ウェブサイト公開用

(様式10)

(海外特別研究員事業)

2019年 4月 3日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度	29年度
受付番号	742
氏 名	雨口管电

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。 なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

1. 用務地(派遣先国名)用務地: アルゴンヌ国立研究所 (国名: 米国)

記

- 研究課題名(和文)<u>※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。</u>
 酸化物電極特性への歪場の影響の解明と高容量化に向けた利用
- 3. 派遣期間: 平成 29年 4月 2日 ~ 平成 31年 4月 1日

4. 受入機関名及び部局名

Dr. Hoydoo You, Physicist, Argonne National Laboratory

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意
 (研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)
 (注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

5. 所期の目的の遂行状況及び成果

CO2 削減や石油使用量縮小のために普及が求められている電気自動車やハイブリッド自動車 では動力源となる蓄電池がキーテクノロジーであり、ガソリン車の航続距離に比肩する性能実現に は、リチウムイオン電池(LIB)を始めとする蓄電池の高容量化が必要である. LIB における蓄電池 全体のエネルギー密度の大部分は正極に用いられている酸化物電極により規定される. したがっ て、新たな高容量正極材料の開発がこれらの自動車普及のための喫緊の課題である.

これまでの LIB 正極材料では, 遷移金属の価数変化を前提に材料の設計が行われてきた. 酸化物電極の更なる高容量化を図るには, 酸素を結晶格子に繋縛するための遷移金属と酸素間との混成軌道形成メカニズムの理解と, この混成準位の電荷保障反応を積極的に利用した電極の開発が必要不可欠である. しかし, これまで行われてきた元素の選択のみによる電子状態の制御では, 混成準位の柔軟な設計は難しい. そこで, 本研究では酸化物電極が組織を形成した結果, それぞれの相に誘起される局所歪により軌道混成が促進されることに着目し, このメカニズムを積極的に利用した高容量電極の開発を目指し, 種々の解析手法の開発に取り組んでいる.

偏光共鳴 X線回折分光法の開発

ある注目元素周りの歪などの局所構造を解析するには、X-ray absorption fine structure (XAFS) 解析をするのが一般的である.しかし、電池活物質に用いる多結晶粉体試料を用いた解析では、 方位に関する情報が平均化されるため、本来三次元である構造の情報が一次元に圧縮され、局 所歪の観測が困難である.そこで本研究では、直線偏光を有するX線と、回折線からXAFSを測 定する共鳴 X線回折分光法(RXDS)を用いることで、多結晶粉体試料であっても試料の方位を 区別した偏光情報を取得し解析する手法を開発した.本解析手法に関しては現在投稿準備を進 めている.

Li 過剰系正極材料の軌道混成解析

本研究の着想に至った Li 過剰系正極材料 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂の Ni 並びに Mn の K 吸収端 における XAFS 解析を行なった(図 1 [1].). Ni の X-ray absorption near edge structure (XANES) (図 1a)からは、充放電に伴い Ni が+II 価と+IV 価の間で価数変化していることが分かる. さらにこ のスペクトルにおける遷移を区別するために、スペクトルの二階微分を行なった(Figure 1b). この 微分スペクトルの中で特にβの遷移は Ni から酸素への顕著な電荷移動で生じることが知られてお り、これは軌道混成強度のよい指標となる. LiNiO₂ などの通常の層状岩塩型構造の材料では、こ のβのピークは充電により弱まる、つまり軌道混成が減衰することが知られている. 一方この材料で は、図 2b 中の矢印で示すように、充電により軌道混成が強まっていることが実験的に直接確認で きた. extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)解析 (Figure 1c)より、Ni の局所構造の解 析を行い、それを元に第一原理計算を行なった結果、このような軌道混成の強化は、Ni 周りに生 じる顕著な局所歪によって生じることが明らかとなった. これは本研究のアプローチを原理的に裏 付ける重要な結果である. 同内容は American Chemical Society の The Journal of Physical Chemistry C 誌にて報告を行った [1].



Figure 1. XAFS of Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ at Ni K-edge. (a) XANES at different charge/discharge states. Broken lines indicate the spectrum of the as-synthesized sample for the comparison purpose. (b) Second derivative spectra for the Ni-K edge XANES spectra at different charge/discharge states. α , β and γ denote a pre-edge transition (α) and dipole transitions from 1s to 4p orbitals with (β) and without (γ) a shake-down process, respectively. (c) Amplitudes of Fourier transforms obtained from EXAFS at different charge/discharge states. Broken line indicates the profile of the as-synthesized sample for the comparison purpose. The exhibited radial distance is underestimated because of the phase change of the photoelectron wave by the atomic potentials. Spectra of NiO and LiNiO₂ are also exhibited as reference data of the Ni valence state of +II and +III, respectively. *Reprinted (adapted) with permission from T. Kawaguchi, M. Sakaida, M. Oishi, T. Ichitsubo, K. Fukuda, S. Toyoda, and E. Matsubara, J. Phys. Chem. C* 122, 19298 (2018). *Copyright 2019 American Chemical Society*.

Crystal Truncation Rod の直接解析法の開発

試料の表面近傍の構造や歪を解析する手法として, crystal truncation rod (CTR)解析がある.この手法は次に述べるコヒーレントX線回折イメージング法に類する手法で,情報は一次元方向に限定されるものの,結晶の表面近傍の構造を高い空間分解能で分析できる.一般に,試料像をX線の散乱から再構成をするためには,測定を通じて失われてしまう散乱振幅の「位相」情報が必要である.そこで本研究では,信頼性の高い解析が実施できるよう,ヒルベルト変換を用いた直接法による解析法を開発した(Figure 2, [2]).本内容の詳細は International Union of Crystallographyの Journal of Applied Crystallography 誌で報告を行った [2].



Fig. 2 (a) A simulated electron density distribution (blue circle) and the reconstructed distribution by analyzing the scattering data (orange solid line). The substrate crystal lattice is depicted as gray vertical bars. (b) Simulated lattice expansion (blue dashed line), the reconstructed profile by analyzing the scattering profile (orange solid line) and that of the flipped profile (orange dotted line). Arrows indicate the noise derived from the Fourier transform of the limited range of the structure factor. *Reproduced with permission of the International Union of Crystallography*.

CTR による電気化学二重層の可視化

電極界面反応の解析は, 蓄電池電極の安定性や反応の律速段階を理解するために必要不可 欠である. そこで, 本研究では先の CTR の直接解析法を用いて, モデル電極としての Pt 電極を 対象に, 電極・電解液界面に形成される電気化学二重層の可視化を行なった(Figure 3, [3]). そ の結果, CsF 水溶液中の Pt 単結晶電極上では, Stern layer として知られる溶媒和した Cs の吸着 構造が存在することが明らかとなった. 本内容の詳細は American Chemical Society の Journal of Physical Chemistry Letters 誌にて報告を行った [3].



Figure 3. Density profiles of the four layers $(\alpha - \delta)$ obtained from the fits. The distances are measured from the top Pt(111) layer. The water background density is subtracted. *Reprinted (adapted) with permission from Y. Liu, T. Kawaguchi, M. S. Pierce, V. Komanicky, and H. You, J. Phys. Chem. Lett.* 9, 1265 (2018). Copyright 2019 American Chemical Society.

Bragg coherent diffractive imaging による合金触媒粒子中の組成再分配の観察

現在,有機化学反応や電気化学反応では,高い触媒活性を有する合金系の不均一系触媒が 精力的に開発されている.この触媒では,触媒反応の前後で表面における合金組成の変化が報 告されており,そのような組成変化は触媒活性に顕著な影響を及ぼす.したがって,合金触媒材 料のさらなる設計・開発には,そのような組成再分配をその場(in situ)観察し理解することが必要 不可欠である.

触媒材料のその場観察技術として、X線の高い透過力と非侵襲性、高い空間分解能(約 10 nm 程度)を利用した coherent diffractive imaging(CDI)と呼ばれる新たな顕微法が、近年着目されて いる. この手法では、干渉性の高い(coherent)X線を試料に照射し、得られた散乱パターンを用い て計算機による再構成計算を実施することで試料像を得る. さらに結晶からの Bragg 回折を用い て CDI を行う Bragg CDI (BCDI)では、電子密度や格子定数の三次元分布を、試料を大きく回転 させることなく(通常 1°以下の回転)取得できるため、試料環境の自由度が高く、動作化の合金 触媒中の組成変化を可視化できる可能性がある.

本研究では、酸化・還元雰囲気における昇温下の Pt-Rh 合金触媒ナノ粒子を対象に、BCDIを 用いたその場観察を行った.このナノ粒子では、酸化雰囲気下では粒子表面近傍が Pt-rich にな る一方、還元雰囲気では表面近傍が Rh-rich になる組成再分配現象が、本手法を用いることで世 界で初めてその場観察された.このような組成再分配は触媒表面で進行する化学反応に顕著な 影響を与えるため、本観察結果は非常に重要であると言える.また本手法は他の手法では解析が 困難な、粒子中の歪分布のその場観察ができることから、蓄電池酸化物電極の解析に非常に有 効な手段である.本内容の詳細は、現在論文への投稿準備を進めている.

- [1] T. Kawaguchi, M. Sakaida, M. Oishi, T. Ichitsubo, K. Fukuda, S. Toyoda, and E. Matsubara, J. Phys. Chem. C **122**, 19298 (2018).
- [2] T. Kawaguchi, Y. Liu, A. Reiter, C. Cammarota, M. S. Pierce, and H. You, J. Appl. Crystallogr. **51**, 679 (2018).
- [3] Y. Liu, T. Kawaguchi, M. S. Pierce, V. Komanicky, and H. You, J. Phys. Chem. Lett. 1265 (2018).