

エクステンディッド・アブストラクト

## 軟 X 線 XAFS による動作中蓄電池への応用と課題

中西 康次

立命館大学 SR センター 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

k-naka-a@fc.ritsumei.ac.jp

(2018 年 5 月 1 日受理; 2018 年 8 月 17 日掲載決定)

## Application and Task for Secondary Battery during Operation using Soft X-ray XAFS

Koji Nakanishi

SR Center, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

k-naka-a@fc.ritsumei.ac.jp

(Received: May 1, 2018; Accepted: August 17, 2018)

### 1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) はこれまで主に携帯電話やノートパソコンなどの小型モバイル機器において利用されてきたが、近年ではハイブリッド自動車や電気自動車、電力系統用定置型電力貯蔵システムなどにも導入されるようになってきている。近い将来において電気自動車の航続距離向上や高速充電の実現、スマートグリッドにおける大型電力貯蔵システムの実現などのため、LIB のさらなる大型化や高性能化が求められている[1,2]。これを可及的速やかに実現するには電極や電解液、固液界面など LIB 内で起こるあらゆる現象を把握し、充放電反応を制御することが必要である。

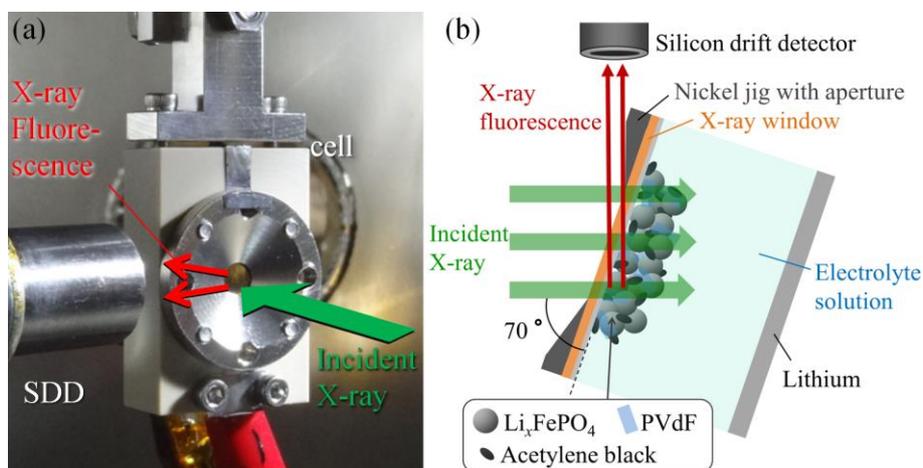
X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定[3]は LIB にとって最も基礎的な電気化学反応であるリチウムイオン脱離/挿入時の電極活物質の酸化/還元反応に関する情報が得ることができる。特に硬 X 線領域の XAFS では LIB 電極中で電荷補償を主に担うと考えられる遷移金属が観察可能である。また、シート状塗工電極とアルミニウムラミネートフィルムを用いた簡便なセルを用いることで蓄電デバイスとして動作中の非平衡状態観察、いわゆる *in situ / operando* 条件観察が可能であるため、これまで LIB の研究において多数利用されてきた。

一方、軟 X 線領域の XAFS では第 2~3 周期程度の軽元素や 3d, 4d 遷移金属の L 吸収端などが測定可能であるが、硬 X 線 XAFS に比べるとその利用数は圧倒的に少ない。その一つの要因として軟 X 線の低透過能が挙げられる。軟 X 線は上述のアルミニウムラミネートフィルムを透過することができず、硬 X 線 XAFS と同等のセルを利用することができない。次世代大容量 LIB 電極として注目されているリチウム過剰系正極や硫化物正極、ケイ素化合物系負極などは酸素や硫黄、ケイ素などの軽元素がその反応中心であると考えられている。これまで軟 X 線 XAFS ではセルを解体して部材を取り出して分析を行う、いわゆる *ex situ* 条件測定が主であった。しかし、新規 LIB 材料の非平衡状態の反応現象を観察するために、*in situ / operando* 条件で利用可能な軟 X 線 XAFS 解析技術の開発が囑望されている。

本研究では、我々のグループで独自に開発した LIB 中軽元素成分のための *operando* 軟 X 線 XAFS 解析技術とその応用例、ならびに課題について報告する。

### 2. 実験方法

本研究においてわれわれが独自に開発した *in situ* 軟 X 線 XAFS 用電気化学セル (Fig. 1 参照) が用い



**Fig. 1.** Experimental setup for *operando* soft X-ray XAFS. (a) Photograph in the high vacuum sample chamber. (b) Schematic top view. (color online)

られた[4,5]. 軟 X 線入射用/蛍光 X 線出射用窓材として、1.8 keV 以上の領域ではポリイミドフィルムが用いられた。この窓材に正極材料用にはアルミニウム、負極材料用には銅などの金属薄膜をスパッタ成膜して電極用集電箔としている。この上に直接合材スラリーを塗工し、乾燥させて X 線窓一体型ワーキング電極とした。また、カウンター電極にはリチウム金属箔を用いた。セルにこれらの電極を取り付け、その後電解質溶液を注入してセルを密封した。なお、本セルでは密封用シール材として耐薬品性や気密性を考慮し、パーフルオロエラストマー製 O リングが用いられた。これより高真空環境においても電解質溶液を漏洩させることなく利用が可能である。セルは位置調整を可能にするため、XYZ0 マニピュレータを用いて軟 X 線 XAFS 用高真空測定室に設置した。測定室はロータリーポンプとターボ分子ポンプで真空引きされ、*operando* 軟 X 線 XAFS 測定中は  $10^{-3}$  Pa 以下の高真空環境に保たれた。

1.8 keV 以上の *operando* 軟 X 線 XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-10 と BL-13 で実施された。シグナル検出はシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた部分蛍光収量法 (PFY) にて行われた。PFY 検出にて得られたスペクトルには自己吸収効果[3]の影響が現れているが、本研究では補正等は行っていない。

### 3. 結果と議論

ここでは Fig. 2a に示すオリビン型  $\text{LiFePO}_4$  正極[6]の充電過程の *operando* 軟 X 線 XAFS 測定結果について報告する。 $\text{LiFePO}_4$  正極は、容量とエネルギー密度が  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  など他の正極活

物質と比べて大きくないものの、充放電サイクル特性や構造安定性、熱力学的安定性が非常に良好である。また、 $\text{LiFePO}_4$  正極では希少金属を用いていないために比較的安価である。この充電過程では鉄イオンの価数が  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ へと変化することで電荷を補償することが Fe K 吸収端 XAFS より報告されている[7]が、その他の軽元素成分については解体電極の測定結果[8-10]が数例あるのみで、動作中の非平衡状態は明らかではなかった。

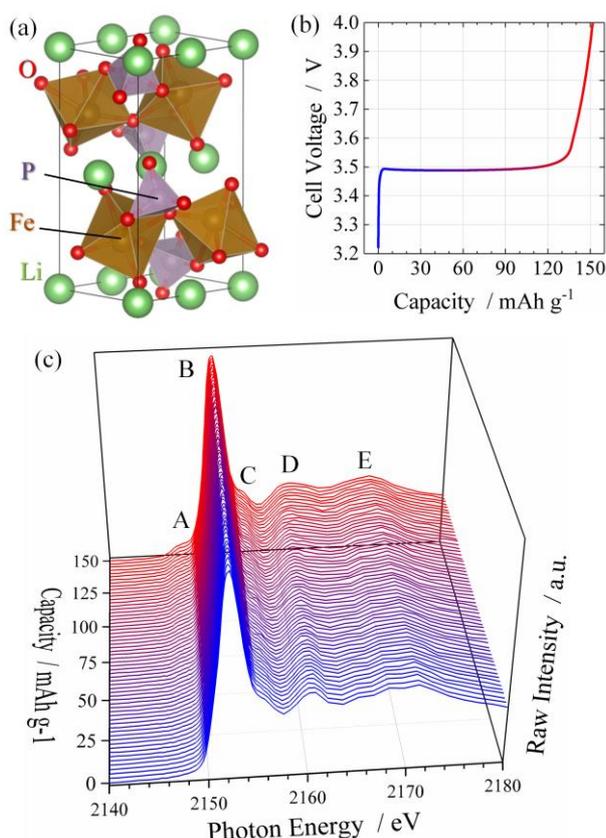
本研究において  $\text{LiFePO}_4$  正極は活物質：結着剤：導電助剤を 70：15：15 w/w% で混合したものを用いた。また、負極としてリチウム金属箔、電解質溶液として 1M- $\text{LiClO}_4$ /炭酸エチレン:炭酸ジエチル=1:1 v/v% が用いられた。Fig. 2b に本研究で得られた  $\text{LiFePO}_4$  電極の *operando* 軟 X 線 XAFS 測定時の充電曲線[12]を示す。0.25C レートの定電流モードにて充電し、カットオフ電圧はリチウム金属基準で 4.0 V に設定した。得られた充電曲線は容量に対して電圧の平坦部が終始継続する典型的な二相共存反応系に由来する形状であり、また過剰な過電圧も見られず既報文献[6]とも相違ない結果である。これより、開発したセルが電気化学セルとしての仕様に問題が無いことを示している。

Fig. 2c に *operando* 軟 X 線 XAFS 測定で得られた P K 吸収端 XAFS スペクトル[4]を示す。スペクトル中に A~E の特徴的なピークが見られた。ピーク B, E は  $\text{PO}_4$  の四面体構造 ( $T_d$  対称) に特有のピークである[4, 13]が、充電過程においてこれらが劇的には変化していない。また、ピーク C とピーク D は多重散乱に由来するピーク[4, 14]であるがこれも大きく変化しておらず、 $\text{PO}_4$  の四面体構造や結晶性はそれほ

ど崩れていないことが推察される。最後にピーク A に関して、充電前には見られておらず、充電の進行とともに現れている。Tang らによる密度汎関数計算による報告[15]で  $\text{Fe}^{2+}$  では  $\text{Fe } 3d$  軌道が  $\text{O } 2p$  よりも高いエネルギー位置で狭いバンドを形成しているが、 $\text{Fe}^{3+}$  では  $\text{Fe } 3d$  軌道のエネルギーが低くなり、 $\text{O } 2p$  と混成する。この  $\text{Fe } 3d\text{-O } 2p$  の混成軌道にわずかに  $\text{P } 3p$  が混成しピーク A を形成する。

ピーク B~E は大きな変化は見られないが、わずかにエネルギーシフトや強度の変化等が見られている。理論計算との比較より、これらはリンの化学状態が変化したものではなく、P-O 結合距離や O-P-O の角度など、リンに配位する酸素との幾何学構造がわずかに変化することに由来する[4]。このわずかな配位構造の変化がリチウムイオン脱離時の  $\text{FePO}_4$  骨格を安定化させていると考えられる。

本研究会では *operando* 軟 X 線 XAFS によるその他の蓄電池試料への応用事例とこの技術の課題について報告する。



**Fig. 2.** (a) Crystal structure of  $\text{LiFePO}_4$  [11, 12]. (b) The charge profile of the  $\text{LiFePO}_4$  positive electrode during *operando* soft X-ray XAFS measurement [4]. (c) A series of observed P K-edge XAFS spectra of the  $\text{LiFePO}_4$  composite electrode during charge process [4]. No data processing was performed. (color online)

#### 4. 謝辞

本研究は NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING 事業)、NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業 (RISING2 事業) の支援を受けて実施されました。

#### 5. 参考文献

- [1] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), *NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013* (2013).
- [2] 中沢和典, 秋本順二, 武内正隆, 鳶島真一, 山田一博, 河野公一, 藪内庸介, 山内悟留, 渡辺春夫, 高田和典, 小林弘典, 風間智英, 鈴木一範, *リチウムイオン電池の開発と市場 2018*, シーエムシー出版 (2017).
- [3] 日本 XAFS 研究会(編), *XAFS の基礎と応用*, 講談社 (2017).
- [4] K. Nakanishi, D. Kato, H. Arai, H. Tanida, T. Mori, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, T. Ohta, and Z. Ogumi, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 084103 (2014).
- [5] 中西康次, 谷田肇, 小松秀行, 高橋伊久磨, 為則雄祐, 鶴田一樹, 家路豊成, 吉村真史, 山中恵介, 菊崎将太, 折笠有基, 小島一男, 山本健太郎, 内本喜晴, 小久見善八, 太田俊明, *X 線分析の進歩* **48**, 403 (2017).
- [6] A. K. Padhi, K. S. nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997).
- [7] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, and E. J. Cairns, *Electrochim. Acta* **50**, 5200 (2005).
- [8] A. Augustsson, G. V. Zhuang, S. M. Butorin, J. M. Osorio-Guillén, C. L. Dong, R. Ahuja, C. L. Chang, P. N. Ross, J. Nordgren, and J.-H. Guo, *J. Chem. Phys.* **123**, 184717 (2005).
- [9] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, K. Zaghib, and X.-Q. Yang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A415 (2006).
- [10] S. Yang, D. Wang, G. Liang, Y. M. Yiu, J. Wang, L. Liu, X. Sun, and T.-K. Sham, *Energy Environ. Sci.* **5**, 7007 (2012).
- [11] G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, and C. Masquelier, *Chem. Mater.* **15**, 4082 (2003).
- [12] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
- [13] J. A. van Bokhoven, T. Nabi, H. Sambe, D. E. Ramaker, and D. C. Koningsberger, *J. Phys.:*

*Condens. Matter* **13**, 10247 (2001).

[14] R. Franke and J. Hormes, *Physica B* **216**, (1995) 85.

[15] P. Tang and N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev. B* **68**, 165107 (2003).

#### 査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 下村勝 (静岡大学)

本技術記事は、表面分析研究会における軟 X 線 XAFS の *operando* 測定に関する講演のエクステンデッド・アブストラクトであり、学術誌 *Rev. Sci. Instrum.* に掲載された文献[4]の研究結果が、結果と考察の主な記載内容になっています。このため、研究結果については既に十分な議論がなされており、JSA のエクステンデッド・アブストラクトとして、本掲載内容は適切であると考えられます。ただし、掲載の前に、読者の理解をよりスムーズにするため、以下の点の修正を検討していただきたいと思えます。

#### [査読者 1-1]

「2. 実験」の最終文に、「PFY 検出にて得られたスペクトルには自己吸収効果の影響が現れているが、」という記述がありますが、「自己吸収」という言葉は他の分野では、異なる意味を有しています。誤解を防ぐために、簡単に説明を追記するか、文献を追加することをご検討下さい。

#### [著者]

参考文献[3]を新規に追加しました。

#### [査読者 1-2]

「3. 結果と議論」の第 3 段落の Fig. 2c の説明において、「四面体構造 (Td 対称) に特有なピーク」と「多重散乱に由来するピーク」にはそれぞれ参考文献を追加する必要があると思えます。

#### [著者]

参考文献[13], [14]を新規に追加しました。