

BL28XU 革新型蓄電池先端科学基礎研究ビームライン

革新型蓄電池先端科学基礎研究（RISING）事業では、放射光を用いた世界に類を見ないオンリーワンの蓄電池解析専用 RISING ビームライン^[1, 2]を完成させ、2011B 期にコミッショニングを開始し、2012A 期から利用開始している。BL28XU では SPring-8 の高輝度 X 線を最大限に活用し、蓄電池反応解析に必要な「空間分解能」と「時間分解能」を有し、非平衡状態・界面状態・反応分布状態等を in situ 測定するためのシステムを整備している。

また、蓄電池試料準備から in situ 測定するための連続的な実験設備を常設し、実用蓄電池試料中の蓄電池活物質材料を非解体で測定する。Mn・Fe・Co・Ni・Zn などの遷移金属を含む蓄電池材料について、価数などの化学状態の変化を XAS 測定、結晶性材料の相変化などの構造変化について XRD、電解液と電極界面の状態分析について HAXPES を用いる。

界面状態の解明は、多素子 Ge 半導体検出器、2次元ピクセルアレイ検出器による全反射及び深さ分解測定、広角のレンズを備えた HAXPES による角度分解測定により行い、非平衡状態の解明は電池動作下で高速時分割 XAFS 及び 2次元検出器を用いた高速 XRD 測定により行う。

また、反応分布の解明は X 線マイクロビームを用いた化学状態のマッピング及び XAFS 測定、あるいは電池内部の 2次元イメージング、XRD、XAFS 測定を行い、電池内分布状態をリアルタイムで解明することも行う。ここでは、この一年間に得られた代表的な成果について紹介する。

1. 界面・被覆の解明

電解液中で動作中の電極面に対して、液/固界面の全反射臨界面角以下の入射角で X 線を入射し、全反射条件で深さ数 nm の情報をその場観察で得る表面敏感 XAS 法^[3]を用いて、電極を電解液に浸漬しただけで正極活物質材料の LiCoO_2 の最表面 Co 種が還元されることや、さらに電位を走査すると、バルクの Co 種は可逆性良く電気化学的にサイクルできるのに対し、最表面では不可逆的な挙動が起こることなどの結果を得た。また、その電極/電解液界面に生成する被膜の成分やメカニズム解明については、深さ分解 XAS を応用した^[4]。これらの技術を用い、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ など他の材料についても界面情報を得て、電極/電解質界面の状態や安定性について検討を深めている。

2. 非平衡状態の解明

秒～分オーダーの高速 XAS 法により、正極活物質材料

の LiFePO_4 を充電しながら解析したところ、XAFS の結果から通電量にほぼ追従した Fe の価数変化が見られ、電気化学反応が電極内で均一に起きており、X 線で観測している領域が電流応答で起こる電極全体の変化を代表していることを確認した。

一方、同じセッティングのまま高速 XRD 法を用いて、結晶構造変化を観察したところ、相の状態を原子レベルで直接観察し、反応物の生成・消滅挙動が電流応答から少し遅れる結果が得られた^[5]。また、解体解析で得られている熱力学的に安定な二相共存とは異なる状態を経由することが分かり、秒～分オーダーでの測定でのみ観測できる粒子内での転移挙動を捉えることができた^[6]。このような in situ 時分割の XAFS 及び XRD 法を組み合わせた手法を、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等の他の試料にも適用し、反応速度論の議論なども行っている。これら放射光を用いた非平衡状態分析によるナノレベルの知見は、反応系の理解、マイクロレベルの粒径や空孔率等の電極設計、化合物設計から、マクロレベルの電池開発へと活用される。

3. 反応分布の解明

30 keV の高輝度高エネルギー X 線を用い、スリットによって位置分解能を高めた XRD 法で蓄電池正極材料を解析したところ、動作中の実用角型電池の活物質構造変化をミリオーダーの分解能で検出することができた^[7]。その結果、内部の正極活物質が充電に伴い、構造変化や活物質全体の移動を起こすことが観察された。このような実用電池を用いた研究は産業界に大いに貢献できる。また、動作中の正極活物質の LiCoO_2 について 2次元イメージング XAFS 法を用いて、電極内及び電極間の反応分布を調べる研究を進めている。このような電極内部の分布・緩和挙動は電極材料・電極構成・電池利用法の何れにも依存するため、解析で得られた知見は、電極・電池設計、さらには電池制御法へ活用される。

謝辞

本ビームラインは理化学研究所と高輝度光科学研究センターの多くスタッフの技術的及び人的支援を受けて in situ 高速 XRD・XAFS 測定のために現在考えられ得る最高の技術を導入し、蓄電池解析に最適化したビームラインとして完成することができました。その多大なご協力とご配慮に対してこの場を借りて深く感謝します。また、本ビームラインは NEDO-RISING による支援を受けています。

参考文献

- [1] 小久見善八、松原英一郎：SPring-8 利用者情報誌 Vol.15、**2** (2010) 64-68.
- [2] 小久見善八、谷田肇、福田勝利、内本喜晴、松原英一郎：SPring-8 利用者情報誌 Vol.17、**2** (2012) 117-121.
- [3] D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 11797.
- [4] D. Takamatsu, T. Nakatsutsumi, S. Mori, Y. Orikasa, M. Mogi, H. Yamashige, K. Sato, T. Fujimoto, Y. Takanashi, H. Murayama, M. Oishi, H. Tanida, T. Uruga, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi : *J. Phys. Chem. Lett.*, **2** (2011) 2511.
- [5] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi : *Chem. Mater.*, **25** (2013) 1032.
- [6] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi : *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 5497.
- [7] 福田勝利、河口智也、島田康気、徳田一弥、高田宜典、松原英一郎、内本喜晴、小久見善八：第53回電池討論会予稿集、2A19 (2012) 39.

京都大学産官学連携本部
谷田 肇