



XAFSの電池材料への応用

立命館大学 生命科学部

折笠 有基

2017年8月25日

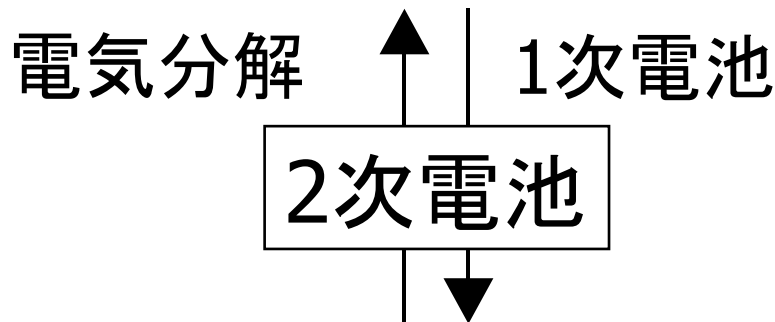
XAFS 夏の学校2017

リチウムイオン電池、燃料電池等

→電気・化学エネルギーを相互に変換するデバイス

化学エネルギー

- 物質のエネルギー差を利用
- 貯蔵・輸送可能



更なる進化は必須
✓ 自動車・グリッド

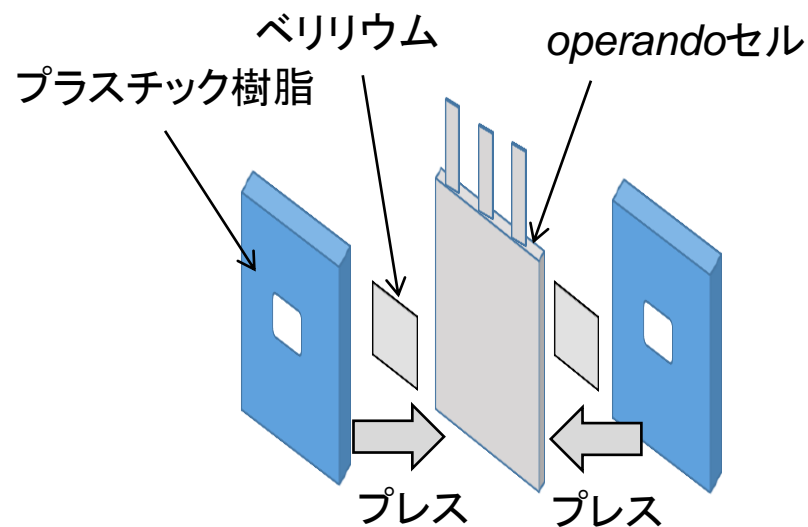
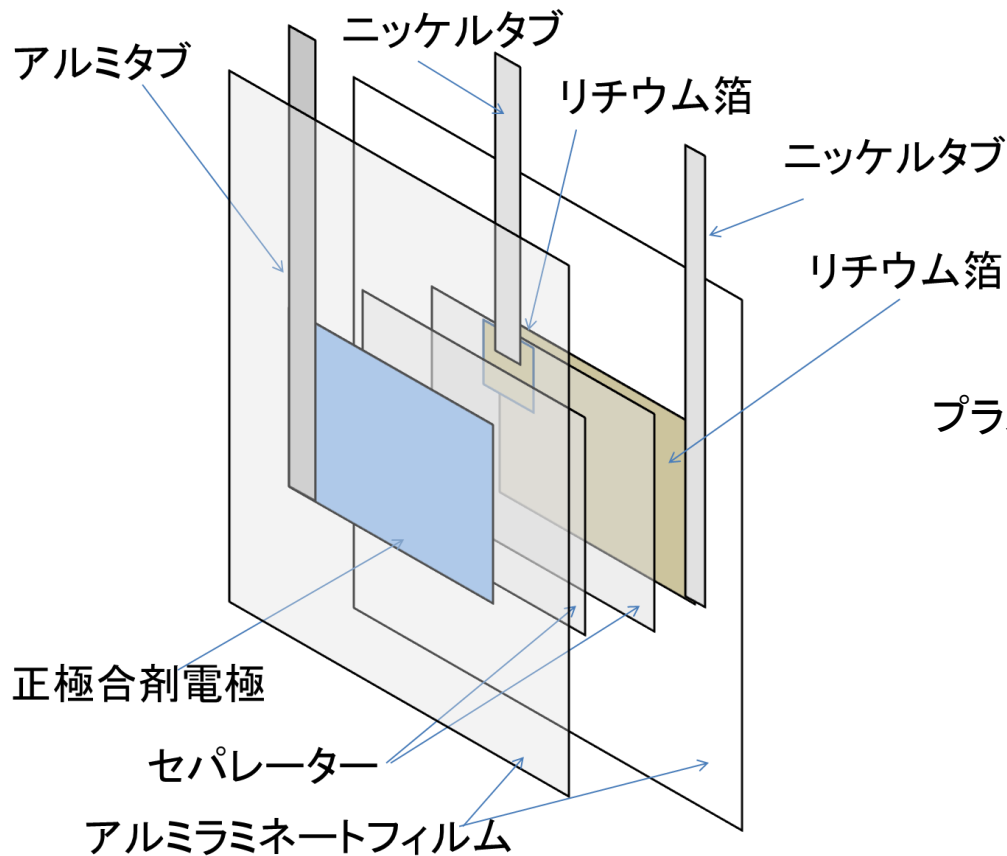
電気エネルギー

- 火力発電・自然エネルギー等で生産
- 日常生活で使用
- 貯めることが難しい

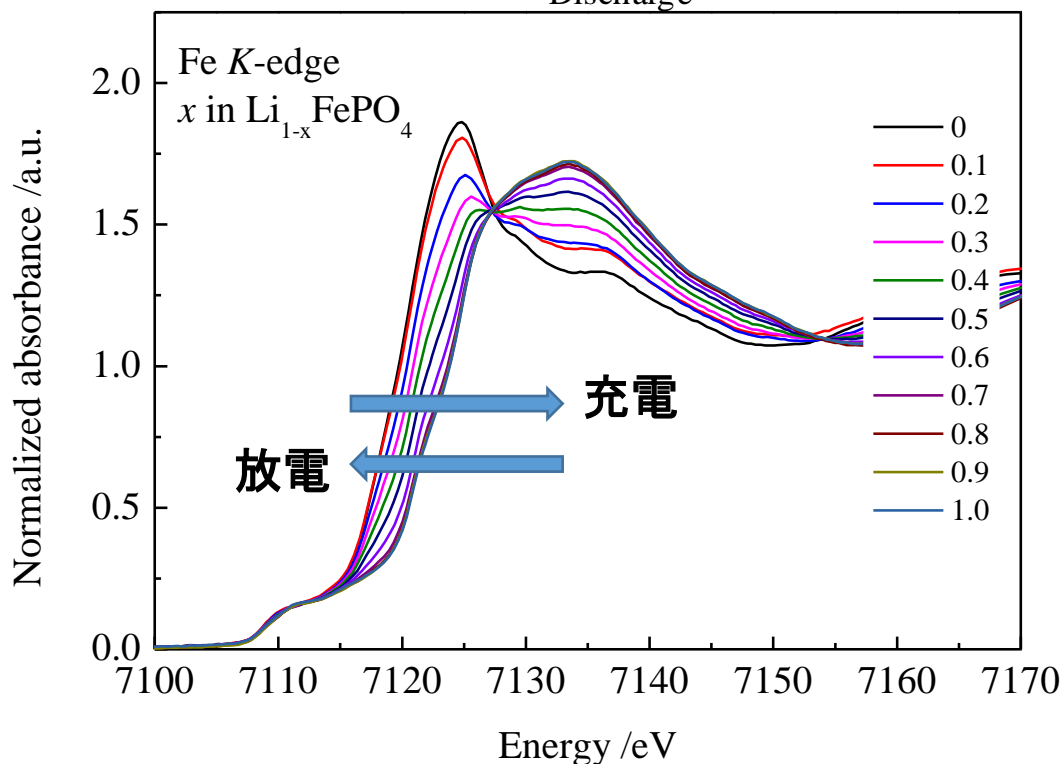
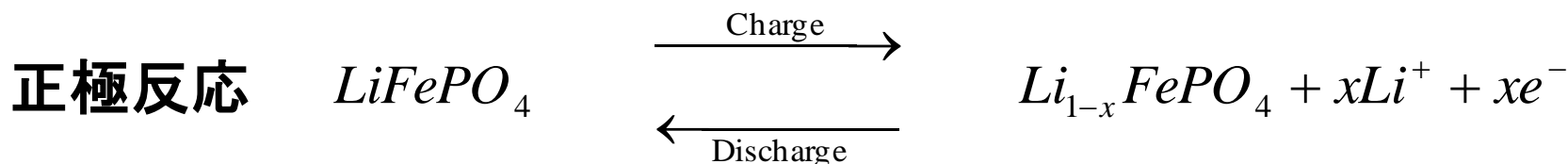
XAFSを用いた学術研究が開発フェーズに有効に利用されている

リチウムイオン電池における適用例

電池反応を進行させた状態でのXAFSを計測したい

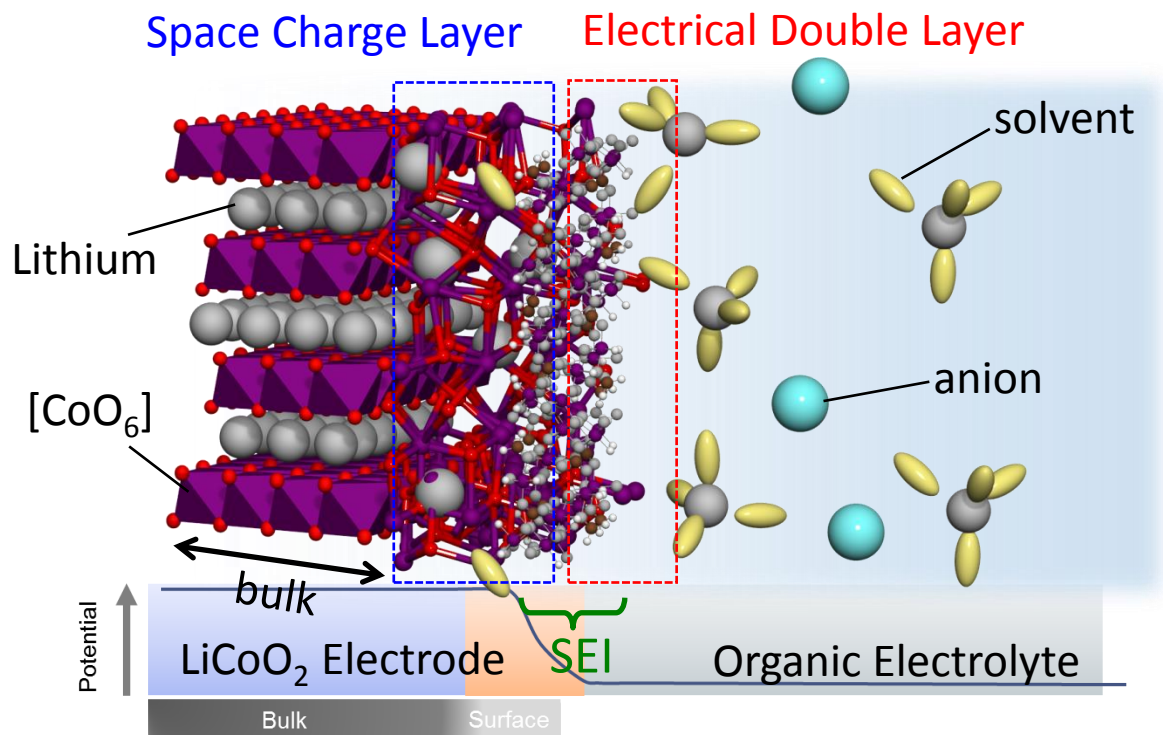


正極反応とXANESスペクトル



電池を充電すると遷移金属が酸化され、吸収端エネルギーが高エネルギー側にシフトする(定性的には内殻電子の束縛をイメージ)。

電極最表面近傍の構造



現象

- ・ 溶媒和 / 脱溶媒和
- ・ 電気二重層 (EDL)
- ・ 空間電荷層 (SCL)

構造

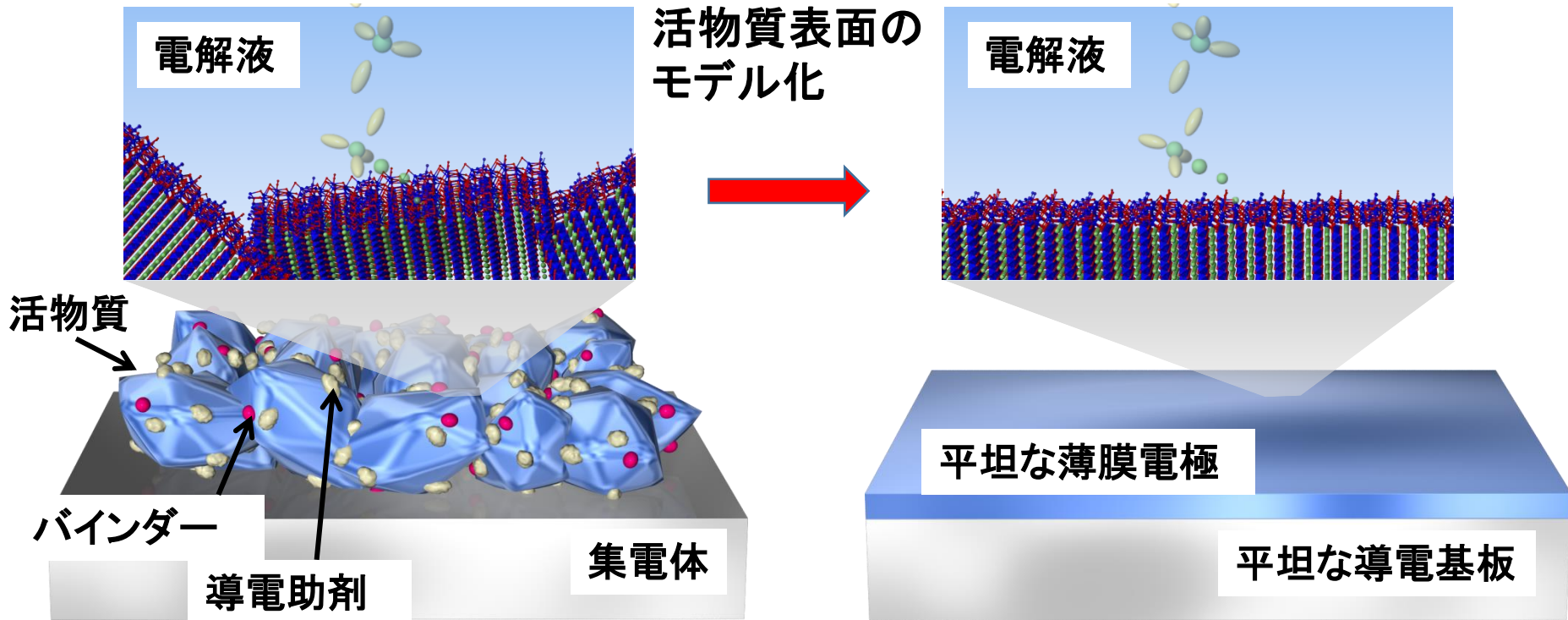
- ・ 表面被膜(SEI)の形成
- ・ 電極表面の電子・局所構造変化

界面反応は、サイクル特性、出力特性(高電位耐性)、動作温度域などの電池性能に影響を与える

電極/電解液の界面は、バルクに挟まれたナノ領域(Debye長程度)

電池動作状態での電極/電解液界面をナノスケールで直接観察することで、界面反応の詳細を解明したい

① 薄膜電極を用いたモデル電池セルによる界面反応の顕在化



合剤電極では複雑なモルフォロジーから、界面反応のみを抽出するのが困難

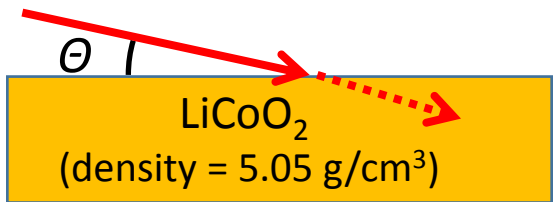
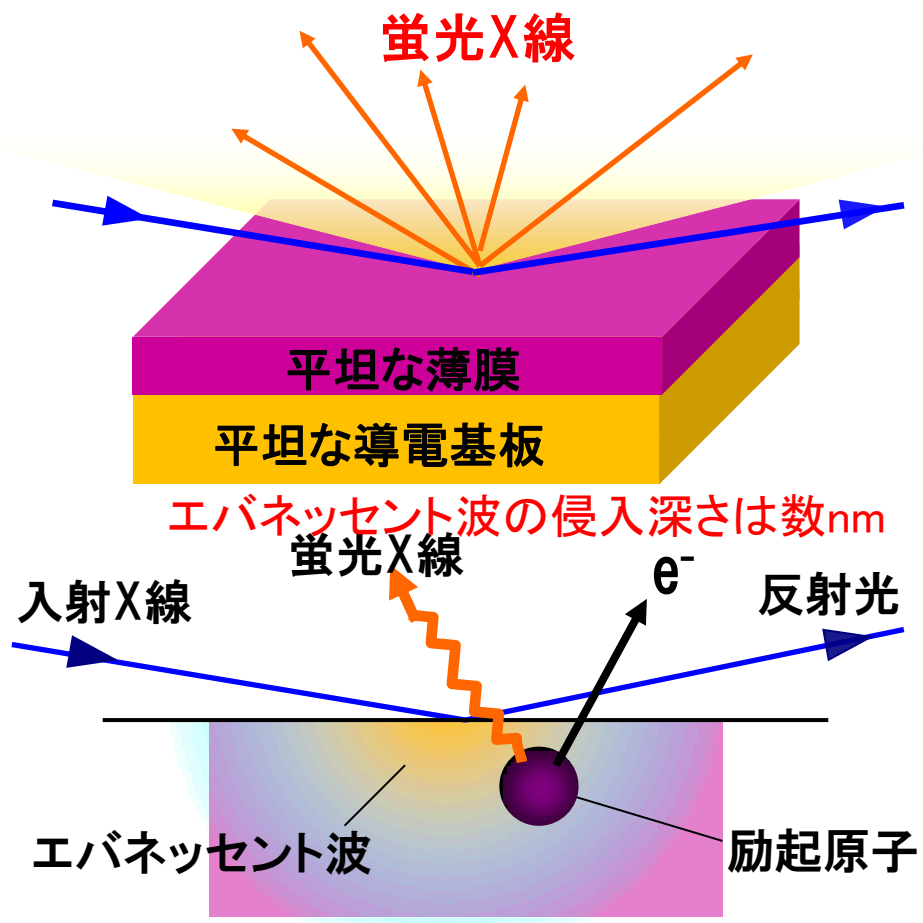
平滑かつ緻密な薄膜モデル電極を用いることで表面構造が議論可能

電極最表面構造をin situ測定するための手法

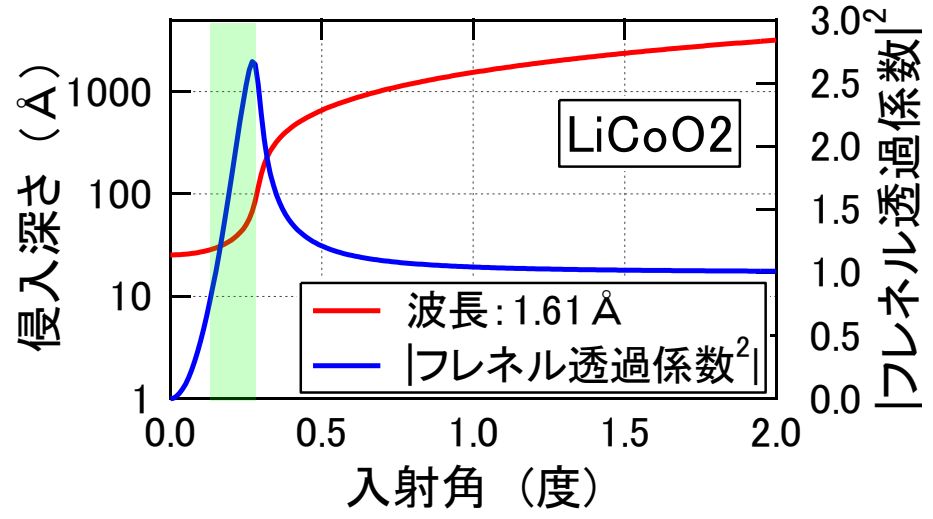
② in situ 全反射XAFSによる電極最表面の反応解析

全反射条件でX線入射したときの蛍光X線を検出

$\lambda = 1.61 \text{ \AA}$
(7.7 keV)



- 侵入深さ: 電場Eが1/eになる深さ
- |フレネル透過係数|^2: 電場強度に相当



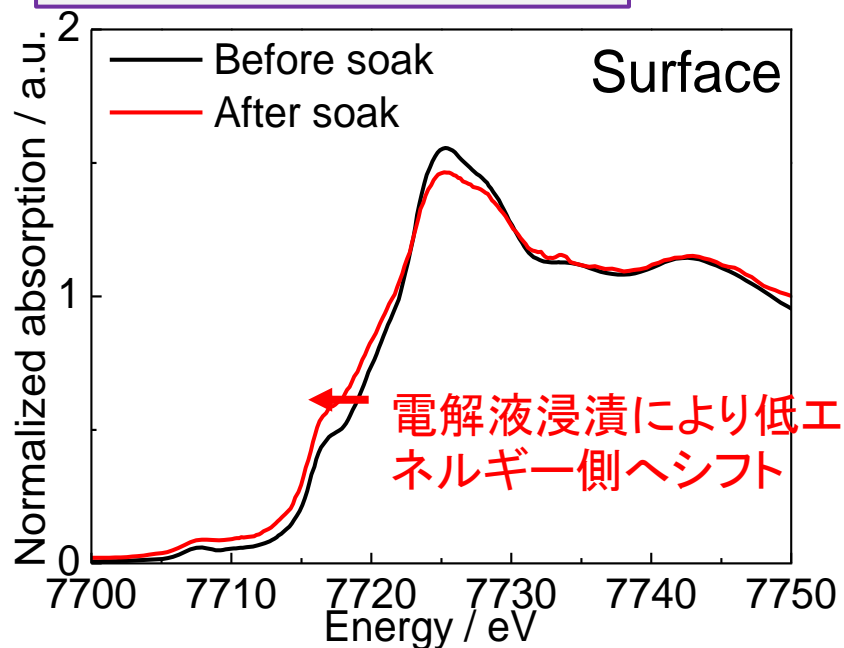
LiCoO₂の全反射臨界角: 0.39°
⇒ 侵入深さ: 2 ~ 5 nm

in situ測定による電極最表面構造

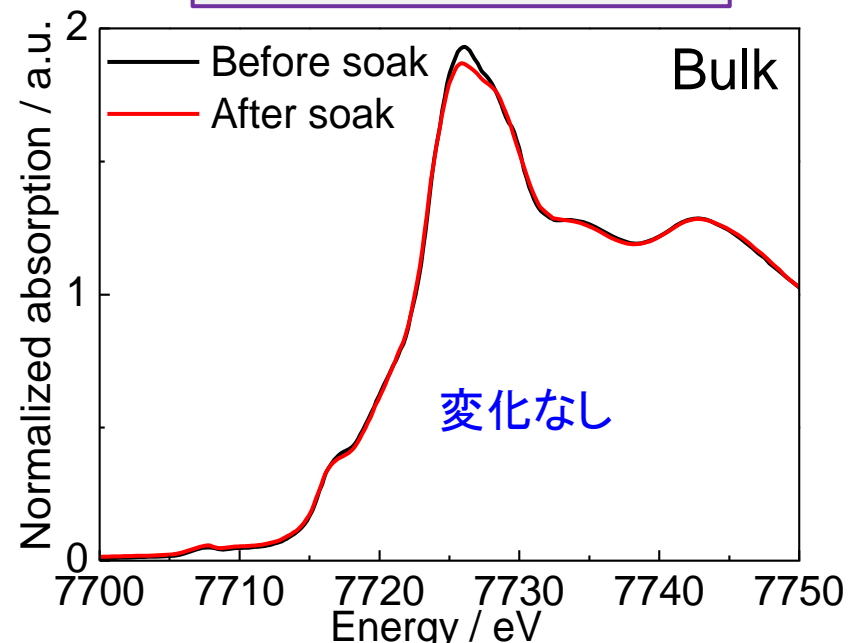
Before soak: 電極のみのスペクトル

After soak: 電解液に接した状態でのスペクトル

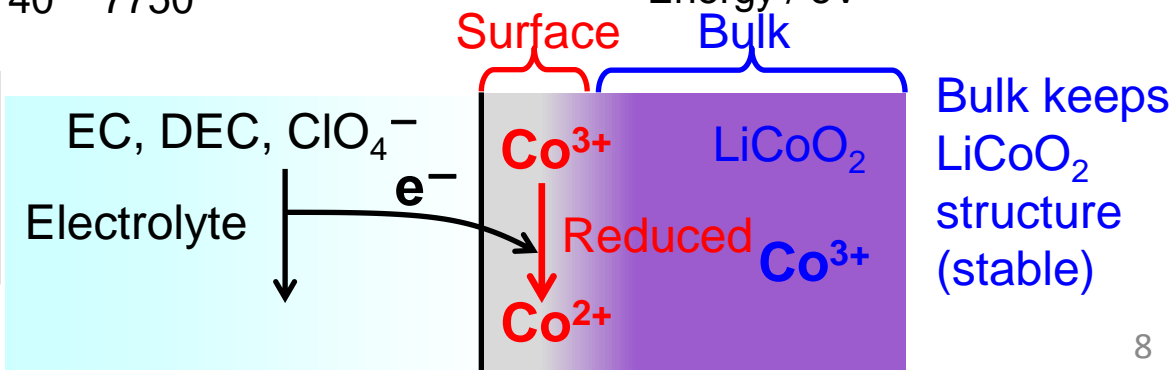
Co-K XANES : 最表面



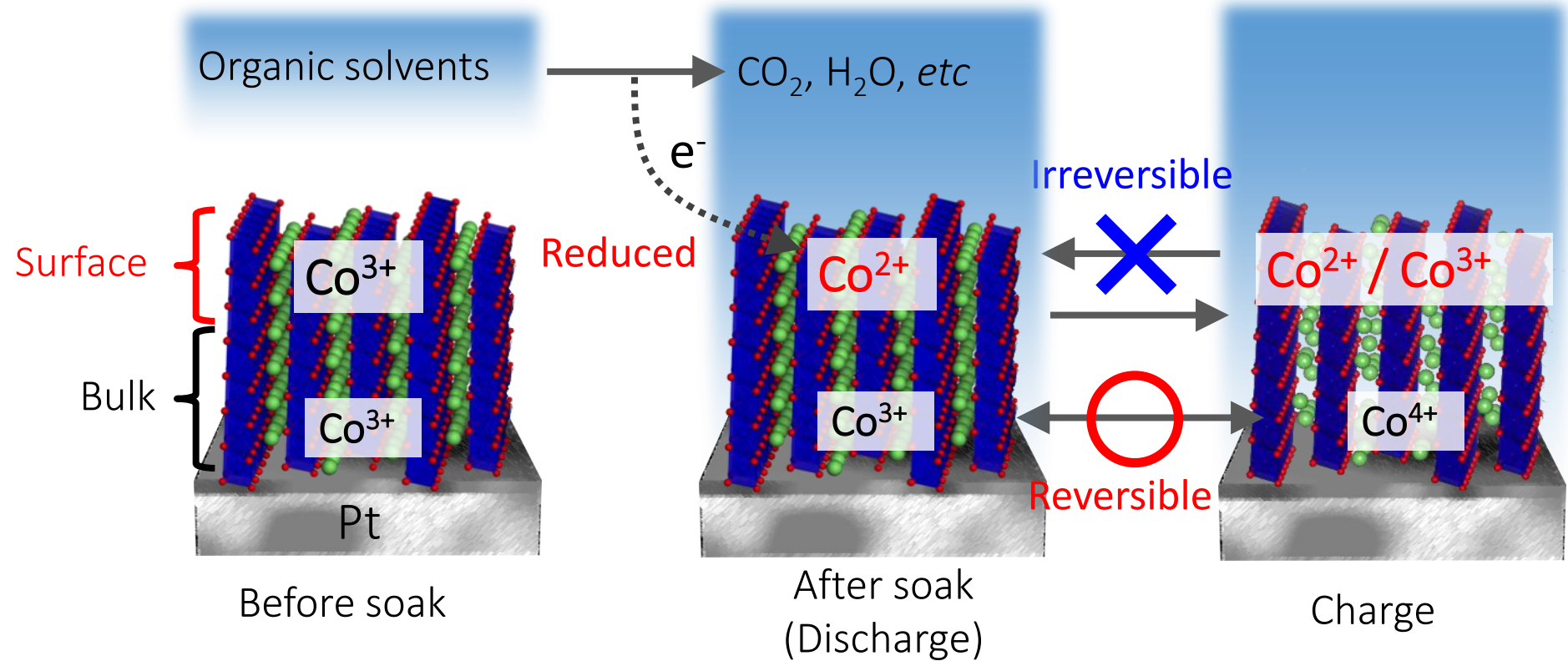
Co-K XANES : バルク



LiCoO₂の最表面Coイオンのみが電解液浸漬により還元される



電解液浸漬による構造変化モデル



電解液浸漬により**表面のCoは還元**（電解液は酸化分解）

充放電により **表面のCoは不可逆的** に酸化還元
バルクのCoは可逆的

表面修飾によるリチウム電池の反応制御

電解液による電極最表面還元を防ぐことが材料設計の一つの指針

MgO, ZrO₂, Al₂O₃などによる表面修飾

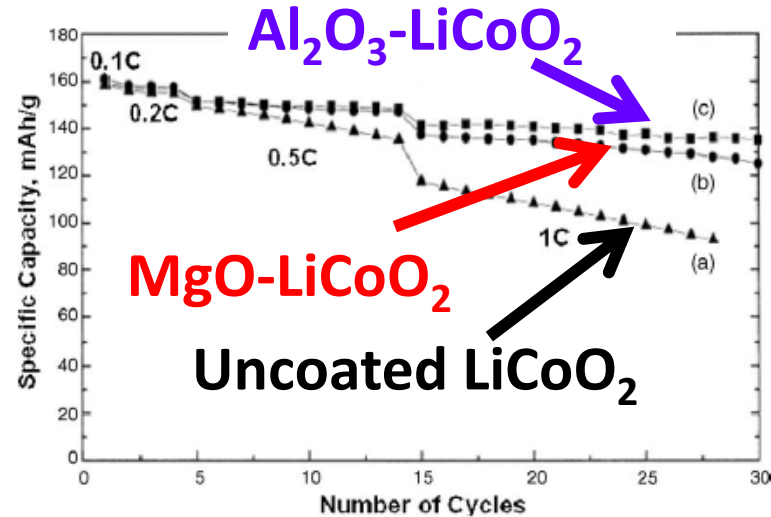
- ・高電位、高温作動下での安定性の向上¹
- ・電極/電解質界面での、電荷移動反応速度の向上²

添加剤の付与

- ・サイクル特性の向上、抵抗減少^{3, 4}

しかしながら、これらの効果が界面の如何なる現象を反映しているかについては未だに明らかになっていない。

モデル電極を用いることで特に被覆効果の影響について、そのメカニズムの解明を行った。



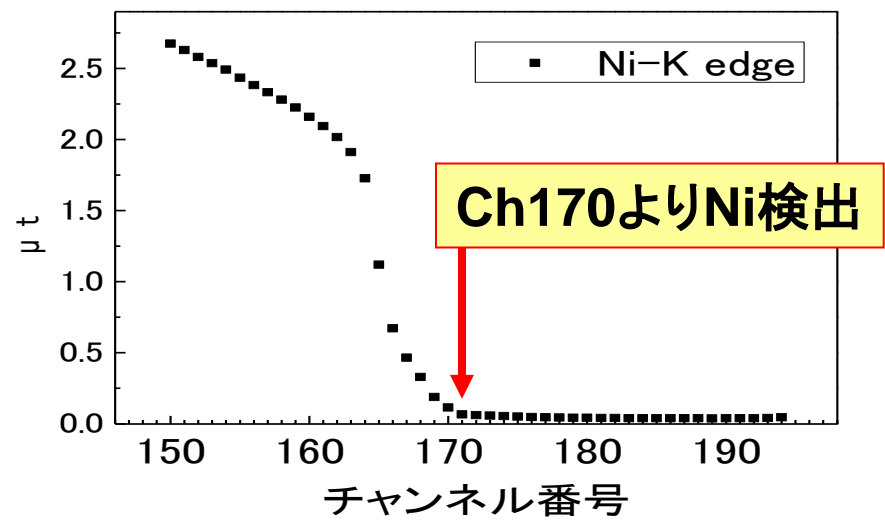
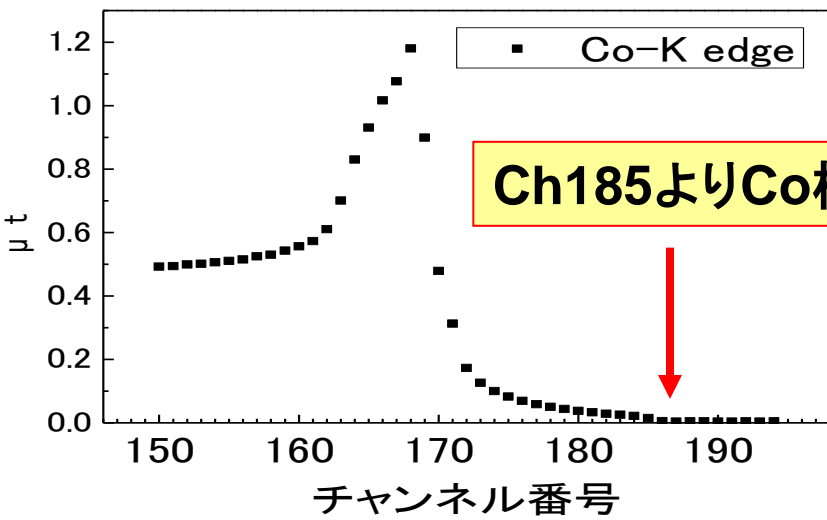
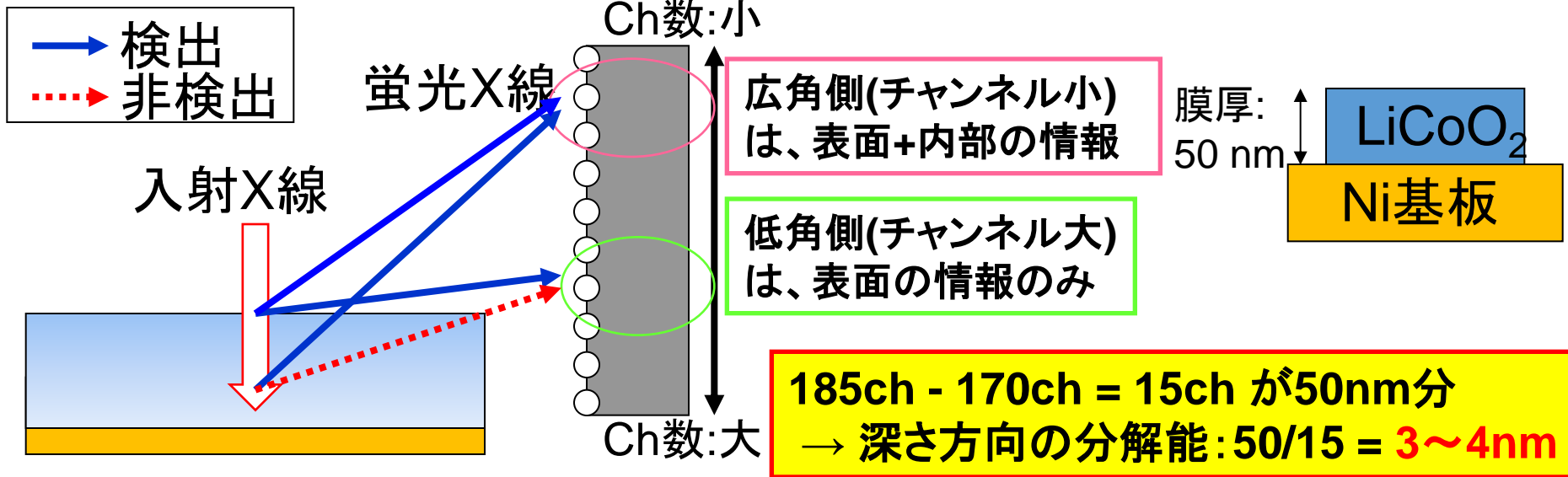
¹ H. Kweon et al., *J. Power Sources* **126** (2004) 156

² N. Kumagai et al., *Chem. Mater.* **17** (2005) 3695

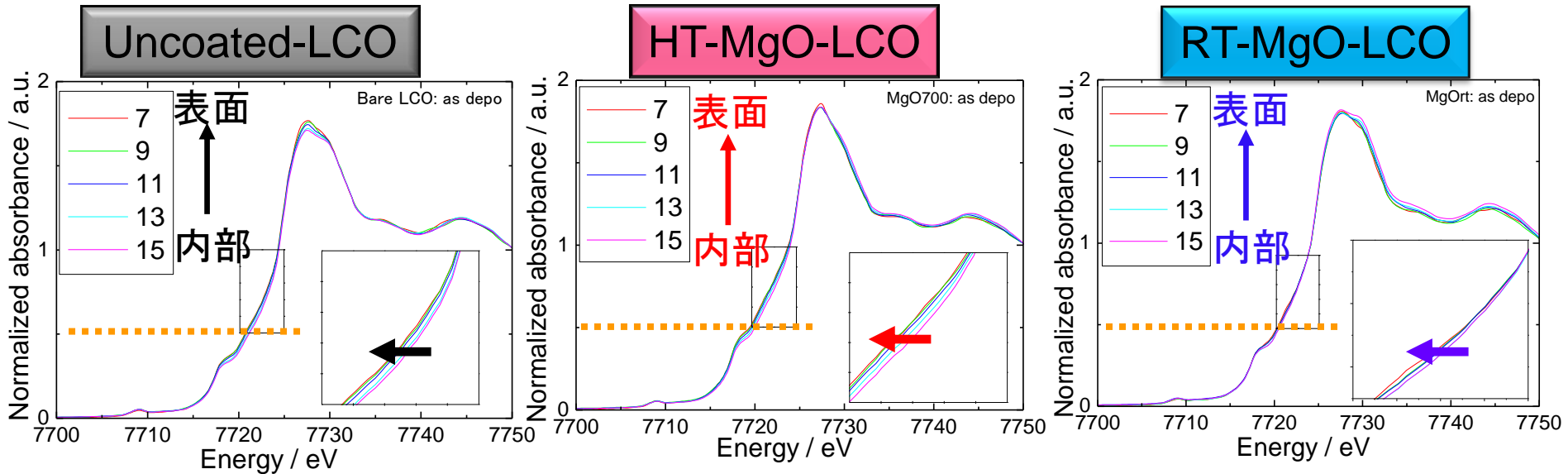
³ D. Aurbach et al. *Electrochimica Acta.*, **47** (2002)1423

⁴ L. El Ouatani et al. *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A103

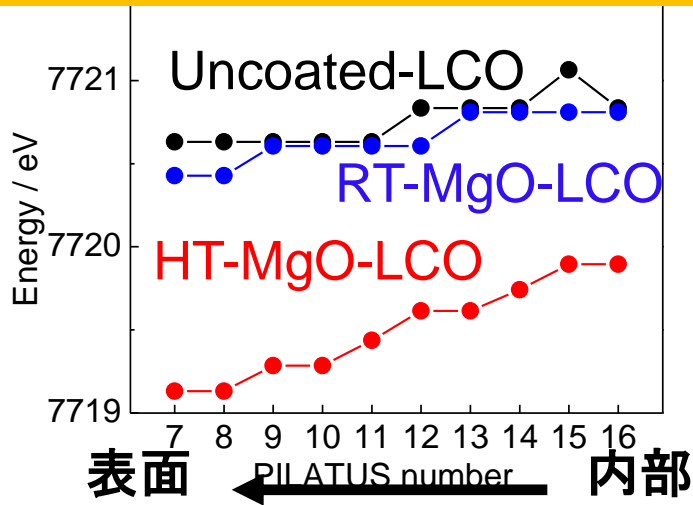
深さ分解XAFSの原理



深さ分解XAFS: XANES



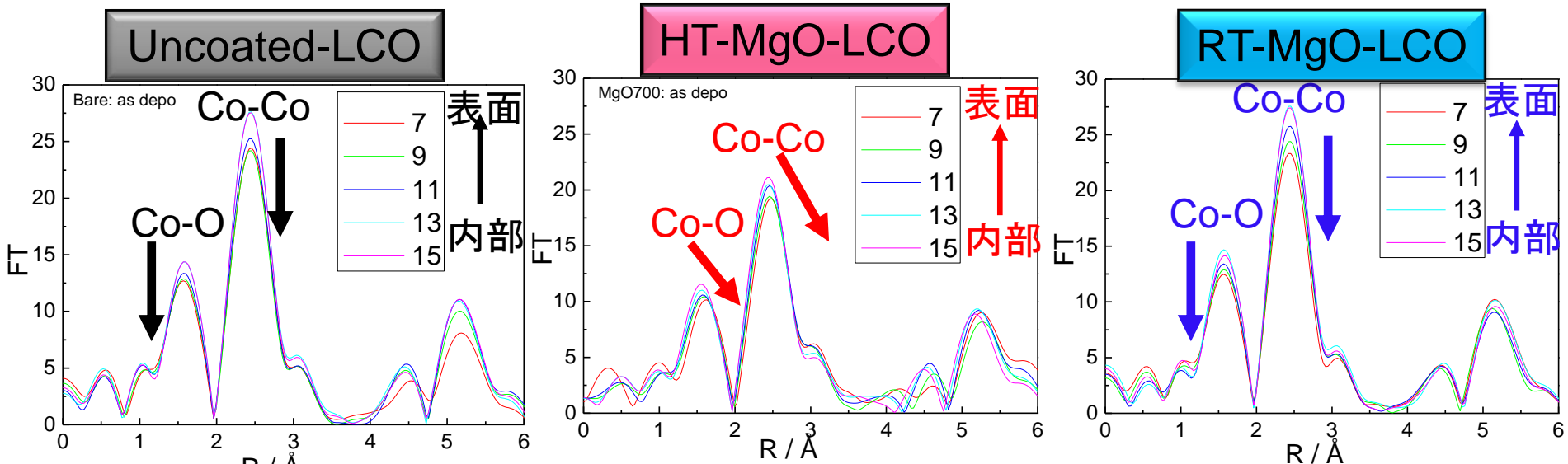
規格化強度0.5のエネルギー値をプロット



・**HT-MgO-LCO**は、低エネルギー側にシフトしており、Coイオンが還元シフトしていると考えられる。

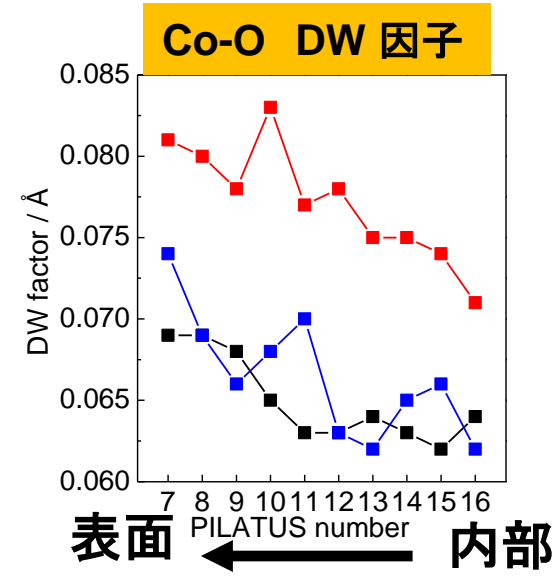
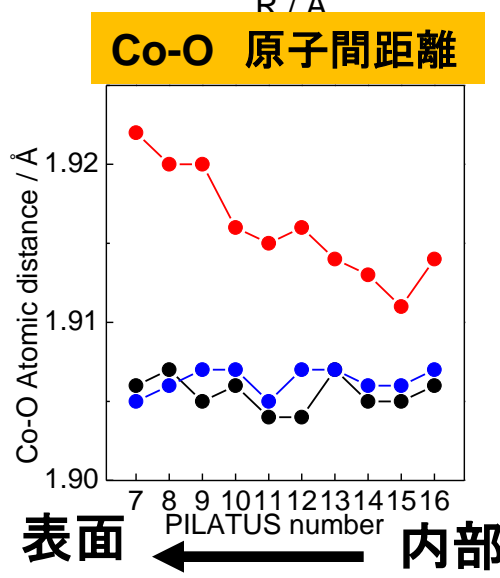
・**RT-MgO-LCO**は、Uncoated-LCOと同様の傾向を示している。

深さ分解XAFS: EXAFS



- Uncoated-LCO
- HT-MgO-LCO
- RT-MgO-LCO

- ・RT-MgO-LCOは、Uncoated-LCOとの変化はほとんど見られない。
- ・HT-MgO-LCOは、電極/電解質界面においてCo-O原子間距離が拡大し、DW因子(歪み)が増大



MgO被覆による表面構造変化

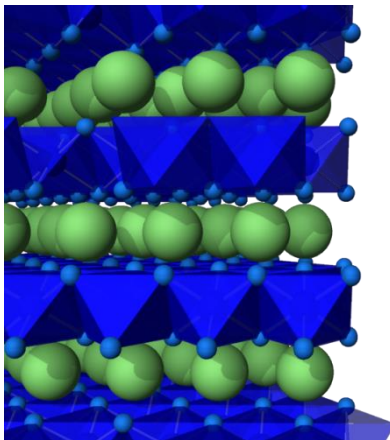
高温で被覆することで表面状態が変化していると考えられる。

MgO 高温被覆の表面における変化

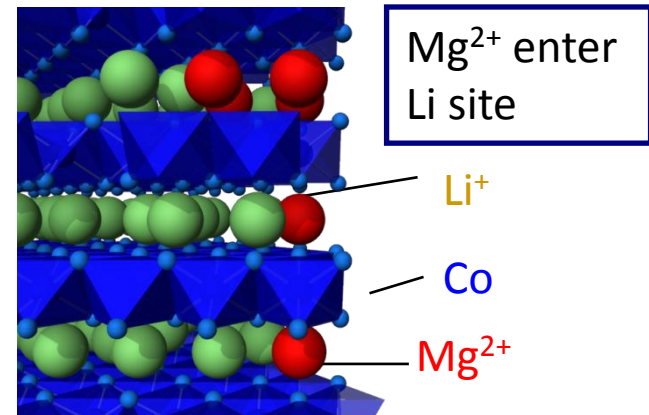
- 吸収端の低エネルギーシフト
- Co-O原子間距離の拡大
- DW 因子の増大

MgO 高温被覆により、最表面に固溶層を形成している可能性を示唆している。
(Co^{2+} 74 pm, Co^{3+} 63 pm)

Uncoated
 LiCoO_2



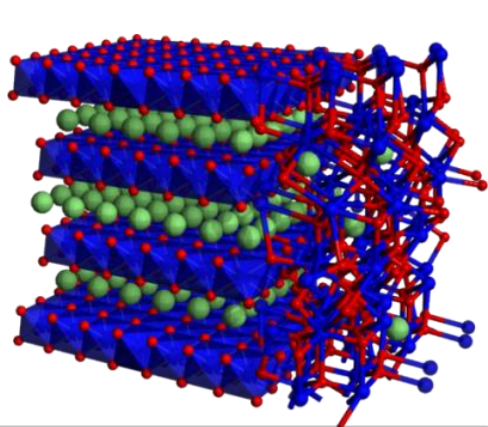
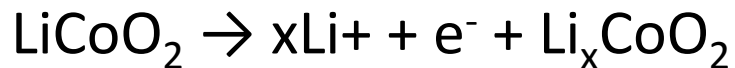
MgO coating
under 700°C



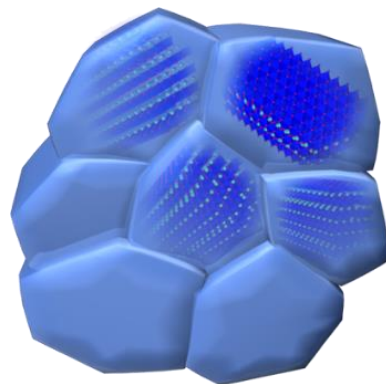
固溶層の存在により、高電位における最表面の結晶構造の安定性が向上

リチウムイオン電池における反応

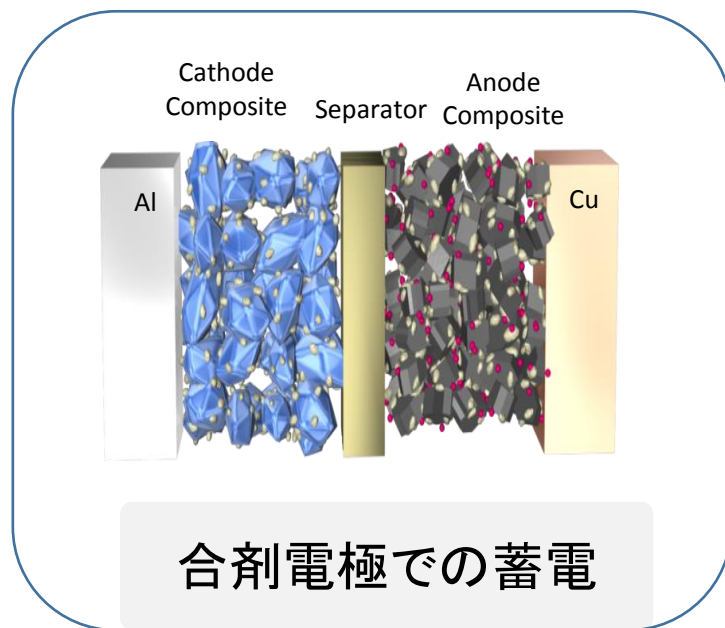
蓄電池の反応は階層的に進行する



電極/電解質界面における電荷移動反応



活物質の相変化



合剤電極での蓄電

反応の基点

活物質単体の蓄電

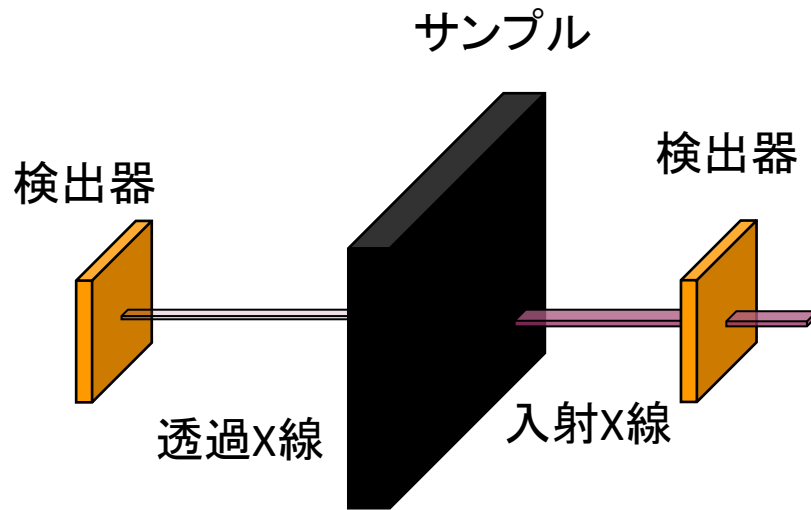
実用レベル

実用的にはマクロなレベルでの構造設計が重要

→ 科学的な解析不十分、トライ&エラーによる設計

二次元XAFS測定方法

透過XAFS法



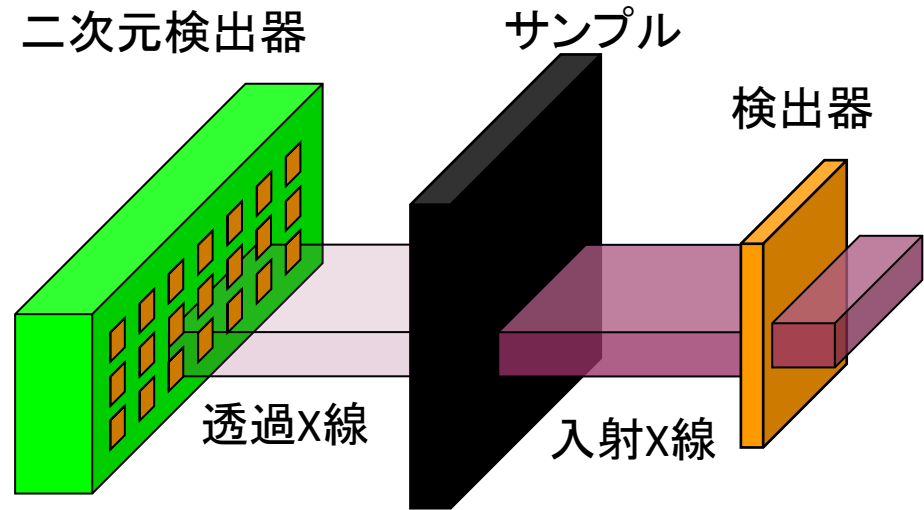
- ・小さいX線(100 μm 四方オーダー)を使用
- ・1台の検出器

電極の厚みは
100 μm 程度



10 μm \times 10 μm 程度の位置分解能が必要

二次元XAFS法

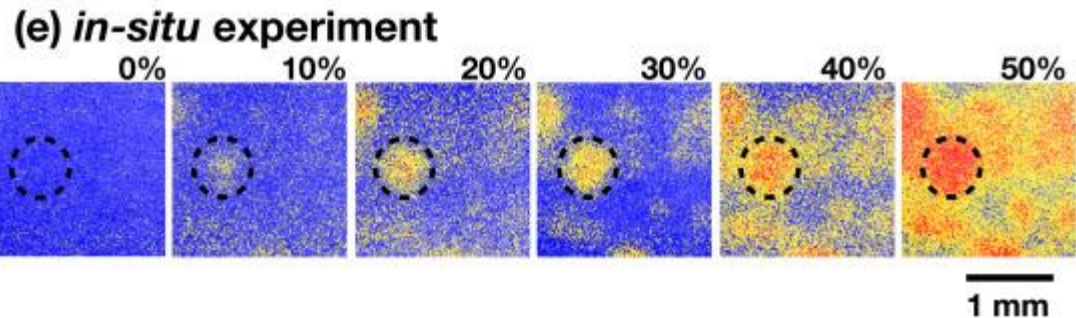
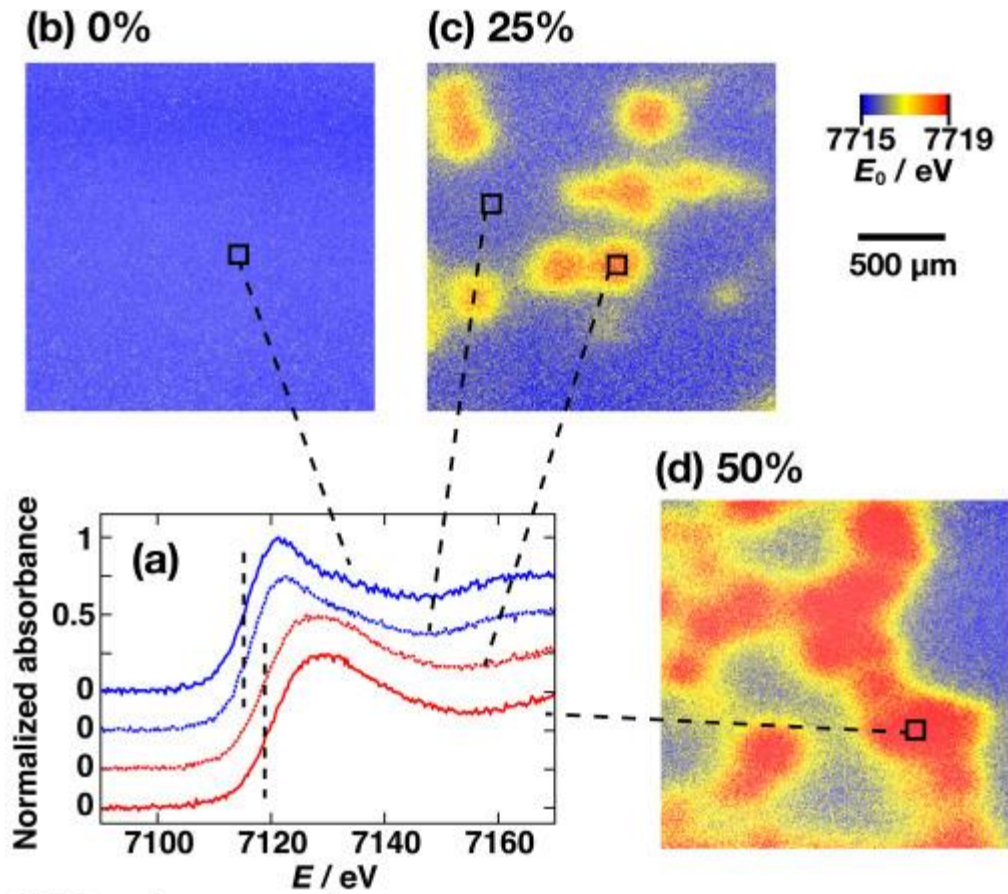


- ・広がりのあるX線(mm四方オーダー)を使用
 - ・大きさが数 μm 程度の検出素子を多数有する検出器
- 素子ごとにXANESを測定することで素子と同位置にある試料の電子状態(価数)が分かる

位置分解能を有するXAFS測定が可能に

二次元XAFSによる電極不均一性

LiFePO₄セル



Katayama et al, J. Power Sources, 269, 994 (2014).

実験方法：合剤電極の作製

合剤電極作製条件

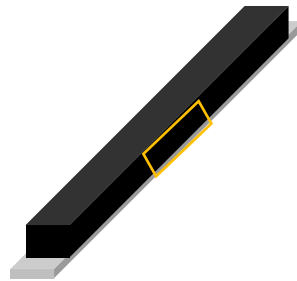
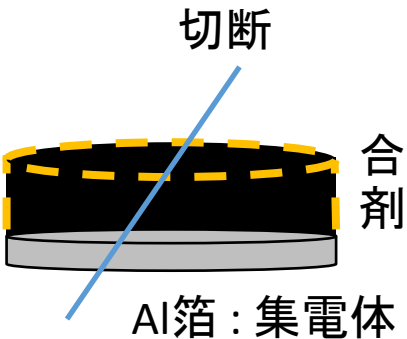
活物質 LiFePO_4

配合比(重量比) LiFePO_4 : acetylene black (導電助剤) : PVDF (結着剤) = 75 : 10 : 15

ロールプレス圧 0, 300, 600, 900, 1200 kg f

プレス圧によって空孔率を変化させる

電極断面のSEM観察及び空孔率算出



$$\text{空孔率 } \rho = \frac{V_{\text{total}} - V_{\text{dense}}}{V_{\text{total}}}$$

V_{total} : 実際の体積。電極面積 × 電極厚より計算

V_{dense} は空孔が無い場合の体積。LFP 3.55 g cm^{-3} 、
AB 1.98 g cm^{-3} 、PVDF 1.77 g cm^{-3} として電極重量より
計算

電気化学特性

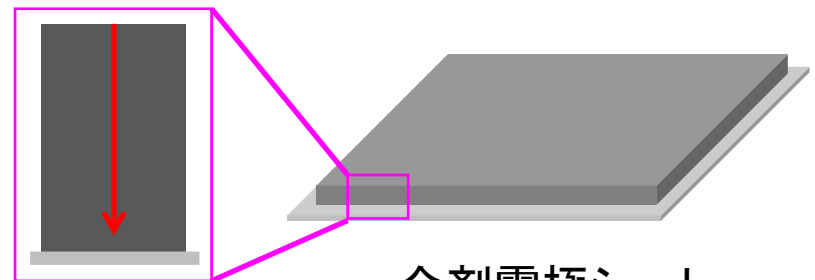
放電 (cut off : 2.0 V)

レート : 10 C (6分で満放電)

電極表面

電極

集電体



合剤電極シート

電極断面方向反応分布イメージング

@ 立命館大学SRセンター BL-4 Fe K-edge 位置分解能 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

2mm

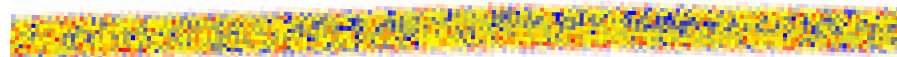
上:電極表面側 下:集電箔側



空孔率44 %



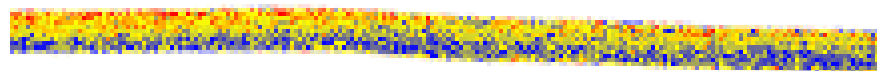
空孔率56 %



空孔率41 %



空孔率48 %



空孔率36 %

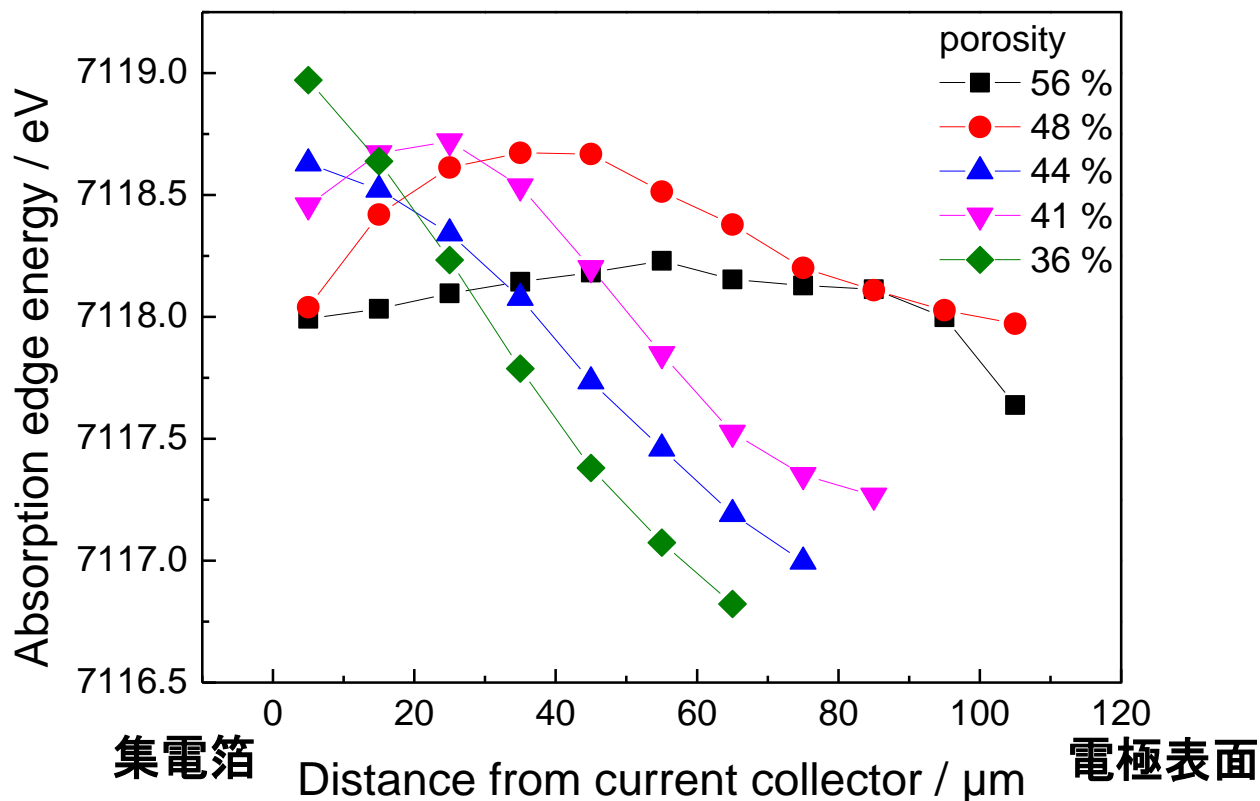


低空孔率・・・反応分布あり
高空孔率・・・反応分布なし

電極断面方向反応分布

反応量小

反応量大



空孔率36%~44%

電極表面から優先的に反応が進行

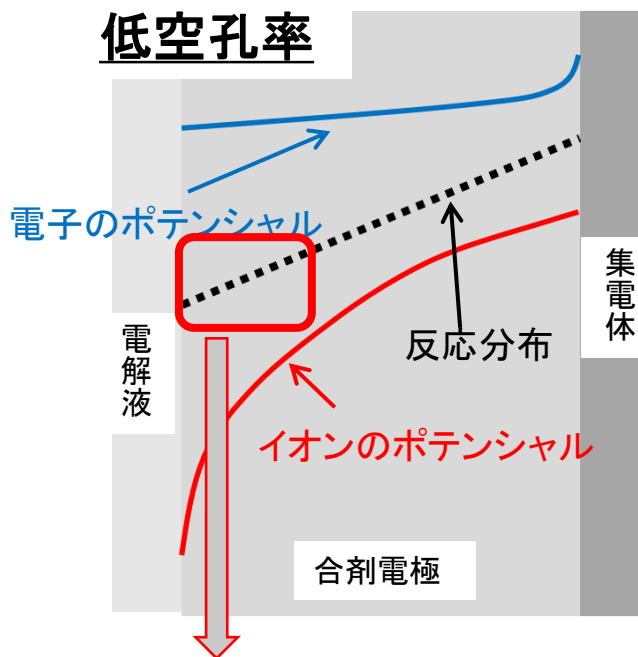
空孔率56%, 48%

均一に反応が進行

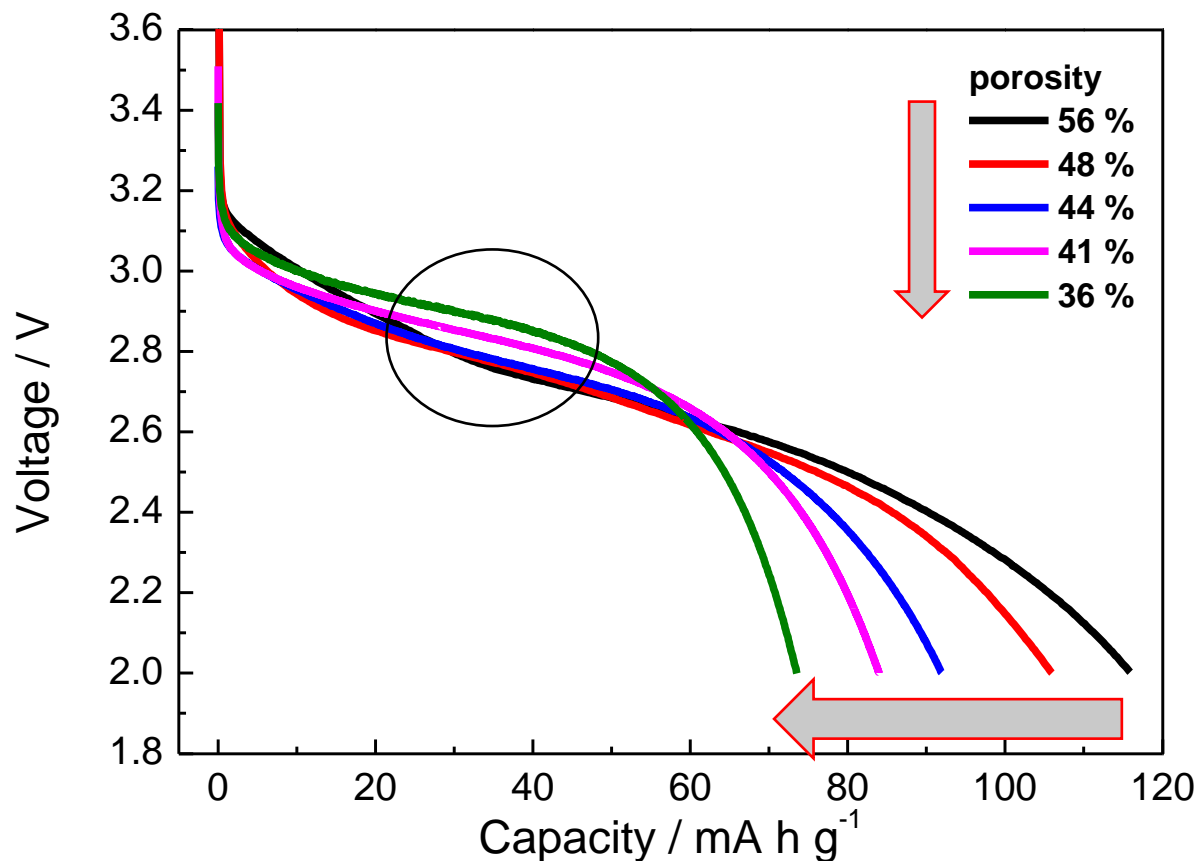
空孔率48%と44%の間で反応分布が大きく変化

反応分布と放電特性の関係

低空孔率



電極表面から反応進行



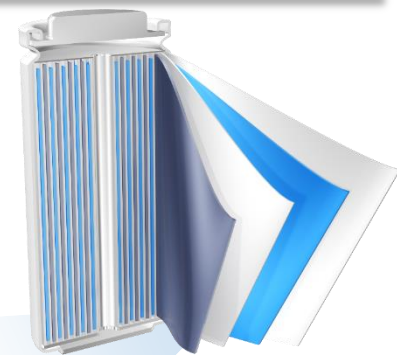
電極表面付近の活物質が優先的に反応に寄与し、急激な電圧降下を引き起こし、全体の利用率が低下する

今後の展望

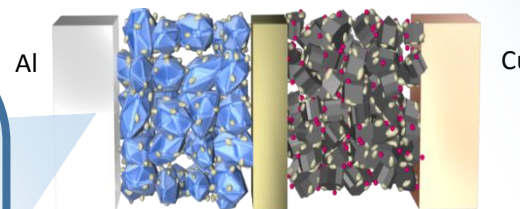
Time (sec)

XAFSにより、電気化学デバイスの階層構造をその場観察可能であり、反応場である界面、バルクの動的挙動、電極設計指針について新たな知見を提示した

実用



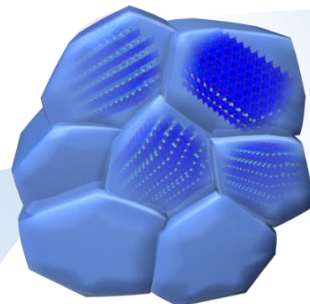
電池セル



電極層

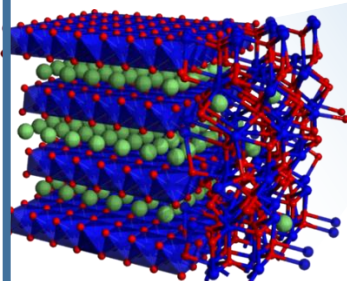
③実用電極中の反応分布解析

結晶相変化



②活物質単一粒子の相変化

界面反応



①電極・電解質界面

学術研究が進んでいる領域

性能に直結するものの、学術研究が不十分。トライ&エラーによる開発がメイン

時間・空間的階層構造を把握した上で、トライ&エラーによらない、基礎学理に基づく電気化学デバイス設計

10^{-9}

10^{-6}

10^{-3}

Scale (m)