

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 期から利用開始した。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、界面被覆状態・非平衡状態・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、実用蓄電池中の活物質材料を非解体で測定できる。Mn・Fe・Co・Ni・Zn などの遷移金属を含む蓄電池材料について、(1) 多素子 Ge 半導体検出器、二次元ピクセルアレイ検出器などによる全反射・深さ分解 XAFS 測定や HAXPES などによる界面・被覆の解明、(2) 高速時分割の XAFS、XRD、PDF 測定などによる充放電過程や温度変化に伴う非平衡状態の解明、(3) X 線マイクロビームや二次元検出器を用いた XAFS 測定による二次元反応分布解明や、共焦点法による高エネルギー X 線を用いた深さ分解 XRD による電池内の分布状態の解明、異常散乱や DAFS といった元素選択性とサイト選択性を持つ手法を用いた構造解析などを行っている。さらに産業利用にも応用している。ここでは、2013 年度に実施した整備・高度化によってもたらされた、この一年間に発表し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 法について、2013 年度は全反射測定装置の高度化により、反射率曲線をより精密に測定できるように整備して、表面とバルクの情報をより精度良く分けることができたようにした。また、これまでの LiCoO₂ にのみ適用していた本手法を、各種正極活物質材料に展開した。より安全性の高い材料である LiFePO₄^[3] や、高電位正極活物質材料である LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄^[4] について測定を行い、最も一般的に使われている LiCoO₂ と比較した。LiCoO₂ 電極は電解液に浸漬ただけで正極活物質材料の LiCoO₂ の最表面 Co 種が還元され、最表面のみ不可逆な変化を起こしていたが、LiFePO₄ や、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ については、そのようなことは起きず、最表面 Fe 種あるいは Ni 種や Mn 種は安定で、正極への Li の挿入脱離に伴い、最表面からバルクまで可

逆な価数変化を示すことが分かった。また、電極と電解液のポテンシャルを検討し、この現象を解明することを試みた。このような電極と電解液界面における反応機構の解析により、LiFePO₄ の安定性や、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の高電位特性の原因の一つを解明することができた。また、2013 年度に立ち上げた HAXPES を用いて電極表面近傍の化学種の状態を深さ分解で測定することを現在進めている。

2. 非平衡状態の解明

秒～分オーダーの高速 XAS 法と高速 XRD 法を用いて、様々な温度及び充放電速度での電池の充放電過程を調べた。電子移動に伴う反応の進行を XANES で、相の状態を XRD で、それぞれ in situ で環境を変えながら直接観察して反応物の生成・消滅挙動を調べることができる。2013 年度は、温度可変セルの高度化を行い、-20 度から 40 度までの温度制御下で充放電反応中の蓄電池の正極活物質の in situ XRD/XAFS 測定が可能なセルを開発した。高電位正極活物質である LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の様々な温度での電池動作中での相変化を観察したところ、室温では LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (Li1 phase) ↔ Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (Li0.5 phase) ↔ Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (Li0 phase) の相変化が起きた。一方、低温の充電過程では Li1 → Li0.5 は観察されたが、Li0 への相変化が観察されず、逆に放電の Li1 → Li0 過程では Li0.5 が観察されなかった。このことから、低温での充放電反応において、Li0.5 ↔ Li0 が律速であることが分かった^[5]。また、このような XRD と XANES を用いた研究は、従来、XRD と XANES それぞれについて最適な試料の厚み、状態を用意して、別々に測定し、電気化学反応の進行を用いて後から反応の進行を確認することが一般的であった。そこで、二相共存反応で反応が進行することが知られている LiFePO₄ について、試料中の同じ位置について XRD と XANES の in situ 測定を行って、価数変化と構造変化のずれを精密に議論することに成功した^[6]。その結果、LiFePO₄ からの Li の脱離の初期過程は相の構造変化が追いつかず、電子移動は抑制されるが、反応は進む。二相の構造が共存するようになると、相の構造のミスマッチによる歪みエネルギーによって、反応がより進行することが分かった。このような雰囲気制御の範囲を広げた測定を進めている。

3. 反応分布の解明

二次元イメージング XAS 法について、2013 年度は二次

元検出器に CMOS 検出器を導入し、高いダイナミックレンジで高速測定を可能にした。また、集光ミラーと組み合わせて視野を 1~5 mm 程度まで広げる工夫を行った。この手法を用いた例として、LiCoO₂ 合剤電極中の反応分布について、イオンの移動方向を制限した電極を開発し、測定を行った。その結果、電極は 0.2 C (5 時間) の充電過程で電極の端から 0.7 mm の範囲で Co の価数変化が起きていることが観察され、電気化学的な理論容量が 42% であることと一致した^[7]。このような電極の深さ方向の反応分布については共焦点 XRD 法によっても研究を進めており、電極内部の分布・緩和挙動に関する情報を得ている。

4. 産業利用

2012 年度後半より産業利用にも広く展開している。例えば 2013 年度の成果では、電気自動車用リチウムイオン二次電池の LiMn₂O₄ - LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ (LMO-NCM) 混合正極の反応機構や劣化機構の解明を時分割 XRD 及び XAFS を用いて行い、出力低下の要因が LMO の反応割合の低下であることが明らかになった^[8]。このように実電池材料を用いた解析にも広く応用している。そのため、測定中の電池雰囲気を制御するためにグローブボックス一体型回折計を開発し、2013 年度に立ち上げて、X 線反射率、XRD、PDF などの測定を行うことができるようにした。これを用いて雰囲気制御した電池の安全性への評価を行う各種測定や研究を進めている^[9]。

謝辞

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] E. Matsubara: SPring-8 Research Frontiers 2011, p147.
- [2] H. Tanida, K. Fukuda, H. Murayama, Y. Oriyasa, H. Arai, Y. Uchimoto, E. Matsubara, T. Uruga, K. Takeshita, S. Takahashi, M. Sano, H. Aoyagi, A. Watanabe, N. Nariyama, H. Ohashi, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, T. Kudo, H. Kimura, H. Yamazaki, T. Tanaka, T. Bizen, T. Seike, S. Goto, H. Ohno, M. Takata, H. Kitamura, T. Ishikawa, T. Ohta and Z. Ogumi: *J. Synchrotron Rad.*, **21** (2014) 273.
- [3] K. Yamamoto, T. Minato, S. Mori, D. Takamatsu, Y. Oriyasa, H. Tanida, K. Nakanishi, H. Murayama, T. Masese, T. Mori, H. Arai, Y. Koyama, Z. Ogumi and Y. Uchimoto: *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 9538.
- [4] H. Kawaura, D. Takamatsu, S. Mori, Y. Oriyasa, H. Sugaya, H. Maruyama, K. Nakanishi, H. Tanida, Y. Koyama, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *J. Power Sources*, **245** (2014) 816.
- [5] I. Takahashi, H. Murayama, K. Sato, T. Naka, K. Kitada, K. Fukuda, Y. Koyama, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Zempachi Ogumi: *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 15414.
- [6] K. Tokuda, T. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Ichitsubo, E. Matsubara: *APL Mat.*, **2** (2014), 070701.
- [7] T. Nakamura, T. Watanabe, K. Ameszawa, H. Tanida, K. Ohara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *Solid State Ionics*, **262** (2014) 66.
- [8] 藤本 貴洋、北田 耕嗣、永田 香織、福田 勝利、谷田 肇、尾原 幸治、村山 美乃、荒井 創、内本 喜晴、小久見 善八: 自動車技術会論文集、**45** (2014) 297.
- [9] K. Ohara, K. Fukuda and E. Matsubara: SPring-8 Research Frontiers 2013, p114.

京都大学産官学連携本部
谷田 肇