

BL28XU 革新型蓄電池先端科学基礎研究ビームライン

低炭素社会を目指し、電気自動車の普及や再生可能電力の効率的利用を推進するためには、リチウムイオン二次電池 (Li ion secondary battery : LIB) を始めとする蓄電池の性能や安全性の向上、電池の大型化が急務である。蓄電池では密閉容器の中で、様々な電気化学反応や化学反応が進行する。これらの反応は、蓄電を担う電極材料の種類のみならず、蓄電池全体の構成や蓄電池そのものの大きさなど、様々な要因により顕著な影響を受ける。したがって、これらの反応の理解が、既存の蓄電池の高性能化や安全性担保と大型化、並びに新規革新型蓄電池の開発のための道標となる。そこで、革新型蓄電池先端科学基礎研究 (RISING) 事業では、これまでブラックボックスであった電池内部の蓄電池反応に光を当てるため、2011年より蓄電池解析専用ビームラインBL28XUを建設・運用し、蓄電池反応分析のための種々の放射光分析技術の開発を行ってきた^[1]。

蓄電池の分析では、結晶構造内部でLiなどのゲストイオンの挿入・脱離反応が起こるようなÅオーダーから、時には大型蓄電池内部で見られるcmオーダーに及ぶ反応分布の解析に至るまで様々な空間スケールの分析を、固体内のイオンの移動に対応するミリ秒オーダーから電池の経年劣化が生じる日や年のオーダーまで、様々な時間スケールで実施する必要がある。また、動作中の蓄電池内部を非破壊で分析する、「その場観察」の技術も重要である。そこで、本ビームラインでは、これらの種々の時間・空間スケールで進行し複雑に絡み合う蓄電池反応を分離し分析する技術を開発・応用することで、現行の蓄電池の性能向上のみならず、革新型蓄電池の開発にも貢献してきた。特に本ビームラインの真空封止テーパアンジュレーターから供給される大強度で高い並行性を有するビームを用いた時分割測定や位置分解測定、迅速で安定的なエネルギー掃引が行える光学系を利用した分光測定などに本ビームラインの放射光分析技術としての特徴を見ることが出来る。また、これらの分析技術を世界に先駆けRISINGプロジェクトに参画する企業群に提供できることも本ビームライン並びにプロジェクトとしての強みである。ここでは、その中でも特に2014年度に行ってきた代表的な成果に関して抜粋し紹介する。

1. 電極/電解質界面と活物質被覆の効果の研究

LIBでは電極/電解質界面が電子の授受を行う主な反

応場であり、そこで進行する酸化/還元反応がLIBの性能を支配する重要な反応である。デバイス作動中での電極/電解質界面の構造を理解することの重要性は、研究者の間で十分認識されており、その構造を直接観察する手法の開発が精力的に行われてきた。2013年度までに本ビームラインを用いて、電極/電解質界面の微細領域を観察することができる新規その場観察手法を開発し、界面現象の解明に成功している^[2-5]。2014年度は電極の表面被覆により、安定な電極/電解質界面の構築を行い、その有効性をBL28XUにて確立済みの、界面情報が取得可能なその場X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy : XAS) により検証した^[6]。LiCoO₂ 薄膜上にMgOを数nm被覆することにより、高電位での耐久性が飛躍的に向上した試料についての測定を実施した。その場全反射XAS法により、電解液浸漬によるLiCoO₂ 表面の劣化現象が抑制されていることを明らかにした。このメカニズムを明らかにするために、その場深さ分解XAS法を実施し、Liイオンが脱離し、不安定化する層状構造を、層間に存在するMgイオンがピラーとして安定化させていることを初めて明らかにした。被覆無しのLiCoO₂では、電極/電解質界面で発生するポテンシャルの変化を補完する空間電荷層が生成し、これが劣化の要因となる。本研究では表面被覆により、電極/電解質界面の急激なポテンシャル変化を緩和して、電極の安定性を向上させていることを示した。

また、本ビームラインでは表面被覆の効果だけでなく、電解液に加えられる添加剤の正極材料への効果も調査を行っている^[7]。炭酸ビニレン (Vinylene Carbonate : VC) は電解液への添加により電極表面に形成される皮膜の状態を変化させることで、正極・負極共に電極寿命が向上されると報告されている典型的な添加剤の一つである。これまでは、添加剤の電極表面への影響を調査する際には、電池を解体し取り出した電極表面の分析を行ってきた。しかし、この手法では電極を電解液から取り出した際に皮膜そのものが破壊されている可能性があるため、電極表面の皮膜の状態を分析するためには動作下の電池のその場観察が必要である。そこで、本研究では先その場XAS法により、電極表面の電子状態分析を行った。その結果、VC添加によりLiCoO₂電極表面の還元反応が抑制され、その後の充放電サイクルにおいても表面のCo元素の電子構造変化の可逆性が飛躍的に向上してい

ることが明らかとなった。これは、電極表面のVCの分解生成物が重要な役割を担っていると考えられる。これらの成果はLIBの界面設計に対して、普遍的な設計指針を与えるものであり、今後の電極設計に広く適用できる知見として極めて重要である。

2. 電極内部反応分布の可視化

実用電池では、Liイオンが脱離・挿入する粒径数十 μm から数 μm の活物質粉末と、電気伝導性を補償するための無定形炭素粉末からなる導電助剤を、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの粘着剤と混ぜあわせた混合物を集電箔と呼ばれる金属箔上に担持し電極として用いる。この電極は多孔質であり、Liイオンを含む電解液に浸漬することで電極内部が電解液で満たされマクロには電極全体が反応サイトとなる。しかし、活物質表面で進行する電気化学反応は電子とLiイオンの両者が携わる反応となるため、これらの供給速度に応じて電極内部でマクロな反応分布が生じる。このような反応分布の存在により蓄電池の出力や容量が減少する。従って、LIBの性能向上には、このような反応分布を可視化し、電極の設計にフィードバックする必要がある。このような電極中の反応分布は動作中の電池内部に生じるため、反応分布をその場観察できる技術の開発が必要不可欠である。

このような反応分布を可視化するため、本ビームラインでは入射X線と検出器の角度を一定に保った状態で、単色化された入射X線のエネルギーを掃引し回折図形を取得する、エネルギー走査型共焦点X線回折法を開発した^[8,9]。この手法は活物質へのLiの挿入・脱離量に対応して、格子定数が変化するという特徴を用いて、X線回折 (X-ray diffraction: XRD) プロファイルから電極内部のLiの量を推定する。さらに、回折線を測定する検出器前にダブルスリットを設置し、電極内部での観測領域を制限することで、位置分解測定を実現する。ダブルスリットを用いた共焦点XRD法に基づく位置分解測定では、検出器の角度を走査する角度走査型と入射X線のエネルギーを掃引するエネルギー走査型がある。角度走査型のXRD測定では、走査角度に応じて観測領域が変化するので、電極内部の反応分布の可視化には適さない。従って、本研究ではビーム出射位置をほとんど変化させず高速のエネルギー掃引ができる本ビームラインの特徴を活かし、単色化された入射X線のエネルギー走査を行うことでX線回折プロファイルを取得する、エネルギー走査型XRD測定を採用した。

実験では電極深さ方向の反応分布の、充放電速度依存性や電解液の濃度依存性を調査した。その結果、高密度電極の高速充放電時には合剤電極中の対極側の電気化学反応の進行が早く、対極から集電箔近傍に行くにつれて

反応が遅くなることが明らかとなった。また、異なる濃度の電解液を用いた放電時の反応分布解析からは、希薄な電解液を用いた場合に、特に電極内の反応分布が大きくなるという結果が得られた。これらの電極内部の反応分布形成メカニズムの解明には、さらなる解析並びに考察を待つ必要がある。今回の反応分布の可視化技術の開発は、電極内部の反応分布制御を行った効率的な電極設計のための重要な第一歩であると考えられる。また、本手法は電極の最適化だけでなく様々な材料の非破壊分析法の一つとして役立つと期待される。

3. 革新型蓄電池への応用

近年、革新型蓄電池の有力候補として、高容量化が期待出来る多価金属電極が注目されている。中でも亜鉛負極は高い理論容量 ($820 \text{ mAh Zn-g}^{-1}$) を有しながら比較的高い水素発生過電圧を示すため、伝導率と安全性に優れた水系電解液の利用が可能となっており、ニッケル亜鉛電池、亜鉛空気電池などを中心に研究されてきた。亜鉛負極では、樹枝状結晶 (デンドライト) 成長が短絡ならびに可逆性低下に関わる重要な課題として考えられている。しかしながら、亜鉛デンドライトの析出溶解挙動については詳細に議論されておらず、充放電に伴う構造変化を評価した例は少ない。本報告では、亜鉛デンドライトの充放電可逆性に関する知見を得る事を目的として、放射光X線を用いて亜鉛デンドライトの反応挙動について評価を行った^[10]。

アルカリ電解液として0.25 M ZnOを溶解した4 M KOH水溶液を用いた。作用極に銅板、対極に亜鉛板を用い、三極式セルを構成して亜鉛極の定電流充放電試験を行い、BL28XUおよびBL47XUにて構造解析を行った。

初回充電時において、亜鉛酸イオンの拡散律速条件下にて定電流充電を行い、樹枝状亜鉛デンドライトを得た。亜鉛デンドライトを低率放電 (低電流酸化) にて充放電を行ったところ、初回~5サイクル各放電で高効率に酸化溶解する事が明らかとなった。また各充電後において樹枝状亜鉛デンドライトの再析出が観察された。一方、高率放電で充放電を行ったところ、初回~5サイクルの各放電で不溶性析出物が電極表面に残存する事が明らかとなった。内部モルフォロジーをBL47XUにてX線CTにより解析したところ、この残存物質中に空洞構造が存在する事が明らかとなった。また、各充電後において樹枝状亜鉛デンドライトの再析出は認められず、モッシー状亜鉛析出物が観察される事から、反応過程が拡散律速から電荷移動律速に変化する事が示唆された。

残存物質の充放電に伴う結晶構造変化を追跡するために、BL28XUにおいてin-situ XRD測定を行った。初回充電時に析出した樹枝状亜鉛デンドライトのZn回折ピー

クは、放電が進行するに従い単調減少するが、放電末に ZnO 回折ピークが出現する事が明らかとなった。また続く充電の初期過程において ZnO ピークが消失する事から、残存物質である ZnO は迅速に電解液に再溶解するものと考えられる。以上の結果より、高率放電において生成する残存物質は空孔構造を有する ZnO であり、続く充電時の反応リザーバとして迅速に利用されるものと考えられる。以上の結果より低率、高率放電のいずれにおいても樹枝状亜鉛 dendroライトの充放電可逆性は高いものと考えられる。また、亜鉛負極には、ミリメートルスケールで不均一に起こる形態劣化現象があり、BL28XU において XRD マッピング等の分析も実施している。このように、本ビームラインでは同プロジェクト内で精力的に開発している革新型蓄電池の解析にも用いられており、ものづくりの現場に積極的なフィードバックを行っている。

4. X線回折を用いたサイト選択的X線吸収分光解析

これまで、XRD 法や XAS 法などの構造解析手法による材料の長・短距離秩序の解析により、物質の様々な物性の構造的起源が理解されつつある。このことは蓄電池材料も例外ではなく、例えばポリアニオン系正極材料である LiFePO_4 などの材料では、Li の挿入・脱離に対して、Fe の価数が二価から三価に変化し、電子状態変化に伴う構造緩和のため結晶構造が大きく変化することが知られている。先の材料では、Fe 原子は結晶構造中の単一の結晶学的サイトを占有するのみであるが、蓄電池材料の中には同じ元素が複数のサイトを占有し、その結果電極性能に大きな影響を及ぼす材料も珍しくない。例えば、LIB の正極材料として使用されており層状岩塩型構造を有する $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($1 > x > 0$, LNO) などの材料では、Ni が本来の Ni のサイトに加え、Li サイトも占有する顕著なカチオンミキシングが生じることが知られている。蓄電池研究では、このようなカチオンミキシングした遷移金属の状態や局所構造が充放電時にどのように変化するか注目が集まっており、それらを分離して分析する技術の開発が求められていた。そこで本ビームラインでは、回折線を用いてそれぞれの結晶学的サイトを区別して X 線吸収スペクトルを取得する、X 線回折分光 (X-ray Diffraction Spectroscopy: XDS) 法の開発を行ってきた。XDS 法では、XAS 法で X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) を測定するのに対応して、吸収端近傍の X 線回折強度のエネルギースペクトルに見られる Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS) を測定対象とし、ここから各サイトの吸収スペクトルを取得する。このような XDS 方は測定手法の提唱とモデル系を用いた実証実験は以前より報告があったが^[11,12]、解析・実験両面における困難さを理由にほと

んど普及していない手法であった。

そこで本研究ではまず、これまで曖昧であった DAFS スペクトルから吸収スペクトルを抽出する解析方法の開発を行い、DAFS スペクトルの対数を取った後に Kramers-Kronig の関係を用いて位相回復を行う Logarithmic Dispersion Relation を用いた、吸収スペクトルの直接抽出法の提案を行った^[13]。一方で、実験手法に関しても本ビームラインのビーム出射位置変化がほとんどない状態で高速のエネルギー掃引が可能である特徴と、X 線粉末回折法では入射 X 線エネルギーを変更しても、回折条件を満たす粒が常に多数存在するという特徴を活かして、測定の高速・汎用化を行った。その結果、これまで単結晶試料を用いて 1 スペクトルあたり 1 日程度とされていた測定時間を、1 スペクトルあたり 1 時間以下に短縮する実験手法を提案した^[13]。次に開発した XDS 法を用いて、先の顕著なカチオンミキシングを示す LNO 中の異なる結晶学的サイトを占有する Ni 元素の分析を行った^[14,15]。その結果、全体の大部分を占める本来の Ni サイトを占有する Ni は Li 挿入・脱離に伴う電荷補償反応としての価数変化を示すのに対して、カチオンミキシングにより Li サイトを占有する Ni はもともと還元状態であり、Li の挿入・脱離に伴う価数変化をほとんど示さないことが明らかとなった。また、この Li サイトを占有する Ni は初回 Li 脱離時に Li 空孔を介して凝集することで、岩塩型 NiO-like なドメインを形成することで、初回充放電時の蓄電池性能に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。このことは、LNO の類縁構造であり現在高容量正極材料として注目を集めている、Li 過剰系正極材料の材料設計を行う上で重要な知見をもたらすだけでなく、蓄電池電極材料以外の様々な実用材料への XDS 法の応用の可能性を示したという点で、意義は大きいと考えられる。

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] H. Tanida, K. Fukuda, H. Murayama, Y. Orikasa, 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 Radiat.* **21**, (2014) 268.
- [2] K. Yamamoto, T. Minato, S. Mori, D. Takamatsu, Y. Orikasa, 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.
- [3] K. Yamamoto, Y. Orikasa, D. Takamatsu, Y. Koyama, S. Mori, T. Masese, T. Mori, T. Minato, H. Tanida, T. Uruga, Z. Ogumi and Y. Uchimoto : *Electrochemistry* **82**, (2014) 891.
- [4] 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. Engl.* **51**, (2012) 11597.
- [5] H. Kawaura, D. Takamatsu, S. Mori, Y. Orikasa, H. Sugaya, H. Murayama, K. Nakanishi, H. Tanida, Y. Koyama, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi : *J. Power Sources* **245**, (2014) 816.
- [6] Y. Orikasa, D. Takamatsu, K. Yamamoto, Y. Koyama, S. Mori, T. Masese, T. Mori, T. Minato, H. Tanida, T. Uruga, Z. Ogumi and Y. Uchimoto : *Adv. Mater. Interfaces* **1**, (2014) 1400195.
- [7] D. Takamatsu, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, K. Yamamoto, Y. Koyama, T. Minato, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi : *J. Phys. Chem. C* **119**, (2015) 9791.
- [8] H. Murayama, K. Kitada, K. Fukuda, A. Mitsui, K. Ohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and E. Matsubara : *J. Phys. Chem. C* **118**, (2014) 20750.
- [9] 村山美乃, 北田耕嗣, 福田勝利 : 放射光 **28**, (2015) 161.
- [10] A. Nakata, H. Murayama, K. Fukuda, T. Yamane, H. Arai, T. Hirai, Y. Uchimoto, J. Yamaki and Z. Ogumi : *Electrochim. Acta* **166**, (2015) 82.
- [11] H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik : *Phys. Rev. Lett.* **69**, (1992) 3064.
- [12] I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars and G. N. George : *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993) 6302.
- [13] T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara : *J. Synchrotron Radiat.* **21**, (2014) 1247.
- [14] T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, M. Sakaida, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, (2015) 14064.
- [15] 河口智也, 福田勝利, 市坪哲, 大石昌嗣, 水木純一郎, 松原英一郎 : 放射光 **28**, (2015) 124.

京都大学産官学連携本部

河口 智也

折笠 有基

中田 明良