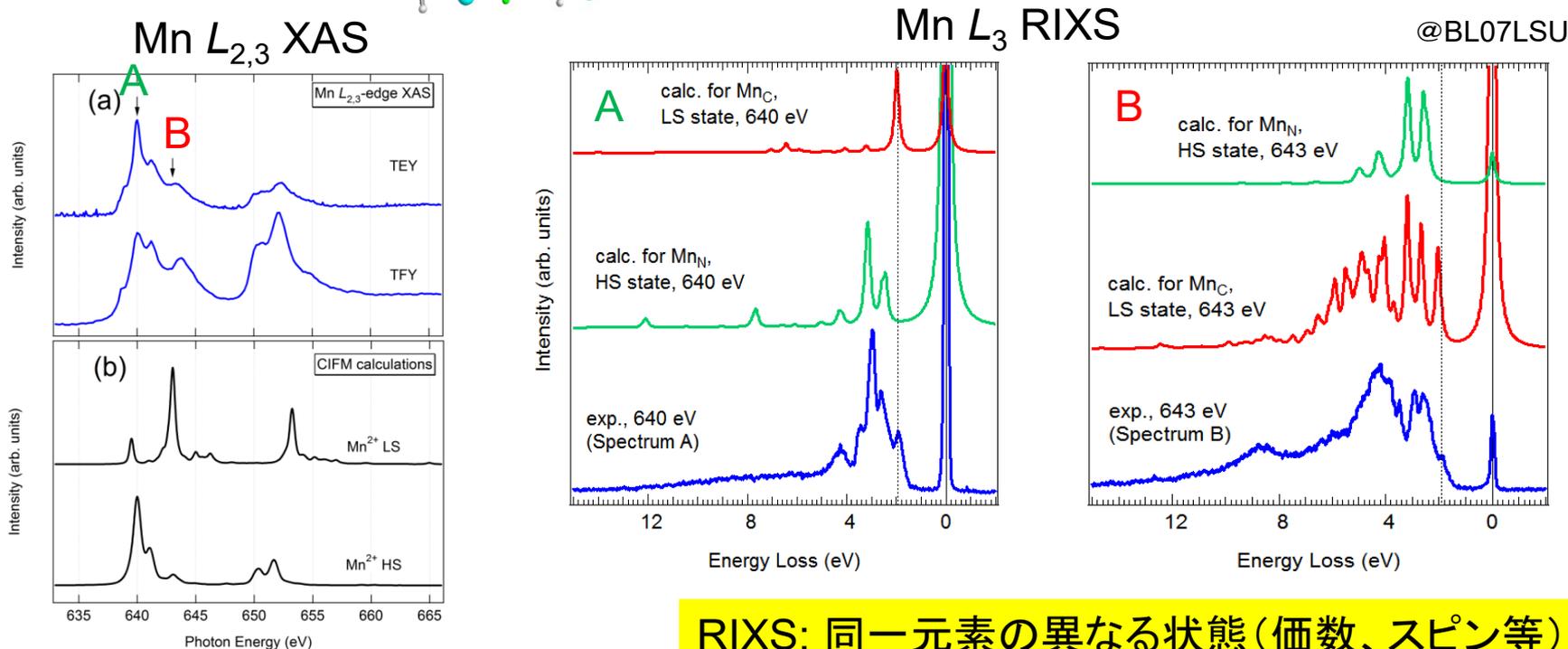
H. Wadati *et al.*, APL (2010).

RIXS の状態選択性

$K_{1.7}Mn_{0.9}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ プルシアンブルー類似体

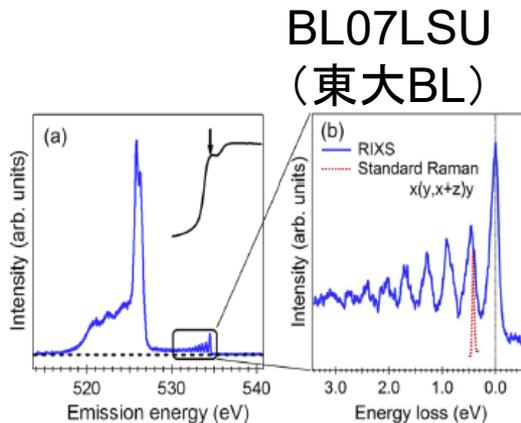


電極性能:
DA, M. Okubo *et al.*,
JPCA (2012).

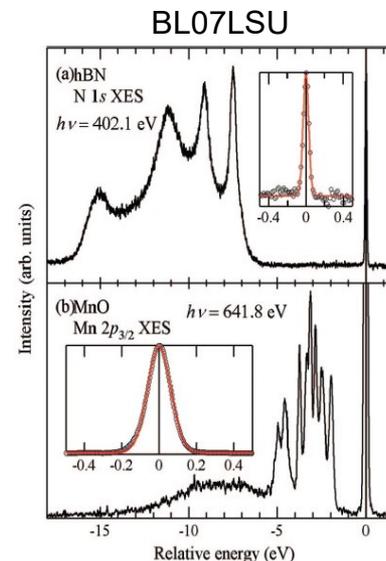


RIXS: 同一元素の異なる状態(価数、スピン等)を区別するのに効果的な手法。

溶液セルを用いた高分解能XES



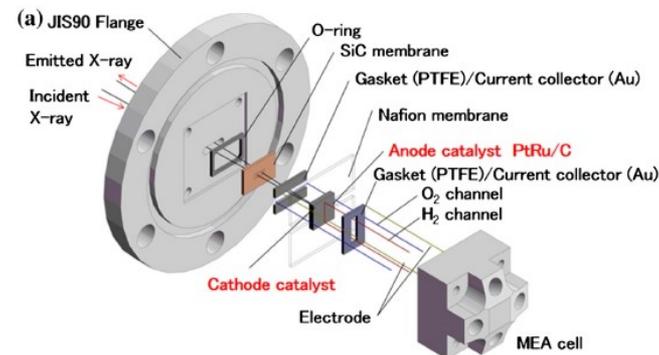
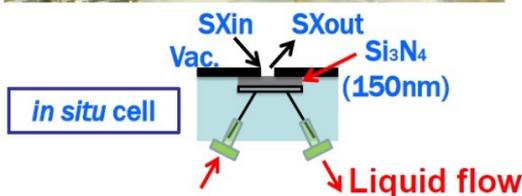
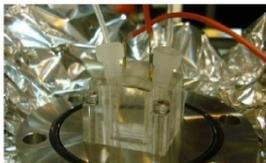
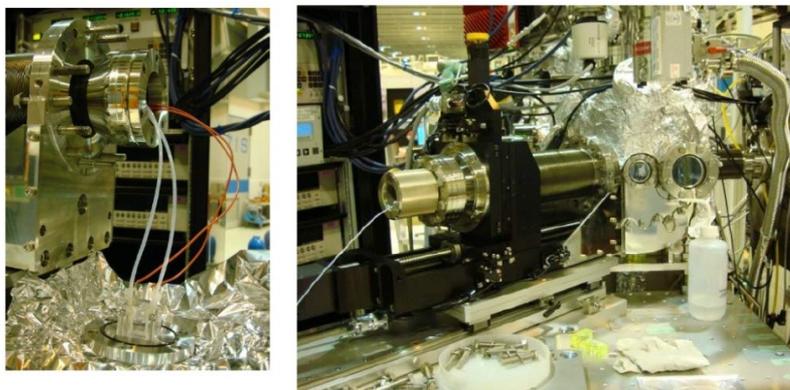
Y. Harada *et al.*,
PRL **111**, 193001
(2014).



Y. Harada *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).

燃料電池触媒用のIn situセル

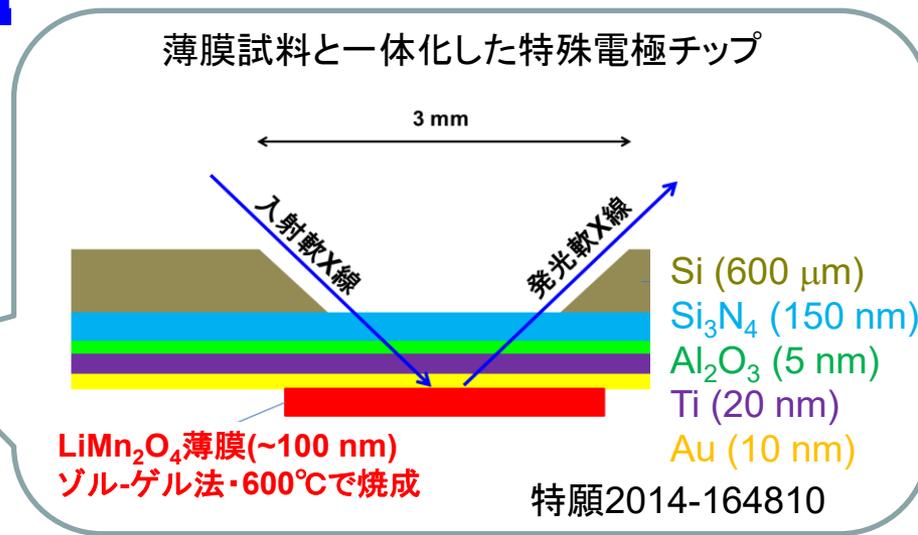
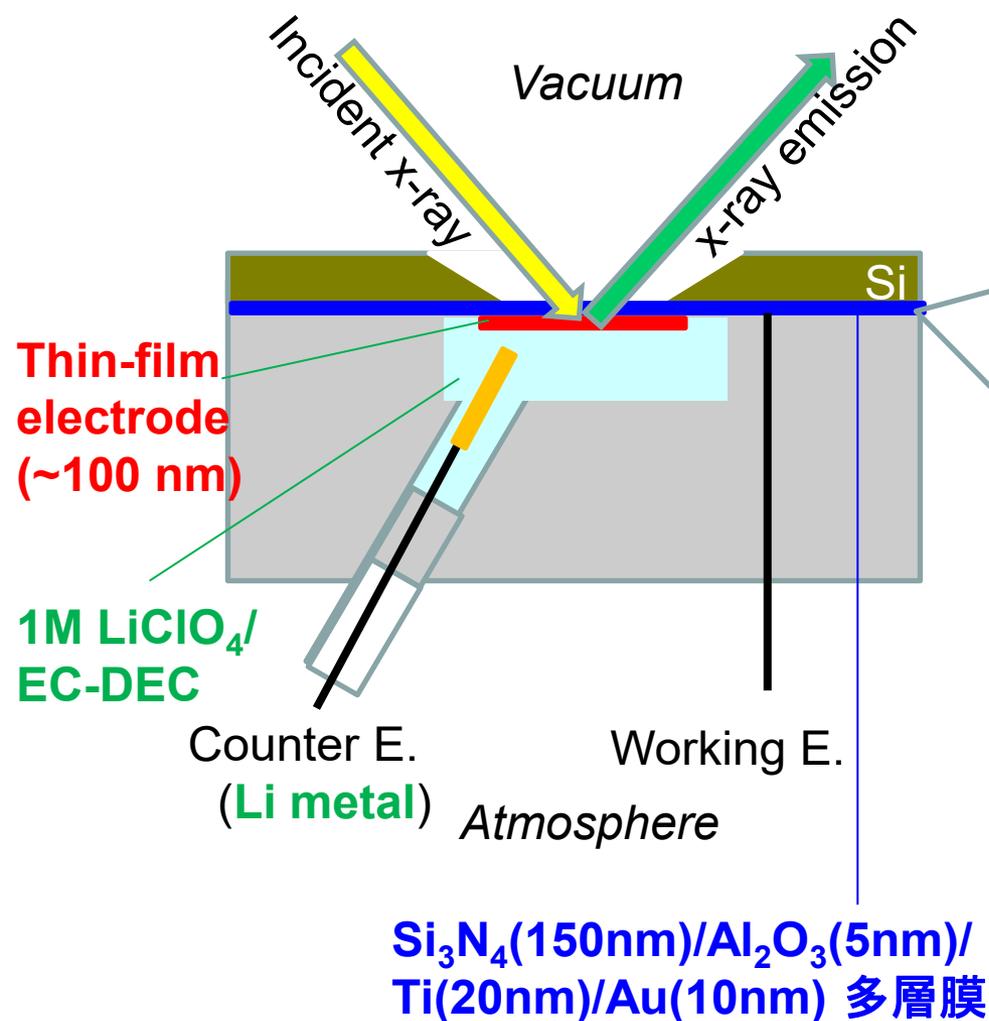
H. Niwa *et al.*, Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).



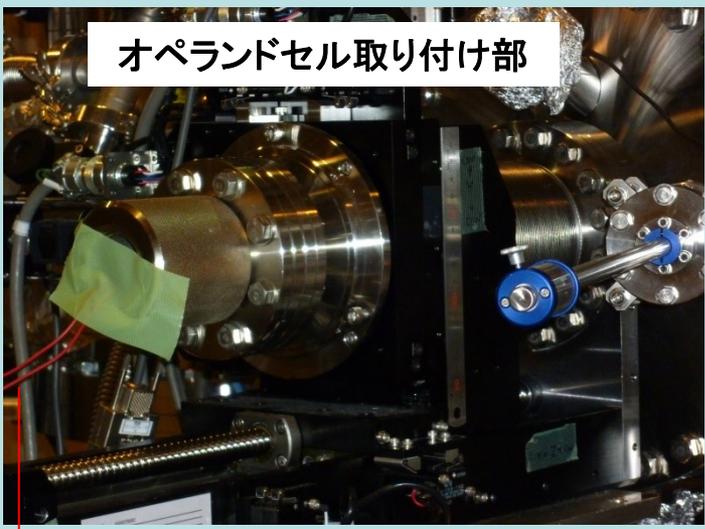
→ リチウムイオン電池電極用に改良

リチウムイオン電池電極用オペランドセル

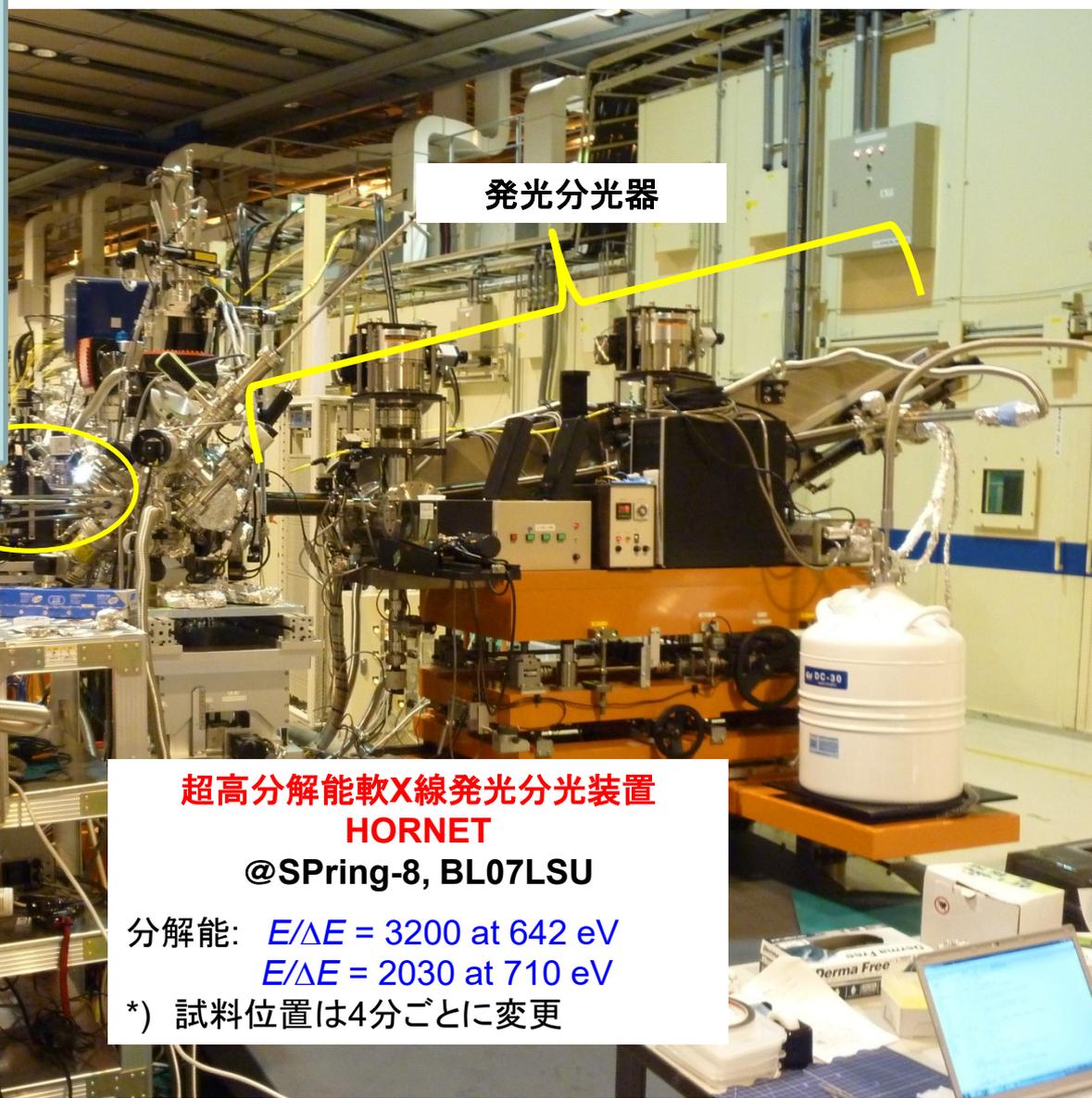
試料(電極活物質): 窓材上に薄膜として直接作



オペランドセル取り付け部



発光分光器



ポテンシオ
スタートへ

超高分解能軟X線発光分光装置
HORNET

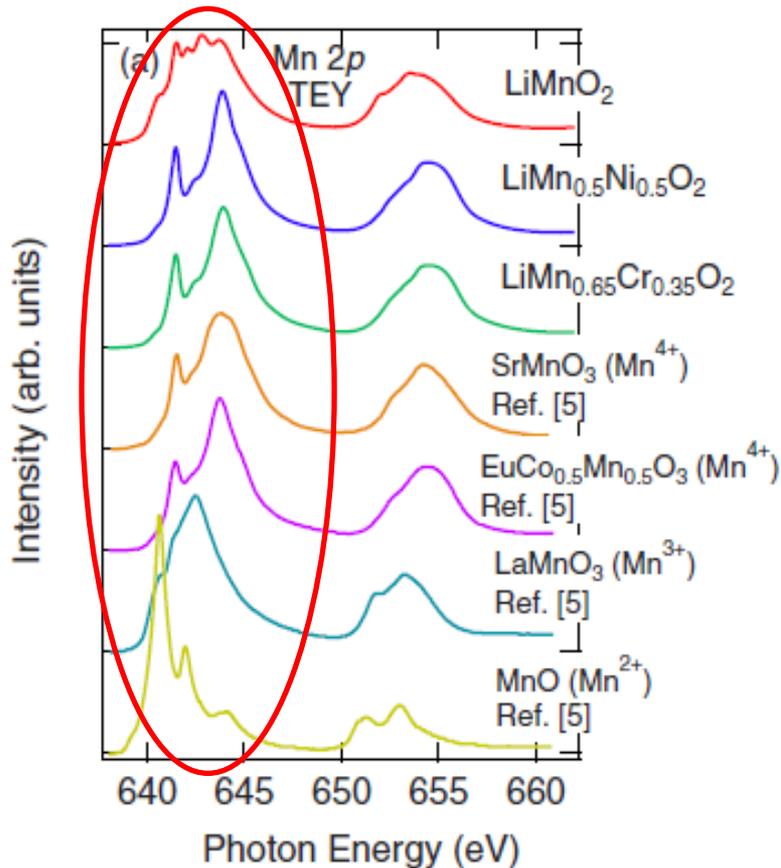
@SPring-8, BL07LSU

分解能: $E/\Delta E = 3200$ at 642 eV
 $E/\Delta E = 2030$ at 710 eV

*) 試料位置は4分ごとに変更

Y. Harada et al., Rev. Sci. Instrum. 83 (2012) 013116.

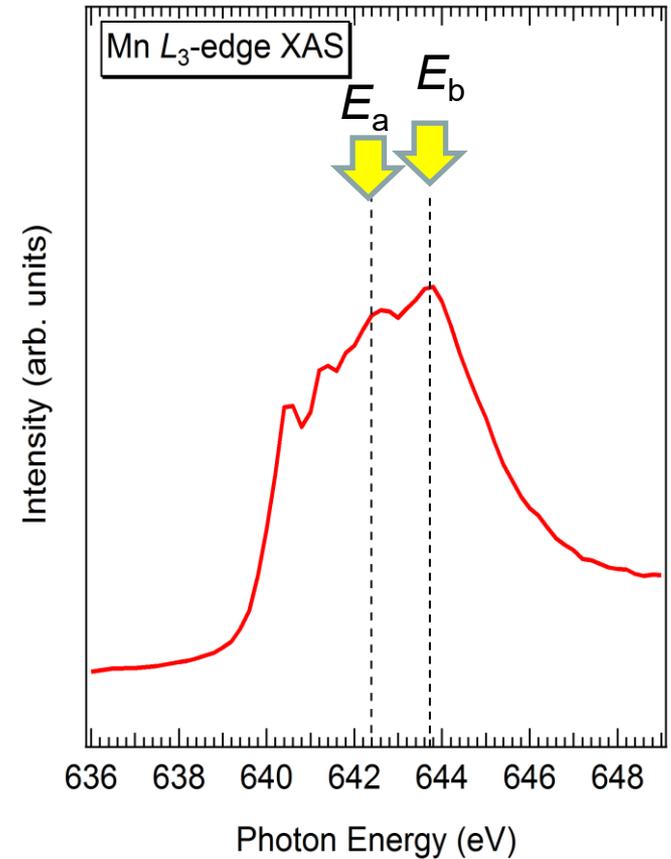
1. LiMn₂O₄



H. Wadati *et al.*, APL (2010).

LiMn₂O₄ 薄膜のPFY XAS

@BL07LSU

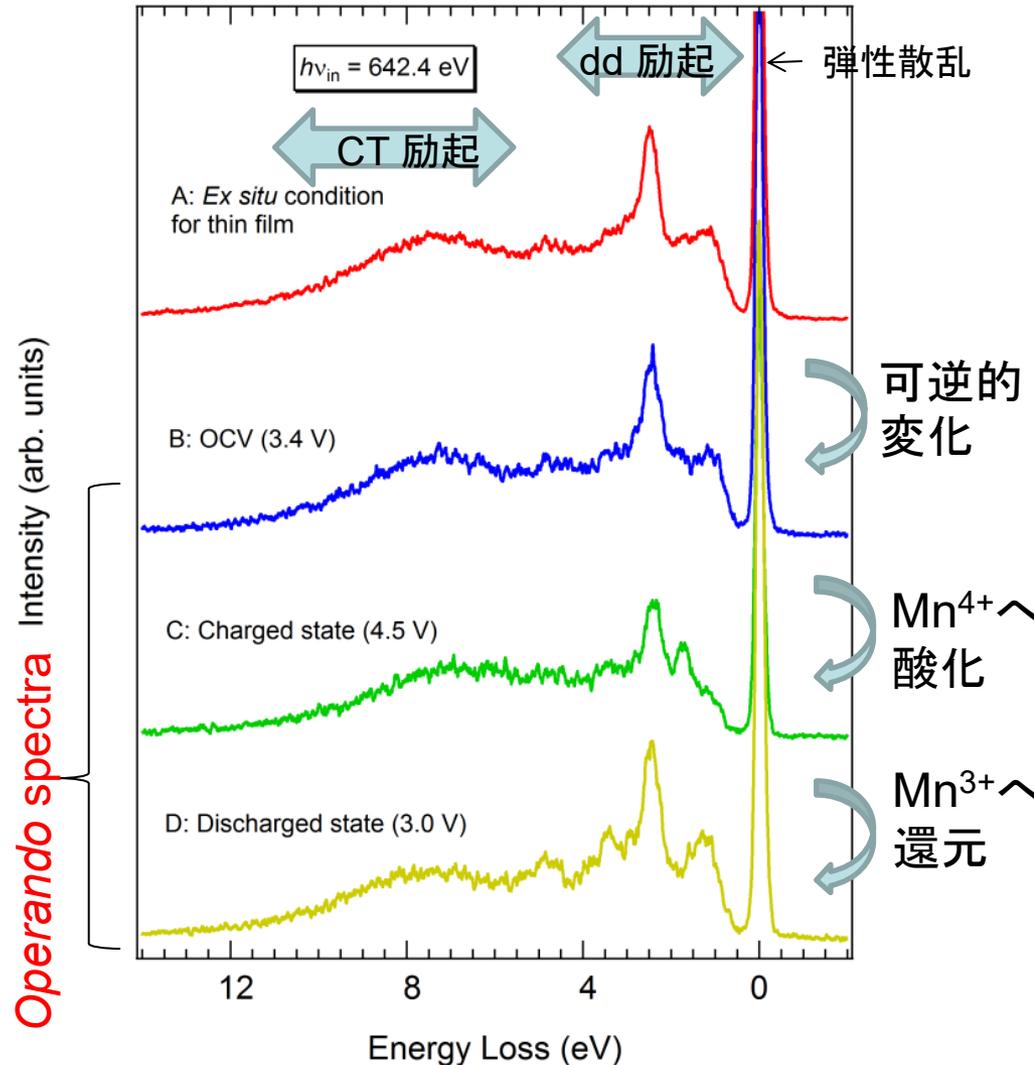
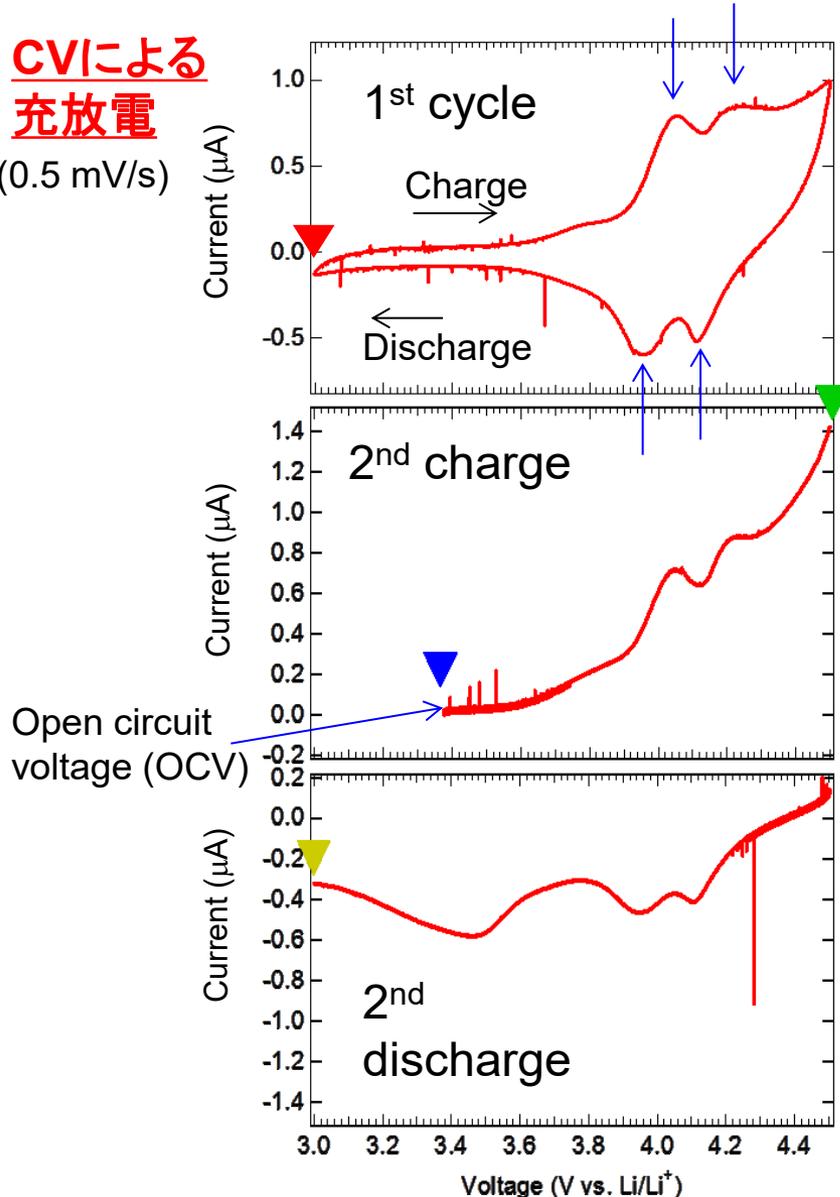


Mn³⁺、Mn⁴⁺が共存

Operando RIXS (E_a : 642.4 eV)

CVによる
充放電

(0.5 mV/s)



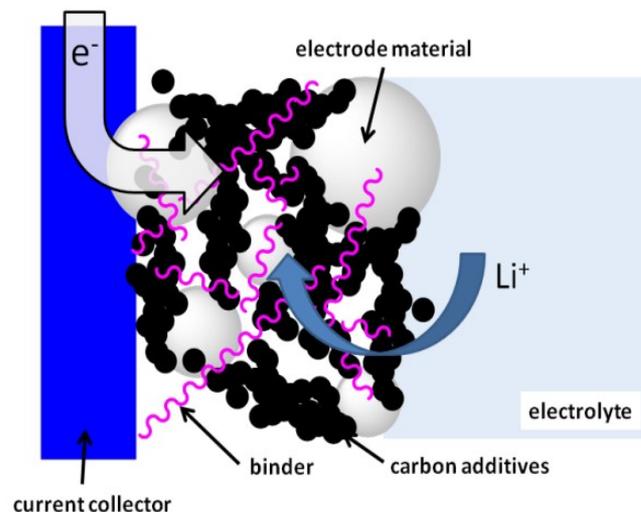
DA et al., *Electrochem. Commun.* 50, 93 (2015).

まとめ

- 電極材料薄膜に対して、遷移金属 L_3 端におけるオペランドRIXSを行った。
- 高分解能RIXSの適用で、価数ごとに詳細な解析・解釈が可能。
- 多重項計算による解析も実施した。 LiMn_2O_4 においては、 $\text{O } 2p$ 軌道も、酸化還元反応・充放電反応に大きく寄与。

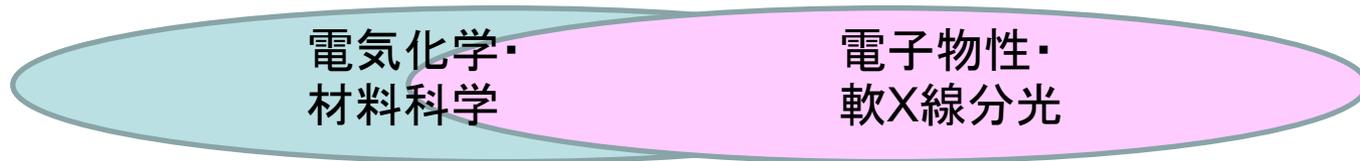
今後の展開

- 酸化物材料の $\text{O } 1s$ XES, RIXS
- 一般的な粉末試料への適用。
- 電解液へのビームダメージの軽減。
- オペランドXASの併用。



電池材料の軟X線分光の課題

- XASの実験自体は一般的になってきたが...
- 電子物性・軟X線分光の基礎に立脚した解釈。
- 適切な理論計算の必要性。
- 材料開発へのフィードバック



- 軟X線分光以外の分析手法の併用も重要。
- 目的・対象に応じた適切な手法の使い分け。

Acknowledgements

AIST

E. Hosono
Y. Nanba (Kyushu Univ.)
M. Okubo (UTokyo)
T. Sudayama
H. Matsuda

KEK-PF

K. Amemiya

ALS, LBNL

J.-H. Guo

JASRI SPring-8

T. Muro
M. Kotsugi (Tokyo Univ. Sci.)
Y. Tamenori

UTokyo

Y. Harada
J. Miyawaki
H. Niwa (Univ. of Tsukuba)
H. Kiuchi (Kyoto Univ.)
K. Yamazoe
M. Oshima
H. Wadati
J. Okabayashi
T. Mizokawa (Waseda Univ.)

Utrecht Univ.

F. M. F. de Groot

Okayama Univ.

K. Okada

本研究は、科研費若手Bの助成を受け実施され、東大物性研究所・東大放射光連携機構の共同利用制度を利用させていただきました。一部は、経済産業省 日米エネルギー環境技術研究・標準化協力事業の一環として実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。また、本研究の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援を受けて、産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設において実施されました。