

BL28XU 革新型蓄電池先端科学基礎研究ビームライン

二酸化炭素排出量の削減の切り札の1つとして、プラグインハイブリッド電気自動車や電気自動車の普及に向けた技術開発研究が、世界的に取り組まれている。この目的達成において鍵と期待されるのが、蓄電池性能の向上である。現在開発されている最も高性能な蓄電池はリチウムイオン二次電池 (LIB) であり、ポータブルコンピュータ、携帯電話、カメラなど多くの携帯電子機器の電源として、すでに世界中で使われている。このLIBは、正極、負極、バインダー、セパレーター、電解液等、多様な有機物、無機物などからなる複雑系デバイスである。このデバイス中では、数桁にわたる空間・時間スケールで電気化学反応が生じ、充放電反応が進行する。こうした重層的に起きる反応が複雑に絡み合うことが、蓄電池の性能 (エネルギー密度・出力特性・寿命・安全性等) に影響を及ぼすと考えられる。このような蓄電池動作時の複雑な内部状態を明らかにすることで、今後LIBを凌駕する性能を持つ革新型蓄電池を生み出す設計指針の導出につながると期待されるが、そのためには多様な空間・時間分解能を有するX線分析技術の開発が望まれる。そこで、革新型蓄電池先端科学基礎研究 (RISING) 事業では、2011年より蓄電池分析に特化した専用ビームラインの建設・運営を行い、蓄電池分析のための高度解析技術の確立とその電池反応分析への展開を図ってきた^[1]。

2015年度は、当該プロジェクトの最終年にあたり、蓄電池現象を律速、界面、そして反応というキーワードで捉えることで、LIB、及び革新型蓄電池のさらなる性能向上につながり得る反応に対する理解を深めるとともに、今後の革新型蓄電池への材料開発の加速的な展開を睨んだランダム系材料の解析技術の確立を目指して研究開発を行った。以下に、代表的な成果として4つ抜粋し、紹介する。

1. 高電位正極の高レート作動時の律速因子の解明

LIBの構成材料の中でも、正極材料の選択は、その性能を決める上で重要である。スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 活物質は、4.7 V vs. Li/Li^+ 付近の高い電位領域でNiの酸化還元反応により約110 mAh g^{-1} の容量が発現することから、高エネルギー密度化に向けた正極活物質の一つと期待されている。そのため、これまでに結晶構造と充放電特性の関係、及びサイクル特性に関わる研究は数多くされてきているが、電池性能のレート特性に関わる速

度論的解釈は一部検討されている程度に留まっており、さらなるレート特性向上を目指す上では、高レート作動下における律速過程 (律速因子) を理解していくことが必要不可欠である。そこで本研究では、電池の充放電において律速反応となり得る $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 活物質の相転移挙動に関して、温度制御*Operando* X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) 測定を確立し、速度論的解析を行うことを目的とした。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 活物質は、4.7 V vs. Li/Li^+ 付近において二段のプラトーを示し、低電位側のプラトーでは $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li1) \rightleftharpoons $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li0.5)の二相共存状態、高電位側のプラトー領域では $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li0.5) \rightleftharpoons $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li0)の二相共存状態であり、室温以上の充放電ではLi1相 \rightleftharpoons Li0.5相 \rightleftharpoons Li0相が逐次的に反応が進行する。本研究で確立した手法により、Li1相 \rightleftharpoons Li0.5相とLi0.5相 \rightleftharpoons Li0相の相転移における反応速度定数の温度依存性から、それぞれの活性化エネルギー E_{a1} と E_{a2} を求めた。その結果、 $E_{a1} = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $E_{a2} = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られ、二つの反応間に非常に大きな差があることが明らかとなった。この大きな差は、低温時の充放電において、充電過程では E_{a2} が高くLi0.5相の状態に留まることにより充電容量の低下を生じさせる一方で、放電過程では高い E_{a2} のためLi0相が未反応の状態に留まることにより放電容量の低下を生じさせる。このように、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ における充放電の非対称な相転移挙動の速度論に関して、定量的な説明を初めて可能にした^[2]。

本研究で確立した温度制御*Operando* XAS測定は、充放電で多相の相転移となる反応系において、各反応の活性化エネルギーを正確に求めることができるため、速度論的解析に有効な手法である。また、この速度論的解析はレート特性に優れた電池の設計指針を得る上で重要な研究成果となる。

2. 硬X線光電子分光法を用いたLi過剰系正極界面近傍における電荷補償メカニズムの解明

LIBには、いくつかの有望な正極材料が知られているが、中でも Li_2MnO_3 と LiMO_2 (M = Ni, Co等)の複合構造を有していると考えられているLi過剰系材料は200 mAh/g以上の可逆的な放電容量が見込まれる次世代LIB正極材料として期待されている。多くの研究グループによってそ

のリチウム脱離・挿入メカニズムとそれに伴う構造変化が提案・報告されているが、複雑な構造であるため、分光学的な観点からの電荷補償メカニズムの詳細は依然として明確になっていなかった。そこで、2015年度は、硬X線光電子分光 (hard X-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES) 装置を用い、Li過剰系正極活物質 (Li-Ni-Mn-O系) の表面及びサブ表面領域 (最表面から50 nm深さまで) における遷移金属及び酸素の電子状態変化を調べることで、充放電に伴う電荷補償メカニズムの検証を行った。その結果、初期充電において4.5 Vまでの電位傾斜領域では、NiとOの両方による電荷補償が確認された。

一方で、4.5 Vでの電位平坦領域ではOのみの電荷補償によってリチウム脱離が進行することが示された。従って、Li過剰系正極の大きな初期充電容量は酸素による電荷補償が効いていると結論づけられる^[3]。この結果は、HAXPESによって、充電状態において酸素が過酸化イオン(O²⁻)に近い電子状態として格子中に存在することを示唆した初めての報告であり、Li過剰系正極中の格子酸素の電荷補償への寄与を直接確認し定量的に評価できたという点で意義は大きい。今後、様々な組成の正極材料へ適用していくことで、組成/容量/酸素の電荷補償への寄与に関する情報が蓄積され、材料設計に生かすことができるものと期待される。さらに、充放電を繰り返した後ではNiは電荷補償に関与しないという結果も得られた。このことは、充放電を繰り返す事で活物質の表面近傍のNi周りの環境がLi欠損した岩塩あるいはスピネル構造に変化することを意味しており、Li過剰系正極の電位・容量低下と関係する遷移金属種についての知見が得られた。

3. 革新型蓄電池の反応分布の解明

近年、革新型蓄電池の有力候補として、高容量化が期待でき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 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、電気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。

亜鉛負極は、充放電に伴って樹枝状結晶 (dendrite) 成長、緻密化 (densification) または形状変化 (shape change) など電極形態が大きく変化する事が報告されており、短絡ならびに可逆性低下をもたらす重要な課題として考えられている。これらは亜鉛負極の充放電反応が亜鉛中間溶解種を経由する溶解析出反応であるため引き起こされるものと考えられている。しかしながら、亜鉛負極近傍における中間溶解種及び固体活物質の分布を同時観察した事例は限られている。さらに、こうした物質の充放電作動中の電池内部での分布パターンが変化

していく様子をオペランド観測した例は少ない。そこで2015年度は、蛍光X線イメージングにより、亜鉛デンドライト析出溶解反応のオペランド観測を試みた。同手法は比較的広視野において固体の亜鉛種のみならず、溶液中の亜鉛中間溶解種も観測できる利点がある。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、作用極に銅、対極及び参照極に各々亜鉛を用いた3極式セルを構成し、作動中亜鉛電極のオペランド観測を行った。作動前において電解液側には均一な亜鉛溶解種の存在が観察されたが、充電 (還元) 反応開始後、電解液側に副反応により生成したと考えられる水素気泡の影が観察された。充電反応が進行するとともに作用極表面近傍に塊状の金属亜鉛が観察され始め、樹枝状晶の亜鉛デンドライトへと成長する様子が観察された。この状態から放電 (酸化) 反応を開始すると、亜鉛デンドライトが徐々に溶解していき、作用極近傍に高濃度の亜鉛種が蓄積されていく様子が観察された^[4]。また、上記気泡の移動が同時に観察される事から、蓄積されている亜鉛種が固体ZnOではなく電解液中の亜鉛中間溶解種であることが推察された。すなわち、電解液には飽和溶解度に近いZnOが溶解しているにも関わらず、さらに放電反応で生成した亜鉛中間溶解種が過飽和溶解し、ZnOとして析出するのに数分以上の時間を要することが明らかとなった。このことは、亜鉛負極の放電反応が電気化学反応 (1)、後続化学反応 (2) で構成され、(2) が (1) に比べて非常に遅い過程であることを示している。



このように充放電中に中間溶解種が介在することは、電極形状の変化をもたらしやすく、充放電サイクル特性の低下につながる。実際、従来の鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池では、負極の反応生成物である硫酸鉛や水酸化カドミウムが電解液にほぼ不溶であり、負極が形態を維持したままで充放電可能なことが知られている。従ってサイクル特性の改善には、この亜鉛中間溶解種の生成を低減することが有効であることが示唆された。

4. 全散乱測定によるランダム系電解液中のMgイオンの配位環境解析

革新型蓄電池には、高出力と高い安全性を兼ね揃えた電解液の開発も急務であり、中でも近年、難揮発性、難燃性、高イオン伝導性など優れた特徴を有するイオン液体が新規電解液として盛んに研究されている。そのようなイオン液体の中で、TFSA系イオン液体 (TFSA: bis (trifluoromethylsulfonyl) amide, N (SO₂CF₃)₂) は、比較的低い融点と高イオン伝導率、及び広い電気化学窓を有することに加え、Liイオンを含むLi/Mg/Cs-TFSA中

でMg電析が報告され優れた電解液として注目されているものの、未だにそのMg析出機構の解明に至っていない。そこで、X線を用いた全散乱測定、及び逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo, RMC) シミュレーションを行うことで、ランダム系電解液の構造解析技術を確認することを目指した。シミュレーションから得られた3次元構造からLiイオンやMgイオンの配位環境を解析したところ、Mgイオン周りのTFSAアニオン相関に変化が見られた。これは電解液の中にLiイオンを加えることにより、アニオンがMgイオン周りから離れたことを示唆している。この結果より、イオン半径や電荷の異なるカチオンを混合させることでMgイオン周りのTFSAアニオンの配位が変わり、Mgイオン周りに自由体積が増え、電極上のMg電析が促進されると考えられる。さらに、Mgイオン周りのTFSAアニオンの配位数とその配位数を補償する距離の関係をプロットしたところ、Liイオンが存在しない場合、3.5 Å付近で1つのTFSAアニオンが配位されるのに対し、Liイオンが存在する場合、3.8 Å付近まで補償距離が伸びていることが分かった。その差は2配位でも残り、3配位までいくと差が消えている。これはMg周りに局所的に自由体積が生じていることを示唆している。

このように全散乱測定より得られた実験データをベースに、イオン液体中のカチオン周りの配位環境を解析することで、複雑な (ランダム系) 電解液構造とMg電析の相関を明らかにすることに成功した^[5]。これらの結果に基づき、カチオン種の組合せを制御し、電気化学特性を最大化させるランダム系電解液が今後開発されることが期待されることから、さらなる解析技術の高度化のため、ビームライン常設のグローブボックス内での多様な環境下に置かれたランダム系電解液の時分割全散乱計測技術の確立を行った。

謝辞

本ビームラインはNEDO-RISINGによる支援を受けた。

参考文献

- [1] H. Tanida, K. Fukuda, H. Murayama, Y. Orihara, 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] I. Takahashi, H. Arai, H. Murayama, K. Sato, H. Komatsu, H. Tanida, Y. Koyama, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, (2016) 1897.
- [3] K. Shimoda, T. Minato, K. Nakanishi, H. Komatsu, T. Matsunaga, H. Tanida, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *J. Mater. Chem. A* **4**, (2016) 5909.
- [4] A. Nakata, K. Fukuda, H. Murayama, H. Tanida, T. Yamane, H. Arai, Y. Uchimoto, K. Sakurai and Z. Ogumi: *Electrochemistry* **83**, (2015) 849.
- [5] K. Ohara, Y. Umehayashi, T. Ichitsubo, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Arai, M. Mori, Y. Orihara, S. Okamoto, M. Oishi, Y. Aiso, T. Nohira, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and E. Matsubara: *RSC Advances* **5**, (2015) 3063.

京都大学産官学連携本部

森田 将史

下田 景士

中田 明良