

2016年11月11日

立命館大学SRセンター公開シンポジウム
「軟X線分光を用いた二次電池研究の最前線」

オペランド軟X線吸収分光による 蓄電池の充放電反応観察

○中西 康次¹、折笠有基²、内本喜晴³、太田俊明¹

¹立命館大学 SRセンター

²立命館大学 生命科学部

³京都大学大学院 人間環境学研究所

低炭素社会の構築、環境保全、エネルギーセキュリティの観点から、今現在も蓄電池の需要は拡大。



<http://toyota.jp/priusalpha/>



特に、
車載用や定置用など、**高性能・大型蓄電池**
が日本における蓄電池開発の活路。



**可及的速やかに
高性能な蓄電池開発が必要。**



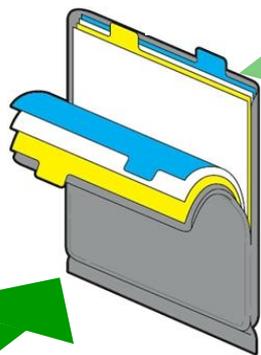
蓄電池内反応現象の詳細を理解し、あらゆる電気化学反応を制御することが必要。



[硬X線領域]

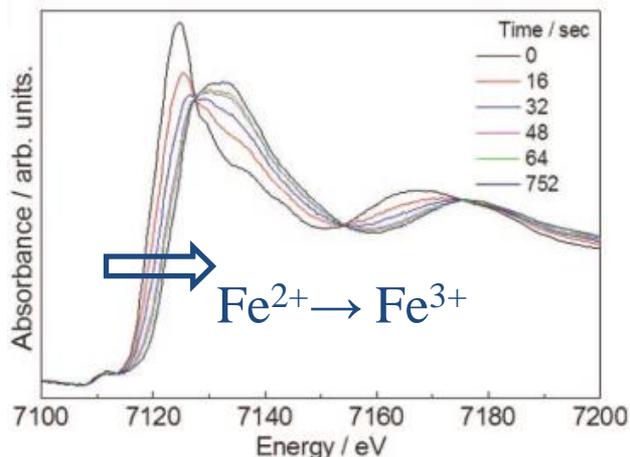
透過X線

アルミ
ラミパック
セル



入射X線(硬X線)

充電中LiFePO₄電極の
Fe K端XAFSスペクトル



Y. Oriyasa et al., *J. Electrochem Soc.* **160** (2013) A3061.

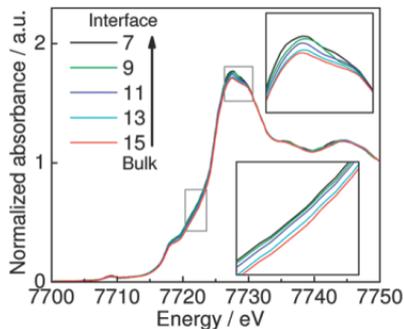
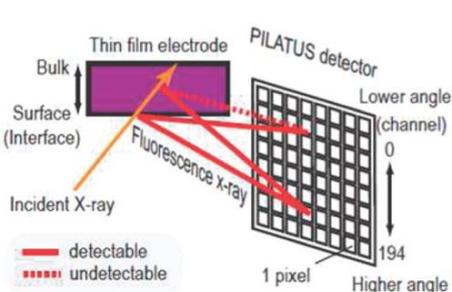
蓄電池デバイスとして、
電極活物質中『遷移金属』の
酸化／還元反応解析。

→ *in situ*測定はすでに一般
的な手法。

測定技術の多様化

*in situ*角度分解XAS

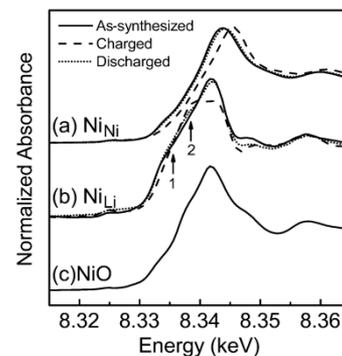
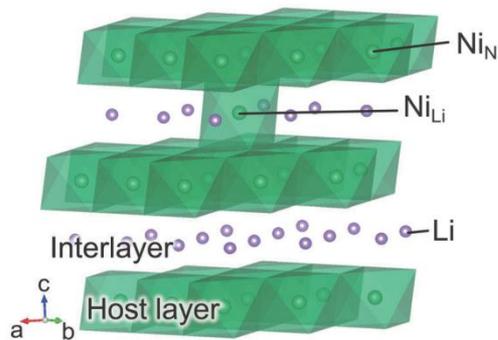
LiCoO₂電極の深さ依存価数判定。



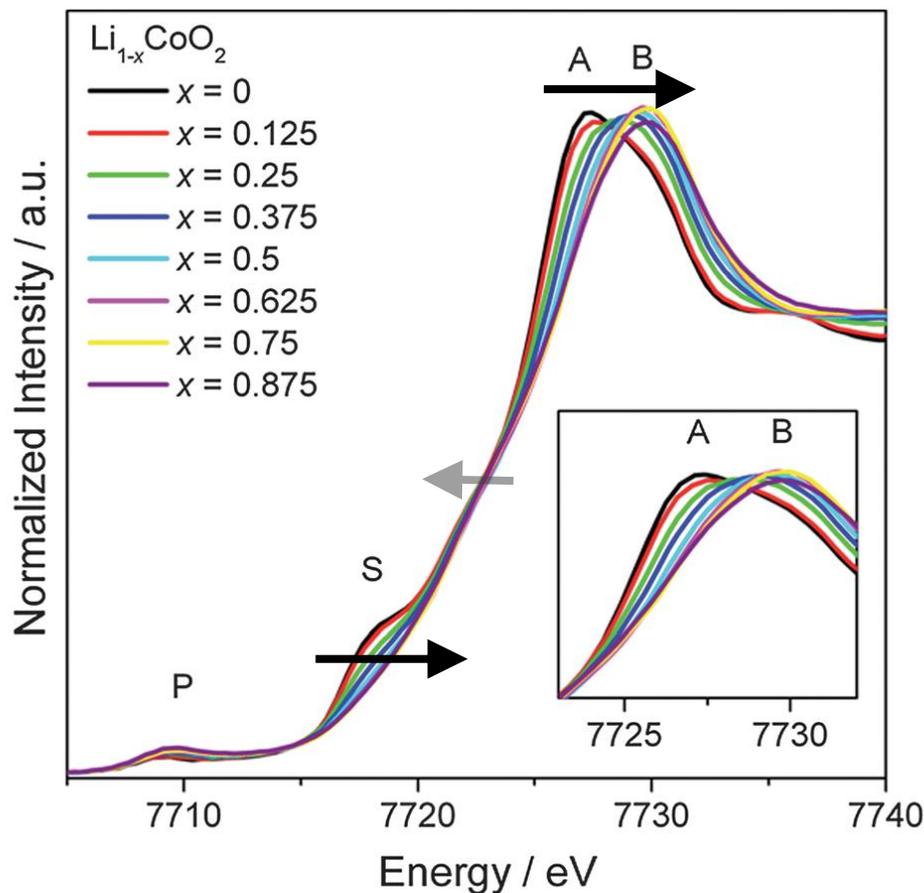
D. Takamatsu et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, **2**, 2511.

粉末回折異常微細構造 p-DAFS

サイト違いの遷移金属のXAS解析



T. Kawaguchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 14064.



充電(リチウムイオン脱離)とともにスペクトルが変化する。

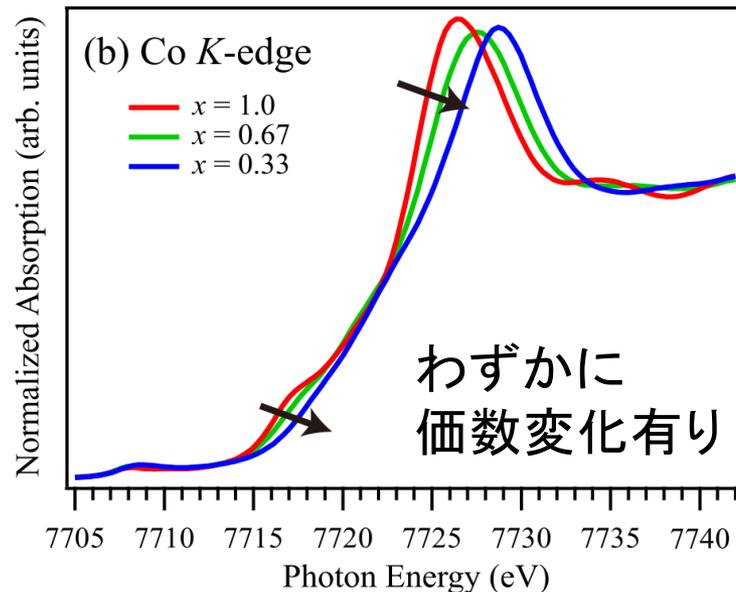
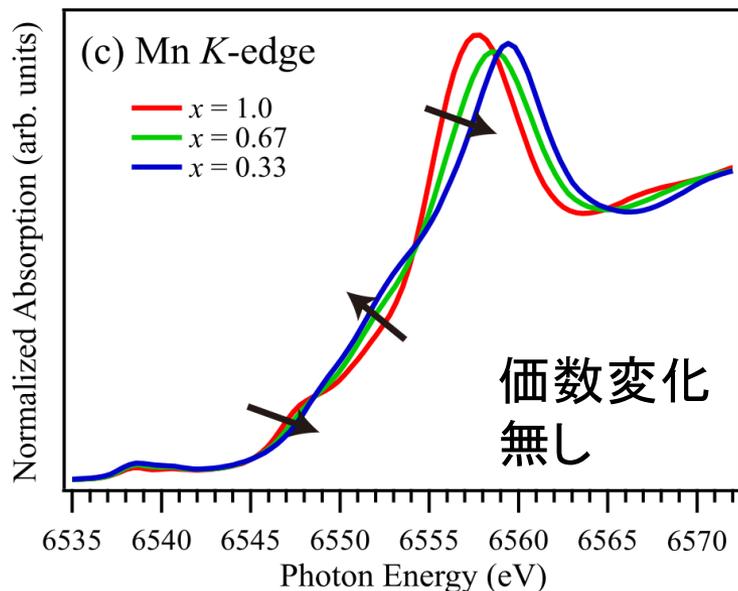


価数が変化(電荷補償に寄与)している？

T. Okumura et al., *J. Mater. Chem.* 2012, **22**, 17340.

XASスペクトル変化はリチウム分布の変化によるCo周りの構造変化に起因 → Coの価数が変化しているわけではない。₄

K. Kubobuchi, [T. Mizoguchi](#) et al., *J. Appl. Phys.* 2016, **120**, 142125.



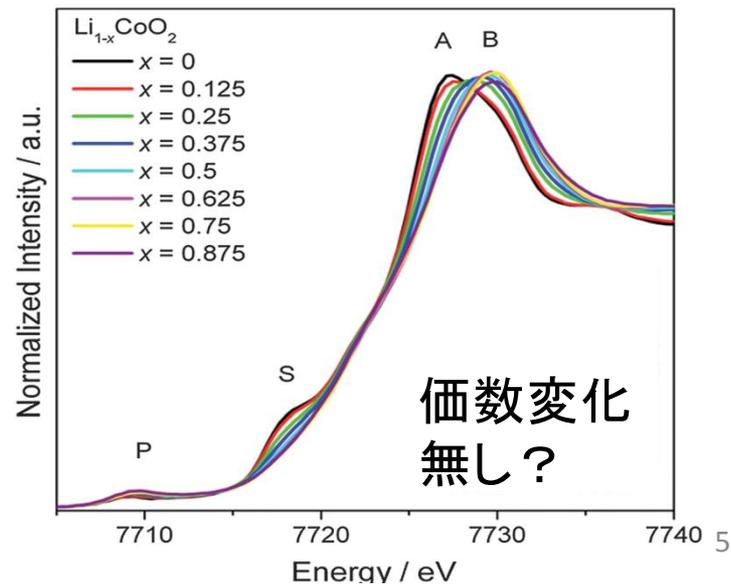
(硬X線に限らず) XASで蓄電池反応を正しく解釈するのは大変。

&

「蓄電池反応の先入観」



これまでの定説は正しい？
理論モデルの提唱が重要。

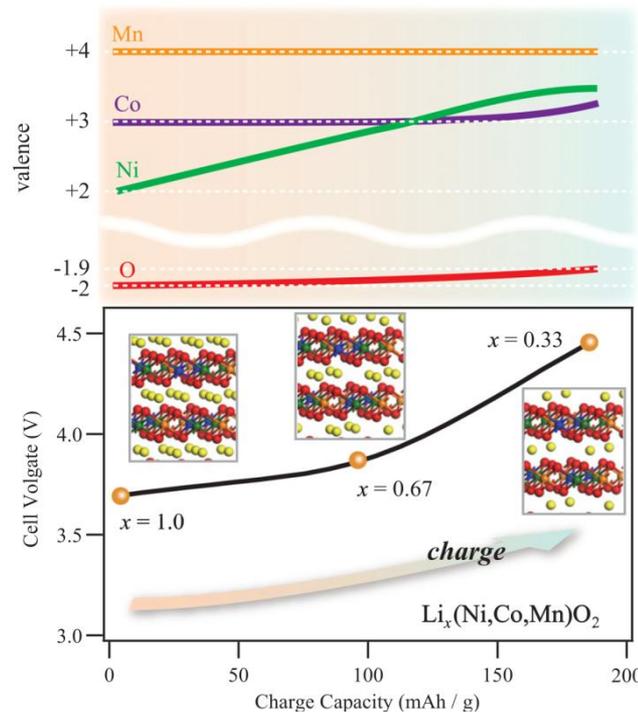
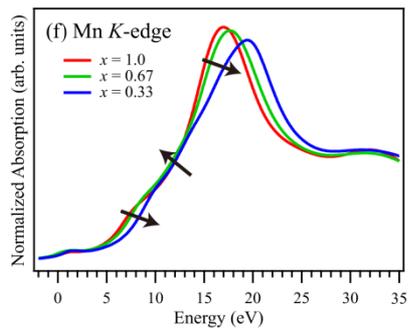
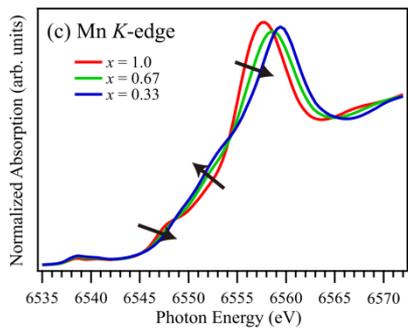
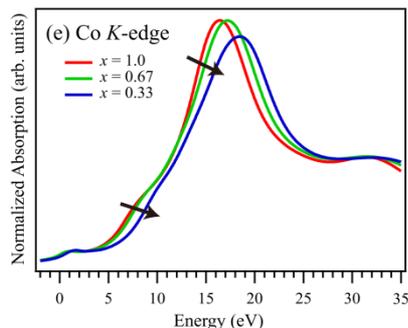
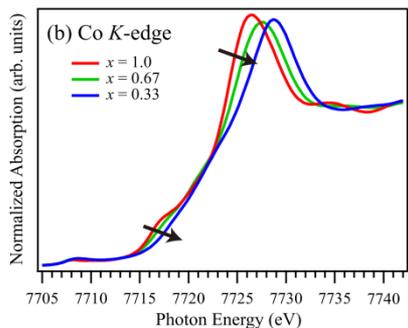
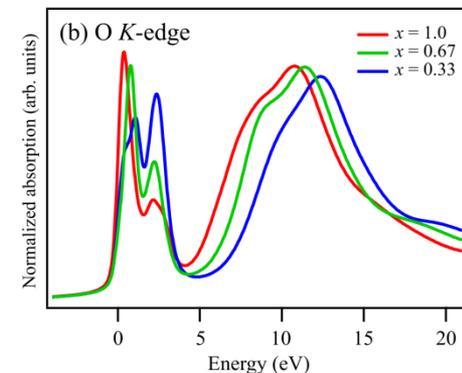
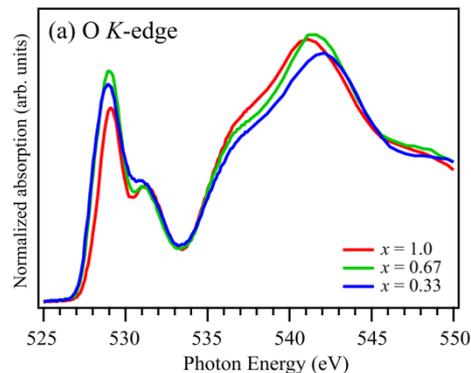
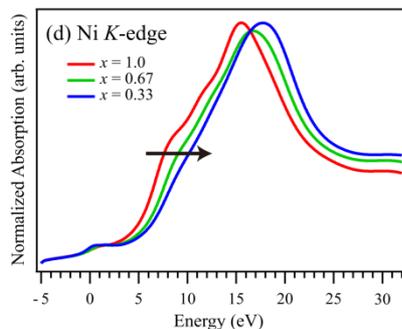
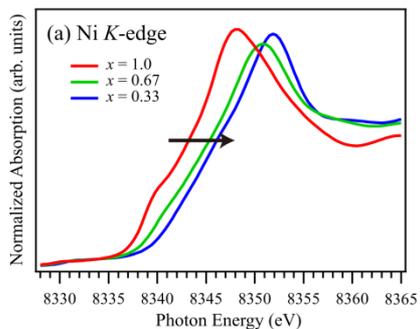




XASの解釈について

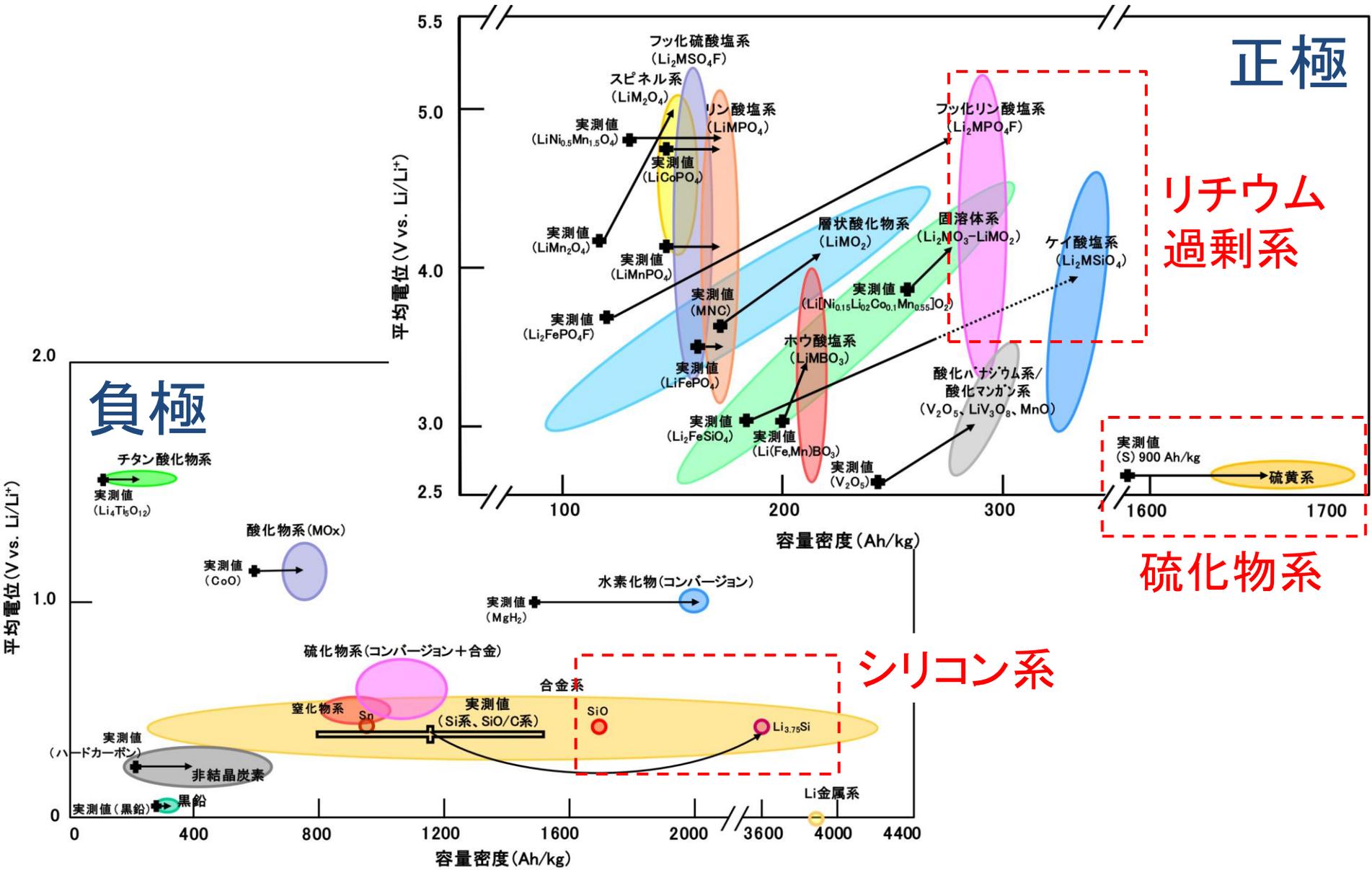


K. Kubobuchi, [T. Mizoguchi](#) et al., *J. Appl. Phys.* 2016, **120**, 142125.





次世代LIB材料開発



- [正極] ・リチウム過剰系：酸素の酸化／還元反応による高容量発現。
- ・硫化物系：硫黄の酸化／還元反応による高容量発現。
- [負極] ・シリコン系：ケイ素の酸化／還元反応による高容量発現。

ただし、いずれもサイクル特性に難あり。

次世代蓄電池の分析ニーズの主は『軽元素』

「観れるもの(*ex situ*)」ではなく
「観たいもの(*in situ*)」を観たい。

重要!

電池屋

軟X線屋

軟X線の低透過能
真空中測定
etc.

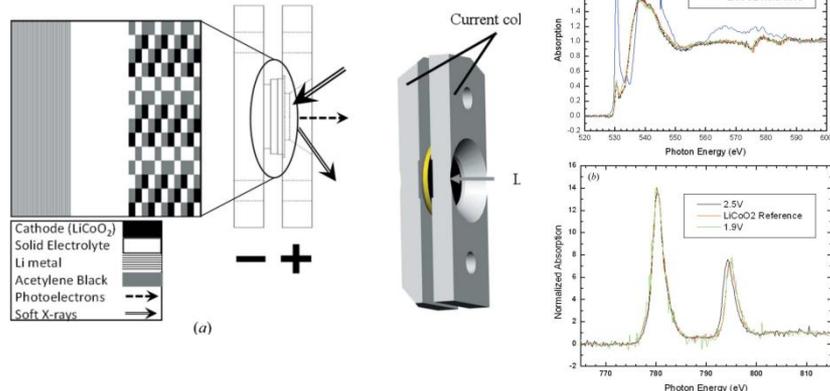
「*in situ* 軟X線測定は困難/不可」
という障壁を打ち破ることが必要。

⇒ **軟X線技術のブレイクスルー**



in situ O K端XAS (全固体)

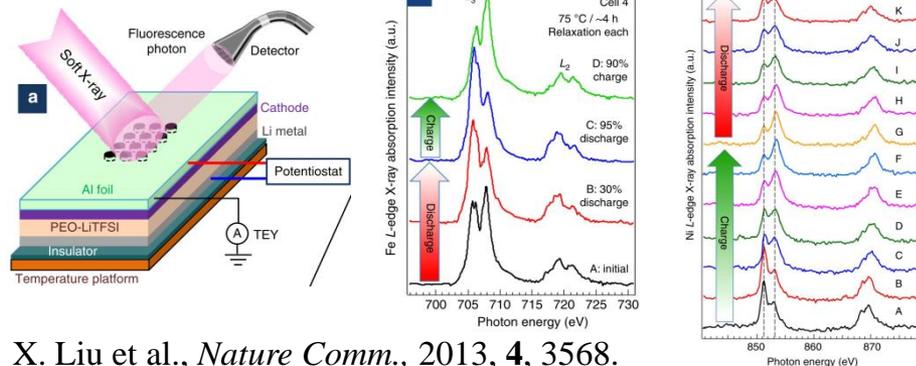
LiCoO₂電極



C. F. Petersburg et al., *J. Synchrotron Rad.* 2009, **16**, 610.

in situ TM L端XAS (ポリマー電解質)

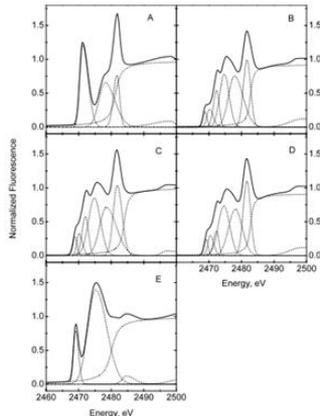
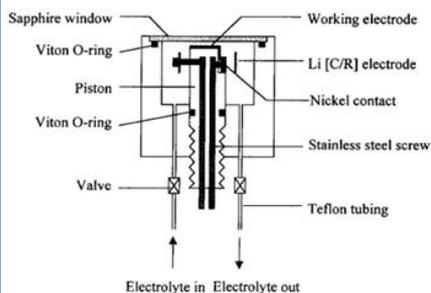
ポリマー電解質を用いた軟X線XASセル
NCM正極(Ni-L)、LiFePO₄(Fe-L)



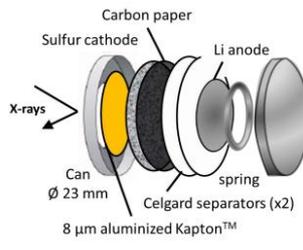
X. Liu et al., *Nature Comm.*, 2013, **4**, 3568.

in situ S K吸収端XAS (液系電解質)

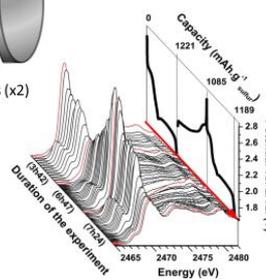
FeS₂正極



D. A. Totir et al., *Electrochem. Acta*, 2002, **47**, 3195.



硫黄正極



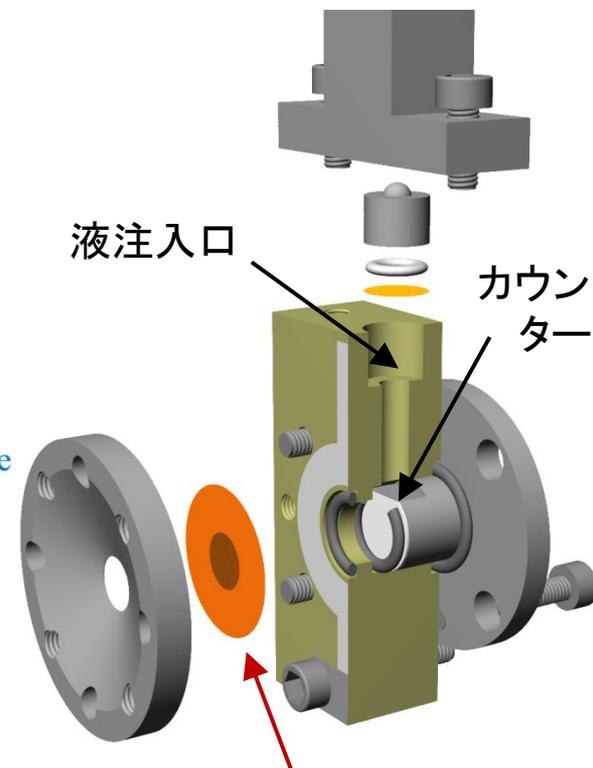
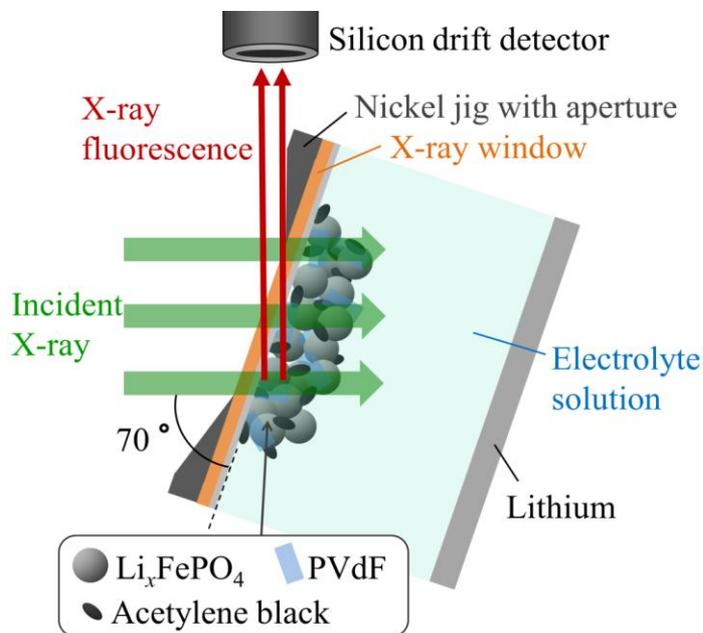
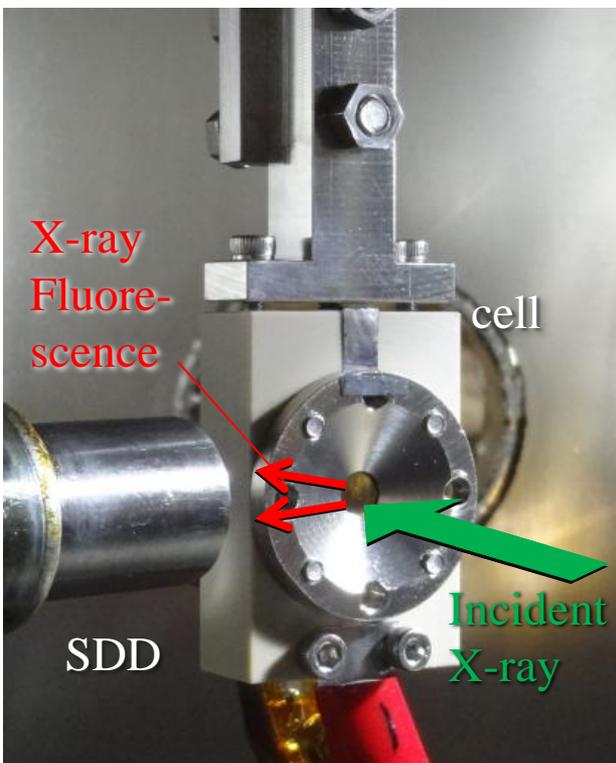
M. Cuisinier et al.,
J. Phys. Chem. Lett. 2013, **4**, 3227.

硫化物電極で
数グループが実施。

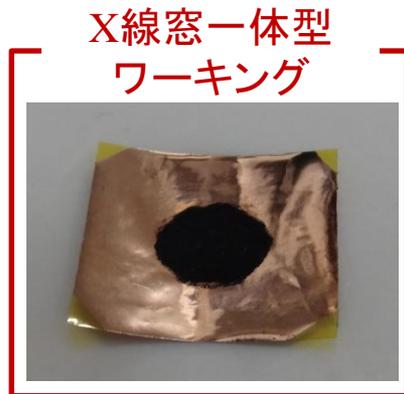
→ まだまだ一般的
とは言えない。



in situ技術の開発・普及が課題。



- 一般の**合材電極**が利用可能。 ⇒ 実用材料に適用可。
- (他のセルに比べ) 高S/N比測定可。 ⇒ 立命館SRで可
- 大気圧中、高真空中に設置可。 ⇒ どの放射光でも可。

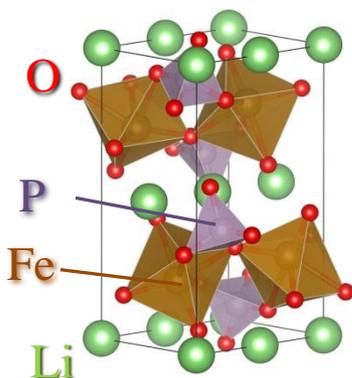


ただし、
 • 蛍光収量検出。 ⇒ 自己吸収効果によるスペクトルの歪みは避けられない。¹⁰

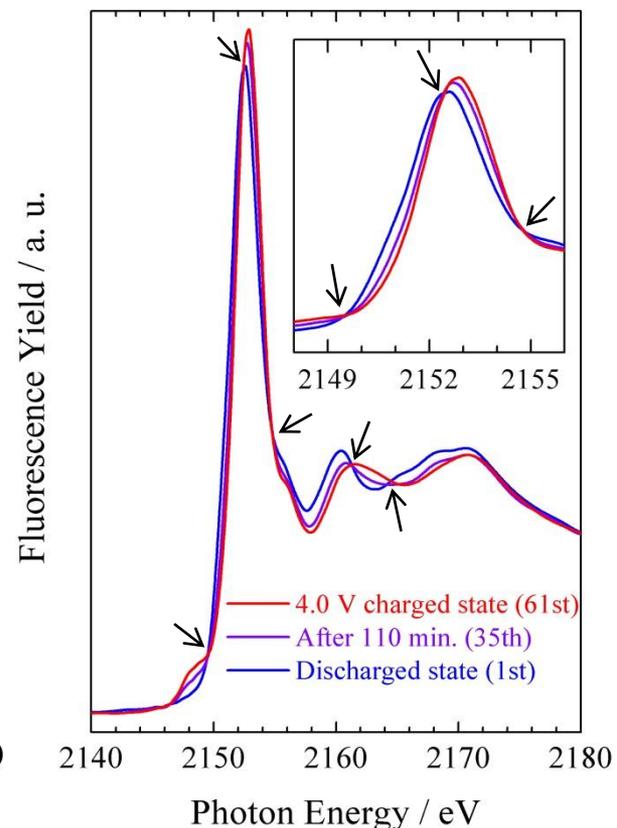
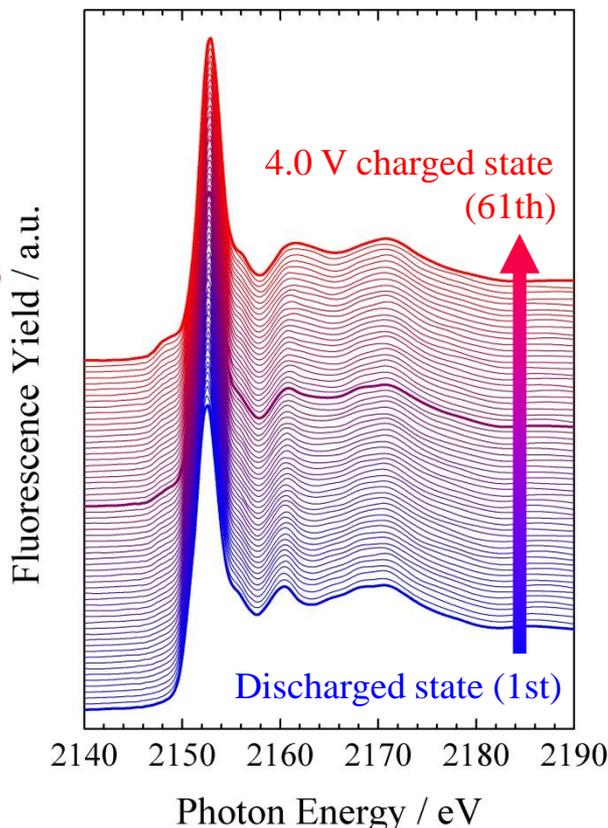
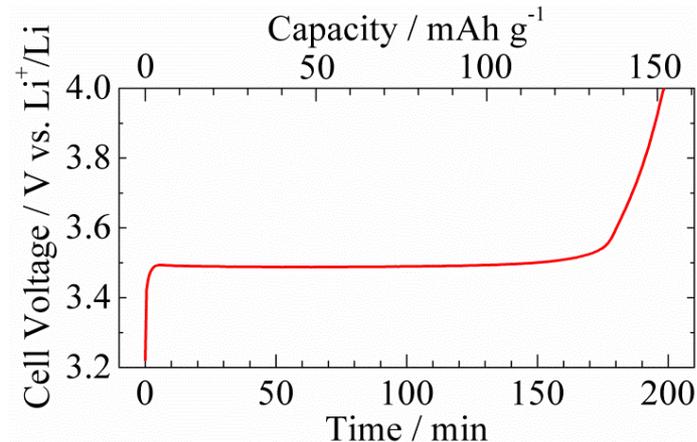
[LiFePO₄]

- ・低容量
& 低電圧

- ・高サイクル
- ・安価
- ・安全



充電過程のPK吸収端XASスペクトル

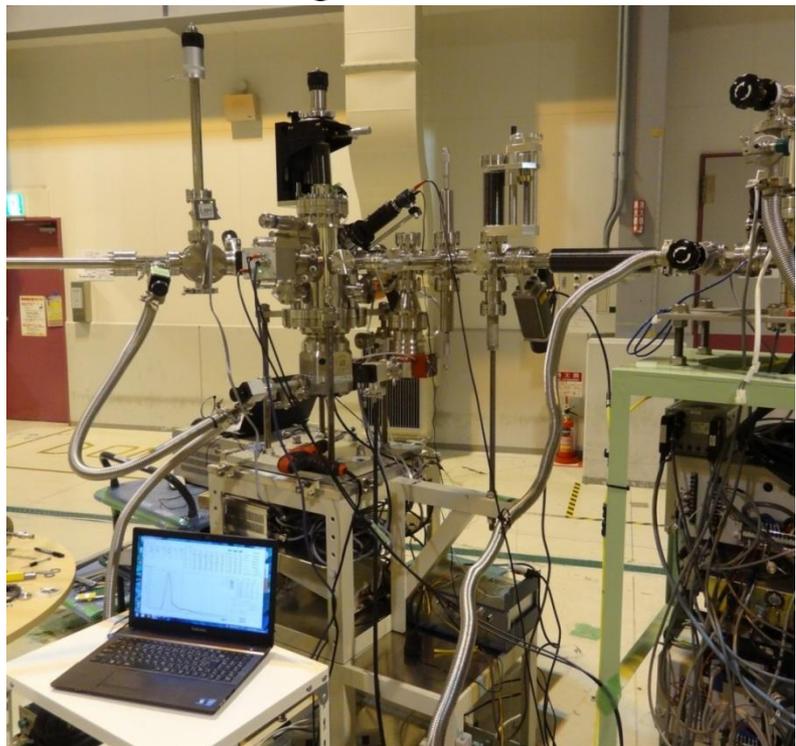


- ・LiFePO₄中のリンは(歪んだ)酸素四面体配位(リン酸)形状を保つ。
- ・リチウム脱離でリン酸形状(P-O間距離、O-P-O角度)がわずかに変化。
- ・等吸収点: 二相共存反応(Li-rich Li_{1-α}FePO₄ & Li-poor Li_βFePO₄)。
- ・プリエッジピーク(@2148 eV)の出現: Fe²⁺ → Fe³⁺に起因。

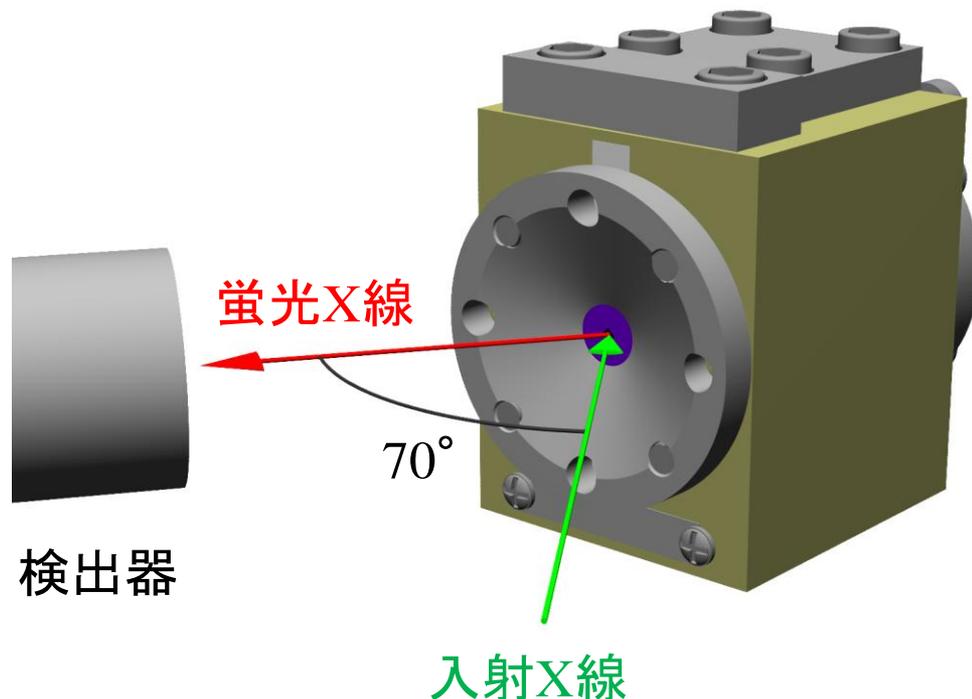


1 keV以下の*in situ*軟X線XAS測定

SPring-8 BL27SU



XAS測定配置(高真空中)



- [チャンバ] 持ち込みチャンバ、トランスファーベッセル付き、真空度: $\sim 10^{-4}$ Pa
- [ビームサイズ] $0.3^H \times 0.4^V$ mm程度 (非集光X線をスリットで整形)
- [検出系] シリコンドリフト検出器 (非密封素子 & 100 nm厚パリレンN窓*)
- [安全対策] 2段オリフィス式差動排気系
→窓が破れても、ビームライン下流の真空度にほぼ影響なし。

*与儀千尋 et al., X線分析の進歩43 (2012) 147.

サイクリックボルタンメトリーより
FECの分解電位: 約1.0 V vs. Li⁺/Li

分解電位が異なる

in situ F K吸収端XASより
FECは充電初期から分解しLiF形成



SPring-8 アンジュレータ光源からの

- ・高強度軟X線
- ・小ビームサイズ(高密度)

を用いたが、照射ダメージにより添加剤が分解(FECのFはLiFに変質)。

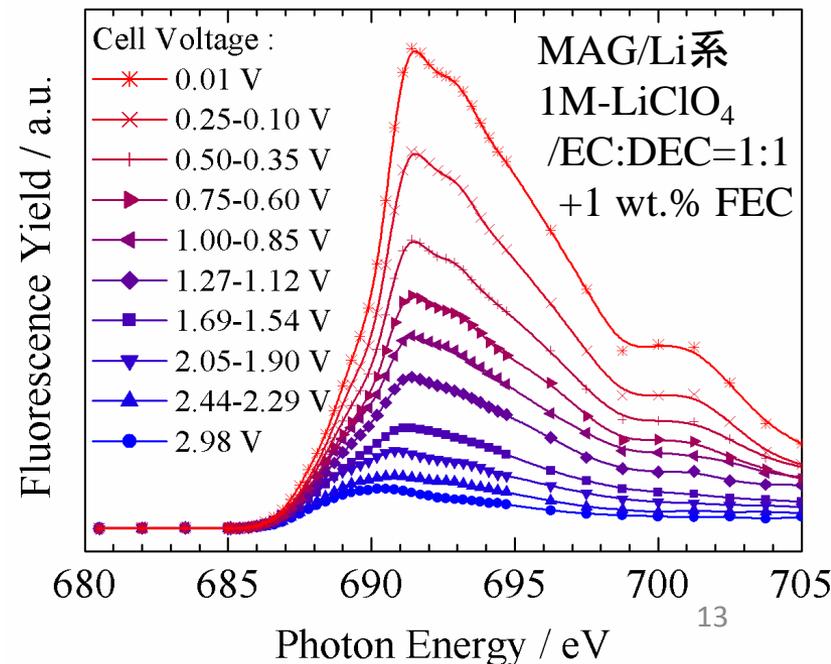
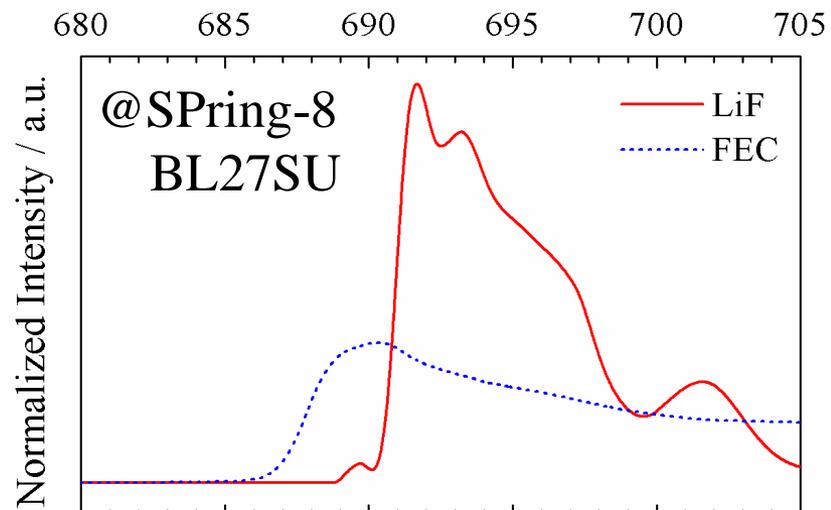
今回は1/500以下まで光強度を落としたが、

X線照射 + 電位励起

でLIBとは異なる分解を観測。

⇒ **充放電反応現象を観ていない。**

充電過程のF K吸収端XASスペクトル



動作中LIB内の軽元素成分のその場軟X線XAS観察のため、

① *in situ* 軟X線XAS用電気化学セル(+α)を開発。

② 開発したセルを用いて、LIB動作中軟X線XAS観察を実施。

- ・LiFePO₄正極 → リン(リン酸)の充電反応挙動
- ・a-Si薄膜負極 → ケイ素の合金化反応
- ・チオフェン添加剤 → 被膜形成過程
- ・FEC添加剤 → 蓄電池反応ではなくX線ダメージ観察
- ・LiCoO₂正極 → 酸素による電荷補償機構

③ その他

- ・Mg電池/Mg電解液
- ・全固体電池の取り組み

電池屋主導のもと、分析屋、理論屋がうまく融合することが必要。
⇒ 本日のシンポジウムもその一環。