

RISING プロジェクトにおける放射光を利用した蓄電池解析の進展 (京都大学・産官学連携本部) 荒井創

1. RISING プロジェクト

電気自動車や再生可能エネルギー貯蔵用途等、蓄電池の様々なニーズに応えるためには、電池内部における現象を正しく理解し、その知見に基づく設計・開発が必要である。そこで電池内現象の未知部分を徹底的に解明し、リチウムイオン電池を凌ぐ新しい革新型蓄電池の開発を目指し、革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（通称 RISING プロジェクト）が新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）支援の下で推進されている。8 大学・12 企業・4 研究機関が集い、産官学の英知を結集して、ベーシックに基づく次世代蓄電池開発にチャレンジしている。

図 1 に示すように RISING プロジェクトには 4 つの研究グループがあり、高度解析技術開発グループと電池反応解析グループは電池内現象の徹底解明、材料革新グループは先の二グループで得られた知見をベースとしたリチウムイオン電池材料開発ガイドラインの提示、革新電池グループはそれらの知見を集大成したポストリチウムイオン電池開発をミッションとしている。蓄電池は、ニッケル水素・リチウムイオンを先行商用化した日本のお家芸であるだけでなく、自動車という日本の基幹産業を電気自動車の性能を通じて左右し、また電力需給を管理するスマートコミュニティの核ともなる、重要な位置づけにある。電池のイノベーションを通じて、次世代蓄電池開発の中核を構築する役割を担うことも、RISING プロジェクトの使命である。



図 1 RISING プロジェクトの体制

2. 蓄電池反応と放射光利用解析の特徴

蓄電池の高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化といった課題解決にあたって、電池内で起こる現象を十分理解して、適切な対策を立てる必要がある。しかし、電解液漏れや外界（水・空気等）との反応を避けるために、殆どの蓄電池が密封されているため、内部の可視化が困難で、特に作動中における電池内現象の詳細には未解明な点が多い。従って電池を極力解体せずに、作動条件下において現象を観測する手法が必要となる。

そこで RISING プロジェクトは柱の一つとして、大型放射光施設等を用いた高度解析に力を入れている。具体的には、シンクロトロン放射光を用いる解析、中性子を用いる解析、核磁気共鳴（NMR）解析という、電池内反応を可視化するのに有効な手法を用い、またそこで得られた様々な情報を物質の構造と結びつけ、未知の化合物の特性を予測するために、計算科学的手法を活用している。

主な電池反応の起こるスケールは、図2に示すように、電池の大きさはセンチ、電極厚みはサブミリ、電極を構成する一次粒子はサブマイクロン、電子移動反応が起こるスケールはサブナノと、広いサイズ領域にわたることが分かる。従って空間分解能のワイドレンジが広い解析方法が望まれる。

シンクロトロン放射光は透過能が強く、大気中測定が可能であることから、ラミネートセルのような実用的な電池系のその場解析を行うことが可能である。またビームの絞りや検出方法の工夫により、ミリからナノまでの幅広い空間分解能を実現できることから、蓄電池の解析において有力な手法である。さらに解析手法として、エックス線吸収微細構造法(XAFS)・エックス線回折法(XRD)・光電子分光法(PES)等の手法があり、相補的に用いることで幅広い情報を得ることが可能である。

本報告ではRISINGプロジェクトで進めている、シンクロトロン放射光を用いたミリオーダーの反応分布の解析、マイクロオーダー粒子サイズにおける非平衡状態解析、電荷移動の起こる電極/電解液界面のナノスケール解析について述べる。また計算科学の一つの方法である第一原理計算を用いた、XAFSスペクトル解析例を紹介する。

3. 電極内反応分布の観察 [1]

電池電極は、反応が均一に進行することを前提に充放電制御が行われているが、実際には電極の厚み方向や、対向電極との距離・電池内の温度差等によって、反応が不均一になる(分布を生じる)可能性があり、電池特性・寿命・安全性への影響が懸念される。そこで分布の詳細を知るため、 Li_xCoO_2 電極を用い、ビーム径を約 $1\mu\text{m}$ に絞ったマイクロXAFSでCo-K端のスペクトルを調べ、反応分布を解析した。その結果、例えば電極表面と内部という位置の違いで、10%以上にも及ぶ反応進行の差異が生じることが分かった。その場測定を行うことで時間的変化も追跡可能であり、電極設計・電池制御への貢献が期待できる。

4. 粒子サイズにおける非平衡状態の観察 [2]

電極反応中に生じる(非平衡状態における)分布の理解は、電池の高速作動特性(出力特性)を検討する上で重要である。特に出発相(A相)と生成相(B)が粒子サイズレベルで共存する(中間相のない)「二相共存系」は、実用上重要であるにも関わらずその遷移状態が未解明である。そこで数十ミリ秒でパターン測定できる高速XRDを用いて、充放電を

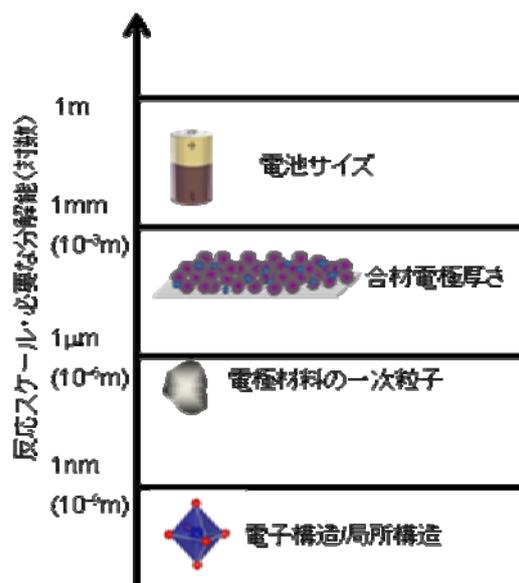


図2 蓄電池反応のスケール

行いながら解析したところ、A 相が消失しても B 相がすぐに観測されず回折を生じないミクロドメインがあること、それが時間経過とともに核成長して B 相に変わることが分かった。高速 XAFS では概ね A 相と B 相の和は 1 であった。核生成・成長の速度見積もりは、高速作動化に有用な情報を与えると考えている。

5 . 電極/電解液界面の観察

リチウムイオン電池の電極反応では、酸化物等の電極と、有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解質溶液との界面に、リチウムイオンの通過に伴う反応障壁が存在する。この障壁は出力特性や電池寿命を左右するため、その理解は重要であるが、バルクに挟まれたナノスケール領域だけに、測定・解析は容易でない。ここでは二つの手法の適用例を紹介する。

5 . 1 全反射 XAFS および深さ分解 XAFS [3-5]

表面が平滑な LiCoO_2 薄膜をモデル電極として、入射角を 1° 以下にして電解質溶液に接する電極最表面の情報（侵入深さ約 1nm）を蛍光 X 線で得る全反射法 XAFS（図 3 左）を適用することで、電解液浸漬や表面修飾によって最表面が変化する挙動を、その場観察した。また二次元検出器を用い、検出強度の深さ依存性を利用した深さ分解 XAFS（図 3 右）により、薄膜電極の深さ方向の反応を 3-4nm の空間分解能で連続的に追跡した。その結果、最表面とバルクの挙動違いや、表面修飾による反応均一性の向上が確認できた。

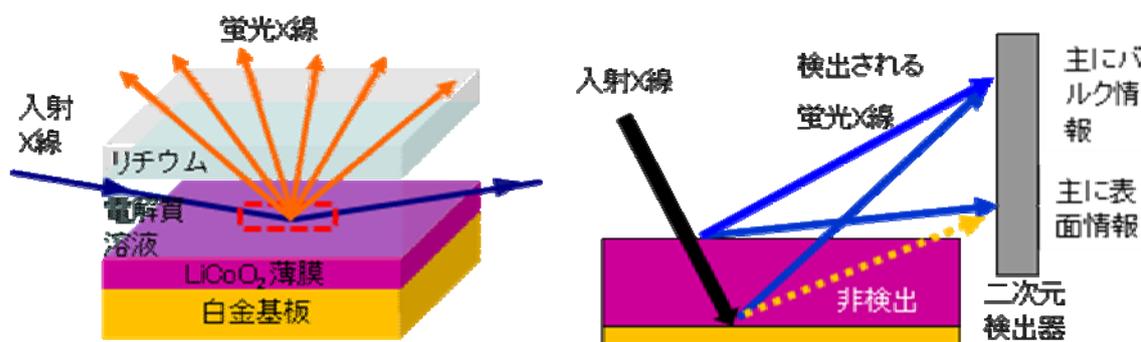


図 3 全反射 XAFS（左）及び深さ分解 XAFS（右）の測定模式図

5 . 2 皮膜の PES 分析 [6]

前出の反応障壁の一因として、界面に生成する抵抗性の電解質溶液分解皮膜が知られている。そこで硬 X 線 PES を用い、電極を電解質溶液に浸漬した際に生成する皮膜を分析したところ、検出されたフッ化リチウムの厚みが条件により数 nm ~ 数十 nm と変わることが判明した。定性・定量分析が可能な本手法は、劣化解明への有力な解析法として期待される。

6 . 計算科学による XAFS スペクトル解析

前述のように XAFS は電極挙動の中心を担う金属原子の電子状態や局所構造を反映するため、反応解析に有用な手法であるが、スペクトルは既知物質の測定データとの比較で指紋

照合的に議論される場合が多く、結晶構造等の具体的な物理イメージと結びつけての解釈は殆どなされていない。そこで本プロジェクトでは、第一原理計算を用いて化合物の XAFS スペクトルを理論的に求める手法を開発し、解釈を試みた。

6.1 コバルト酸リチウムの XAFS スペクトル計算[7]

コバルト酸リチウム LiCoO_2 について、計算から求められたスペクトルは、実験スペクトルとエネルギーの絶対値およびピークの特徴が良く一致した。また充電（リチウム脱離）に伴うスペクトル変化も良く追従することが分かった。

6.2 複合酸化物系の XAFS スペクトル[8]

この計算手法を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 電極に適用し、実験スペクトルとの比較を行った。NMC の Ni-K 吸収端は、 NiO (Ni^{2+}) より高エネルギー側、 LiNiO_2 (Ni^{3+}) より低エネルギー側にあり、酸化数の見極めが困難であったが、第一原理計算で求めたスペクトルは、 Ni^{2+} でありながら NiO よりも高エネルギー側のスペクトルを持つことを示した。また充電と共にマンガンのスペクトルは高エネルギーシフトするが、マンガン価数は Mn^{4+} のまま不変である（配位環境の違いでスペクトルがシフトする）ことが、計算で示された。このように、既知物質の XAFS スペクトル比較だけで酸化数等を議論することには限界があり、計算科学による裏付けが有用であることが明らかになった。

7. 総括と展望

高い透過能と空間分解能を有するシンクロトロン放射光は、電池内現象の解明に有力であり、非平衡現象や界面現象において、従来の静的なバルク測定では得られなかった情報が得られつつある。計算科学に加えて、リチウム等の軽元素について強力な情報を与える中性子や NMR との相補的な知見を活用することにより、リチウムイオン電池の高度化が推進され、さらにはリチウムイオン電池のハードルを突破する新概念の創出、ポストリチウムイオン電池系に向けた技術創出が期待できる。

8. 文献

- [1] 山重他, “合材電極におけるマイクロ XAFS を用いた電位分布発生メカニズムの解明“, 第 51 回電池討論会予稿集, 3A20, p.69 (2010).
- [2] Y. Orikasa et al., “Charge Discharge Mechanism for $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Studied by Time Resolved X-ray Diffraction”, Lithium Battery Discussion 2011, O5 (2011).
- [3] 高松他, “*in situ* 全反射 XAFS 法を用いた Li_xCoO_2 / 有機電解液界面の解析“, 第 51 回電池討論会予稿集, 3A18, p.67 (2010).
- [4] 折笠他, “深さ分解 XAFS による全固体リチウム 2 次電池電極/電解質界面の電子・局所構造の解析“, 第 51 回電池討論会予稿集, 3A16, p.65 (2010).
- [5] H. Arai et al., “High space resolution X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis for electrode and electrode/electrolyte interface”, Lithium Battery Discussion 2011, O38 (2011).
- [6] 茂木他, “硬 X 線光電子分光を用いたリチウムイオン 2 次電池正極表面構造の解析“, 第 51 回電池討論会予稿集, 3A19, p.68 (2010).
- [7] 小山他, “第一原理計算を用いた LiCoO_2 の Co-K 端 XANES の理論解析“, 第 51 回電池討論会予稿集, 3A15, p.64 (2010).
- [8] 小山他, “第一原理計算による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の XANES の理論解析“, 電気化学会第 78 回大会, 1L05 (2011).