

令和3年6月30日

報道機関 各位

東北大学  
理化学研究所  
早稲田大学  
北陸先端科学技術大学院大学

## 電池材料粒子内部の高精細な可視化に成功 ～多次元イメージング計測とデータ科学の連携～

### 【発表のポイント】

- 電池材料など複雑・不均一な内部構造を分析するナノ顕微鏡や化学分析ツールが求められている
- リチウム電池正極活物質粒子内部の化学状態を高分解可視化
- 放射光計測データのデータクラスタリングにより構造の抽出・分類に成功
- 先端材料のナノ機能分析の効率化に期待

### 【概要】

電池材料などとして使われる、内部構造が複雑な先端材料の働きについては未だ不明な点が多く、内部の形状だけでなく化学状態を高解像で可視化するツールの確立が急務です。東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 石黒志助教（理化学研究所放射光科学研究センター 客員研究員）、高橋幸生教授（理化学研究所放射光科学研究センター チームリーダー）、東北大学大学院工学研究科 上松英司大学院生（理化学研究所放射光科学研究センター 研修生）、早稲田大学 大久保将史教授、産業技術総合研究所 細野英司博士、北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 ダム ヒョウ チ教授らの共同研究グループは、リチウム電池正極材料の一つであるニッケル-マンガン酸リチウム粒子の1粒に対して、2次元空間での試料の高空間分解能化学状態可視化技術である「タイコグラフィ-XAFS法」<sup>[1][2]</sup> 測定を大型放射光施設「SPring-8」<sup>[3]</sup> で行い、計測データを粒子内部のマンガンとニッケルの元素分布や価数分布のデータマイニングと連携させることで、粒子内部の複数の不均一な構造の可視化に成功しました。

本研究成果は今後、さまざまな先端機能性材料のナノ構造・化学状態分析に応用されるものと期待できます。

本研究成果は、米国現地時間令和3年6月17日に、学術専門誌「*The Journal of Physical Chemistry Letters*」のオンライン版に掲載されました。

## 【詳細な説明】

### 背景

近年、電池材料などに使われている先端機能性材料は、ますます複雑化しています。一方、実動中に「材料の働きが隅々まで行き渡っているのか?」、  
「一部しか働いていないのではないか?」、「どこから劣化しているのか?」  
などという問いについては、特にナノスケールの領域で未だに多くの事象がブラックボックスとなっています。リチウム電池正極材料も粒子レベルで形状・組成・構造を均一に合成できるわけではなく、電池としての働きは本質的に不均一であり未知な部分も多くあります。より高性能・高効率な材料開発のためには、材料の構造・機能の関係性を試料内部深くまで高解像で明らかにする手法が望まれています。

放射光 X 線計測は電子顕微鏡よりも厚い試料の内部まで観察できることに強みがあります。その中でも X 線の可干渉性 (コヒーレンス) <sup>[4]</sup> を利用したイメージング技術である X 線タイコグラフィは、非常に高い空間分解能と感度を実現できる次世代の X 線顕微法であり、放射光施設を中心に利用法の研究が進められています。これまで共同研究グループは X 線タイコグラフィ法に、X 線吸収分光分析法である X 線吸収微細構造 (XAFS) を組み合わせた「タイコグラフィ-XAFS 法」の開発を行い、数十 nm オーダーの空間分解能により、不均一な試料中の微小領域の化学状態を調べられるようになりました。更に近年、計測は飛躍的に高分解能・高次元化され、得られる情報量が爆発的に増えてきており、高度情報処理との連携が必要不可欠になってきています。

### 本研究の成果

本研究では、共同研究グループがこれまでに開発を推し進めてきた「タイコグラフィ-XAFS 法」をリチウム電池正極活物質であるスピネル型ニッケルマンガン酸リチウム (LNMO) 粒子に適用し、データマイニングの手法を駆使して、不均一な内部構造の可視化を検討しました。スピネル型 LNMO は高いエネルギー密度と作動電圧を有する正極活物質として注目されています。しかし、充放電サイクルに伴う性能劣化が実用化への大きな課題となっており、その主要因として LNMO 粒子内部のナノスケールでの組成・価数等の不均一性が関連すると予想されています。「タイコグラフィ-XAFS 法」によるスピネル型 LNMO 粒子の観察は、大型放射光施設 SPring-8 の理研ビームライン BL29XU で行いました。Ni 及び Mn の 2 元素の各 K 殻吸収端近傍の X 線エネルギー一点で、LNMO 粒子を 2 次元走査しながら回折パターンを測定し、位相回復計算を実行することで、Ni 及び Mn の各 K 殻吸収端でそれぞれ 80 nm、60 nm の空間分解能の再構成振幅・位相画像と対応する XAFS 及び位相スペクトルを得ることに成功しました。再構成画像から得られる XAFS 及び位相スペクトルを分析することで、Ni 及び Mn の元素組成比分布や価数分布粒子全体の電子密度分布を得ることができます。

これらの各化学状態パラメータの空間分布は、LNMO 粒子内に組成・化学状態に複数の要素が不均一に分布していることを示唆するものです。この結果を踏まえて、これらのパラメータ間の相関性を分類抽出する目的で、データクラスタリング<sup>[5]</sup>を用いて調べたところ、統計的に 3 つの相関性分布  $G_1, G_2, G_3$  にグループ分けすることができました。 $G_1, G_2, G_3$  各グループのもつ相関関係を注視すると、それぞれ規則型、不規則型、不純物相と予想される構造分布をもち、主成分である  $G_1$  粒子中心部、その他は粒子が外郭部に分布する傾向があるということが示唆されました。

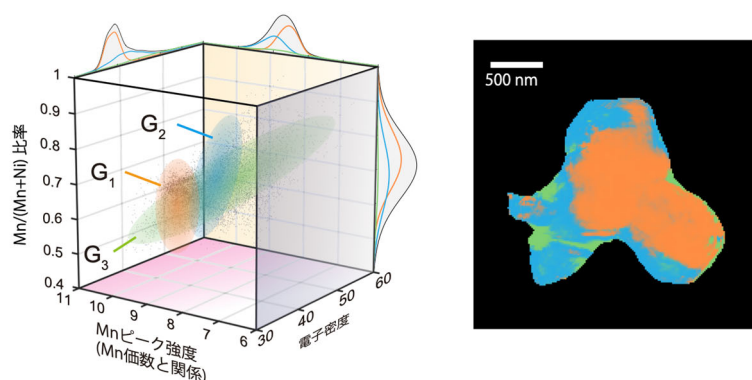


図 スピネル型 LNMO 粒子内化学状態パラメータ間の相関散布図（左）とデータクラスタリングによる分類・抽出により得られた相関グループの 2 次元実空間内の分布図（右）。

## 今後の期待

本研究成果は現状では、測定粒子は電池として働く前の止まった状態ですが、次の段階として正極活物質粒子が実際に電池として働いている“その場（オペランド）”でのタイコグラフィ-XAFS 計測・データクラスタリングへと展開することで、データ解析の力を駆動力にして、充放電過程での動的な化学反応においても、主反応・副反応などを分類することが可能になると予想されます。タイコグラフィ XAFS 計測は、次世代放射光施設での光源性能の向上の恩恵を最大級に受ける測定技術であるので、今後、更なる計測時間の短縮化・空間分解能の向上・オペランド計測の普及・高度化が見込めます。それに伴い、計測から得られる情報量が爆発的に増加します。その結果、データマイニングなど高度情報処理の積極的な活用により、電池・触媒など先端材料の機能の根源がより効率的に理解され、設計・開発が促進されるものと期待できます。

## 【謝辞】

本研究は日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（課題番号 18H05253, 19H05814, 19H05815, 19H05816, 20K15375）及び文部科学省「人・環境と物質を繋ぐイノベーション創出ダイナミックアライアンス」プロジェクトの支援を受けたものです。

## 【論文情報】

タイトル：Visualization of Structural Heterogeneities in Particles of Lithium Nickel Manganese Oxide Cathode Materials by Ptychographic X-ray Absorption Fine Structure

著者：Hideshi Uematsu, Nozomu Ishiguro\*, Masaki Abe, Shuntaro Takazawa, Jungmin Kang, Eiji Hosono, Nguyen Duong Nguyen, Hieu Chi Dam, Masashi Okubo, Yukio Takahashi

掲載誌：The Journal of Physical Chemistry Letters

DOI：10.1021/acs.jpcclett.1c01445

筆頭著者：上松英司（東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 修士2年・東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター・東北大学多元物質科学研究所）

責任著者：石黒 志（東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター・東北大学多元物質科学研究所）

## 【用語説明】

### [1] X線タイコグラフィ

コヒーレントX線回折イメージング手法の一つ。X線照射領域が重なるように試料を二次元的に走査し、各走査点からのコヒーレント回折パターンを測定する。そして、回折パターンに位相回復計算を実行し、試料像を再構成する手法。

### [2] X線吸収微細構造 (XAFS)

X線吸収スペクトルの吸収端付近にみられる固有の構造。XAFSの解析によって、X線吸収原子の電子状態やその周辺構造などの情報を得ることができる。XAFSは、X-ray Absorption Fine Structureの略。

### [3] 大型放射光施設「SPring-8」

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その利用者支援は高輝度光科学研究センターが行っている。SPring-8の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げたときに発生する強力な電磁波のこと。SPring-8では、遠赤外から可視光線、軟X線を経て硬X線に至る幅広い波長域で放射光を得ることができるため、原子核の研究からナノテクノロジー、バイオテクノロジー、産業利用や科学捜査まで幅広い研究が行われている。

### [4] 可干渉性 (コヒーレンス)

波と波が重なり合うとき、打ち消し合ったり、強め合ったりする性質。

### [5] データクラスタリング

機械学習・データマイニング手法の一つ。「教師なし学習」に分類され、多数のデータ群  $\{x_i\}$  から、出力結果  $y$  を未知のまま、その背後に存在する本質的な相関性を分類する解析手法であり、未知の事象の存在を予測するのに力を発揮する。

**【問い合わせ先】**

(研究に関すること)

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター  
(東北大学多元物質科学研究所 兼務)

助教 石黒 志 (いしぐろ のぞむ)

電話 : 022-217-5818

E-mail : nozomu.ishiguro.c1@tohoku.ac.jp

教授 高橋 幸生 (たかはし ゆきお)

電話 : 022-217-5166

E-mail : ytakahashi@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所  
広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

理化学研究所 広報室 報道担当

E-mail : ex-press@riken.jp

早稲田大学 広報室広報課

電話 03-3202-5454

E-mail : koho@list.waseda.jp

北陸先端科学技術大学院大学 評価・広報室

電話 : 0761-51-1031

E-mail : kouhou@ml.jaist.ac.jp