

## BL28XU 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発ビームライン

電気自動車やプラグインハイブリット車などに代表される次世代自動車の研究開発は、二酸化炭素削減のための切り札となる技術開発の1つである。この次世代自動車に共通するコア技術が蓄電池技術であり、蓄電池技術の優劣が次世代自動車の市場競争力を左右すると考えられる。そこで、我々は現状のリチウムイオン蓄電池 (Li ion secondary battery: LIB) を超えるエネルギー密度を持ち、LIB並みの耐久性や寿命を有するポストLIBの研究開発を目的に、NEDOの受託研究として2016年から革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) 事業を行っている。このRISING2は、革新型蓄電池先端科学基礎研究 (RISING) 事業の後継事業と位置付けられ、RISINGで得られた革新型蓄電池の知見を活用し、ナノ界面制御蓄電池や硫化物蓄電池、亜鉛空気蓄電池などの4つの革新型蓄電池を選択して、2030年の車載用蓄電池としての実用化を目指して研究を行っている。RISINGでは、これまでブラックボックスであった蓄電池内部の反応を直接観察するための技術開発のために、2011年よりSPring-8のBL28XUに革新型蓄電池研究専用のビームラインを建設・運用し、蓄電池反応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推進してきた<sup>[1]</sup>。そして、エネルギー分散共焦点回折技術による実電池反応<sup>[2, 3]</sup>や、X線回折分光解析による活物質内部の格子位置毎の蓄電池反応観察に基づく蓄電池劣化解析<sup>[4-6]</sup>や、硬X線光電子分光による電極表面測定による電極表面被膜の役割解析<sup>[7]</sup>などの技術開発を行ってきた。

RISINGでの成果に基づいて、RISING2では幅広い時間スケールにおいて (1) 反応分布発生要因解明、(2) 活物質反応解析と非平衡挙動解明、(3) 電極/電解質界面現象解明の3つの蓄電池研究課題に整理し、これらの課題解決に向けた位置分解能の向上や測定効率の向上による測定時間の改善のための技術開発を進めている。さらに、RISING2では新たに (4) 電解液、電解質、これらの物質と電極界面の非晶質界面層などのランダム系物質形成機構解明と、(5) 蓄電池内部で発生する熱力学的あるいは物理的不安定化現象解明のための技術開発に取り組んでいる。

### 1. ビームライン光学系の高度化 (高安定、高エネルギー利用)

RISING2での課題解決に向けた位置分解能の向上や測

定時間の改善のために、ビームライン光学系の改良を行った。車載用蓄電池の実用化に向けたエネルギー密度向上のために厚膜化した電極や数cmスケールの実電池の反応分布を分析するためには、高いエネルギーのX線を用いて物質透過能を高める必要がある。これまでBL28XUの光学ハッチ内に設置されているSi (111) チャネルカットモノクロ分光器は、5 keV - 30 keV までのエネルギー領域が利用できたが、より高指数面のSi (220) チャネルカットモノクロ分光器を増設することで5 keV - 42 keVまでの高エネルギーX線が利用可能となった。また、水冷式のM2ミラーを液体窒素冷却に改良することでビーム安定性の向上も試みた。以上のビームライン光学系の高度化により、例えば単セルにおけるエネルギー分散共焦点X線回折では、これまで厚さ100  $\mu\text{m}$  電極に対して30  $\mu\text{m}$  の空間分解能であったが、高エネルギーの利用も含めた種々の条件を最適化することにより厚さ150  $\mu\text{m}$  電極に対して20  $\mu\text{m}$  まで空間分解能を向上できた。また、42 keVの高エネルギーX線が利用可能になったことでより厚い実電池の反応分布解析が可能となった。以上のように、高エネルギーX線領域を拡充することにより、より実用的な実電池内部での反応を追跡できる技術開発の基盤を整備した。

### 2. 全散乱測定によるアモルファス金属多硫化物の充放電メカニズムの解明

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硫化物電池が注目されている。中でもアモルファスチタン多硫化物 (a-TiS<sub>4</sub>) を代表とする金属多硫化物は正極として高い理論容量 (700 mAh g<sup>-1</sup>) を有し、遷移金属を含むため、単体硫黄などに比べ高い導電性を示し、また金属-硫黄結合を有するため、電解液中への溶出が抑制されるという利点を持つ。これらの材料に特有な充放電メカニズムを明らかにすることは、高いエネルギー密度を有する電極材料を設計する上で重要であるが、これらの材料はいずれも低結晶性もしくは非晶質であるため、通常の回折法では構造を詳細に検討することが難しい。そこで、X線全散乱による二体分布関数 (pair distribution function: PDF) 法と第一原理分子動力学計算 (density functional theory-based molecular dynamics: DFT-MD) を組み合わせることで、a-TiS<sub>4</sub>の充放電メカニズムを明らかにした。その結果、a-TiS<sub>4</sub>の充放電メカニズムは、典型的なインターカレーション型でもなく、コンバー

ジョン型でもなく、両者が混ざりあったものだとわかった<sup>[8]</sup>。Li量を制御した各 $a\text{-Li}_x\text{TiS}_4$  ( $x = 0 - 4$ ) 電極に対してPDF解析を行うと、2.0、2.4、3.4 ÅにそれぞれS-S結合、Ti-S結合、第2近接S-S相関に帰属されるピークが現れる。放電にともないS-S結合が減少したことから、S-S結合が解離したことが示唆され、同時にTi-S長の収縮、第2近接S-S長の膨張が確認されたことから、Ti周りのSの配位数が減少することが示唆された。充放電に伴いこの構造変化は可逆的に起きることが分かった。DFT-MDを用いたアモルファス構造のモデル計算でも実験結果をおおよそ再現する結果を得た。さらに、Ti K-edge 及びS K-edge XAFS測定からは充放電前後で両元素の電子状態が連続的に変わり、両元素ともRedox反応に寄与していることが分かった。さらに、Ti K-edgeでは放電に伴いpre-edge領域の強度が減少したことからTi周りの配位数が6配位から減少していることが分かった。また、Tiや $\text{Li}_2\text{S}$ のようなコンバージョン反応生成物は、XANES及びXRDパターンからは観測されなかったことから、 $a\text{-TiS}_4$ の充放電メカニズムにはアモルファスな宿主構造へのコンバージョン反応とインターカレーション反応の両方が関与していることが示唆された。以上のように、S-S結合の解離/形成とTi配位数の連続的な変化を捉えることで、アモルファス金属他硫化物の特徴的な充放電メカニズムを明らかにすることができた。これらの成果は、革新型蓄電池の今後の電極材料設計に広く適用できる極めて重要な知見である。また、これらのランダム系の構造分析技術は、革新型蓄電池の充放電メカニズムを明らかにするうえで、なくてはならない必須のツールとなることが期待される。

### 3. 亜鉛空気電池の酸素発生触媒の電子状態解析

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。しかしながら、空気極での酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) と酸素発生反応 (oxygen evolution reaction: OER) の大きな過電圧が問題となっており、実用化には貴金属フリーで強アルカリ条件下でも安定且つ高活性な電極触媒の開発が必須である。特にアルカリ中で安定なOER電極触媒は、 $\text{RuO}_2$ や $\text{IrO}_2$ 等の貴金属触媒に限られており、より豊富な遷移金属元素からなる高活性触媒が強く求められている。近年我々は、ブラウンミラー型 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$  ( $x = 0 - 1.0$ ) が非常に高いORR活性を有することを見出した<sup>[9]</sup>。特に $x = 1.0$ の $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ は、貴金属 $\text{RuO}_2$ や遷移金属酸化物中最高活

性の $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ よりも高い触媒活性を示すことがわかった。ブラウンミラー構造 ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) は、ペロブスカイト構造 ( $\text{ABO}_3$ ) 群の一つであり、4配位 ( $T_d$ :  $\text{BO}_4$ ) と6配位 ( $\text{Oh}$ :  $\text{BO}_6$ ) の構造が交互に層状となっている酸素欠損を伴ったペロブスカイト構造である。この安定なペロブスカイト格子中に高密度の酸素欠損を有することが高い触媒活性に起因していると考えられ、FeとCoが共存することで極めて高い触媒活性を発現している。そこで、上記材料の4配位と6配位構造中に占める遷移金属の割合を明らかにするために、Fe K-edge及びCo K-edge XAFS測定を行った。その結果、 $T_d$ 配置のFeに起因するpre-edgeピークの相対強度は、Co量が0.5までは一定だが、置換量がさらに増えると減少し始めたことから、Coがまず $\text{O}_h$ 層を優先的に置換し、Co量が0.5を超えると $T_d$ 層を置換し始めることが分かった。DFT計算によるエネルギーダイアグラムでもこのようなサイト選択性を支持する結果を得た。このようにBL28XUでは同プロジェクト内で得られた新規材料の研究を迅速に推進できるように、高度解析技術を提供すると共に解析技術のプラットフォーム化を目指して蓄電池課題解決に基づいた解析技術の開発を実施している。

### 謝辞

本稿で取り上げた研究開発は、NEDOの革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業 (RISING2) による支援を受け実施した。

### 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] 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.
- [3] 村山美乃, 北田耕嗣, 福田勝利: 放射光 28, (2015) 161.
- [4] T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara: *J. Synchrotron Radiat.* **21**, (2014) 1247.

- [5] T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, M. Sakaida, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, (2015) 14064.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Atsushi Sakuda, Koji Ohara, Katsutoshi Fukuda, Koji Nakanishi, Tomoya Kawaguchi, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Toshiaki Ohta, Eiichiro Matsubara, Zempachi Ogumi, Toyoki Okumura, Hironori Kobayashi, Hiroyuki Kageyama, Masahiro Shikano, Hikari Sakaebe, and Tomonari Takeuchi: *J. Am. Chem. Soc.* **139**, (2017) 8796.
- [9] Etsushi Tsuji, Teruki Motohashi, Hiroyuki Noda, Damian Kowalski, Yoshitaka Aoki, Hajime Tanida, Junji Niikura, Yukinori Koyama, Masahiro Mori, Hajime Arai, Tsutomu Ioroi, Naoko Fujiwara, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi, and Hiroki Habazaki: *ChemSusChem* **10**, (2017) 2864.

京都大学産官学連携本部  
木内 久雄