

2021年3月3日

第8回次世代先端デバイス研究会／第56回SPring-8先端利用技術ワークショップ

次世代蓄電デバイス解析のための *operando*軟X線XAFS計測技術の開発



兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

中西 康次



k-nakani@lasti.u-hyogo.ac.jp

1. 背景

- ① LIB市場と次世代LIB、革新型蓄電池
- ② LIBのXAFS解析
- ③ 蓄電池解析のための軟X線XAFS技術

2. 動作中蓄電池(液系LIB)の*operando*軟X線XAFS解析事例

- ① $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 正極
- ② アモルファスSi負極
- ③ 添加剤1
- ④ 番外編: 添加剤2

3. 動作中全固体電池の*operando*軟X線XAFS応用

- ① 硬X線XAFSへの軟X線XAFS技術応用
- ② *operando*軟X線XAFSの取り組み

4. 宣伝(時間があれば)

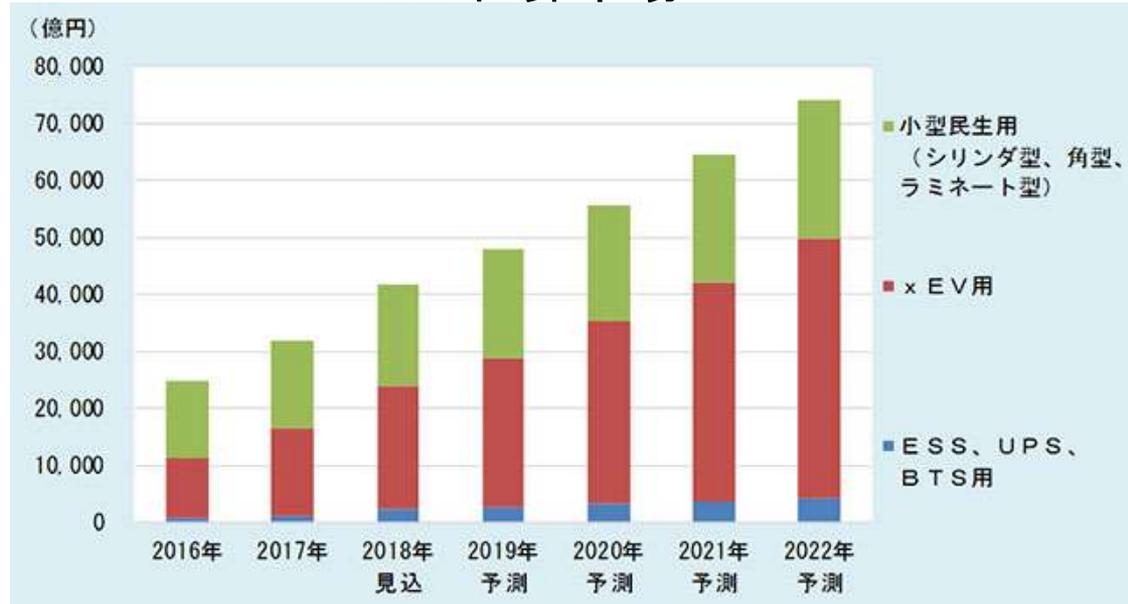
2019年度ノーベル化学賞



J. B. Goodenough (97)、M. S. Whittingham (77)、吉野彰氏 (71)

<https://www.bbc.com/news/science-environment-49962133>

LIB世界市場



株式会社富士経済: “2018 電池関連市場実態総調査 No.2”

○小型民生用蓄電池

マンパワー、コストパフォーマンスで勝る諸外国が有利。

○高性能・大型蓄電池

日本における蓄電池開発の活路。
車載用や定置用など。

放射光、中性子、電子顕微鏡、計算科学など高度な分析を活用した**戦略的指針**に基づく蓄電池開発。

- ・NEDO RISING / RISING2事業
- ・NEDO 先進・革新蓄電池材料評価技術開発
- ・JST ALCA-SPRING など



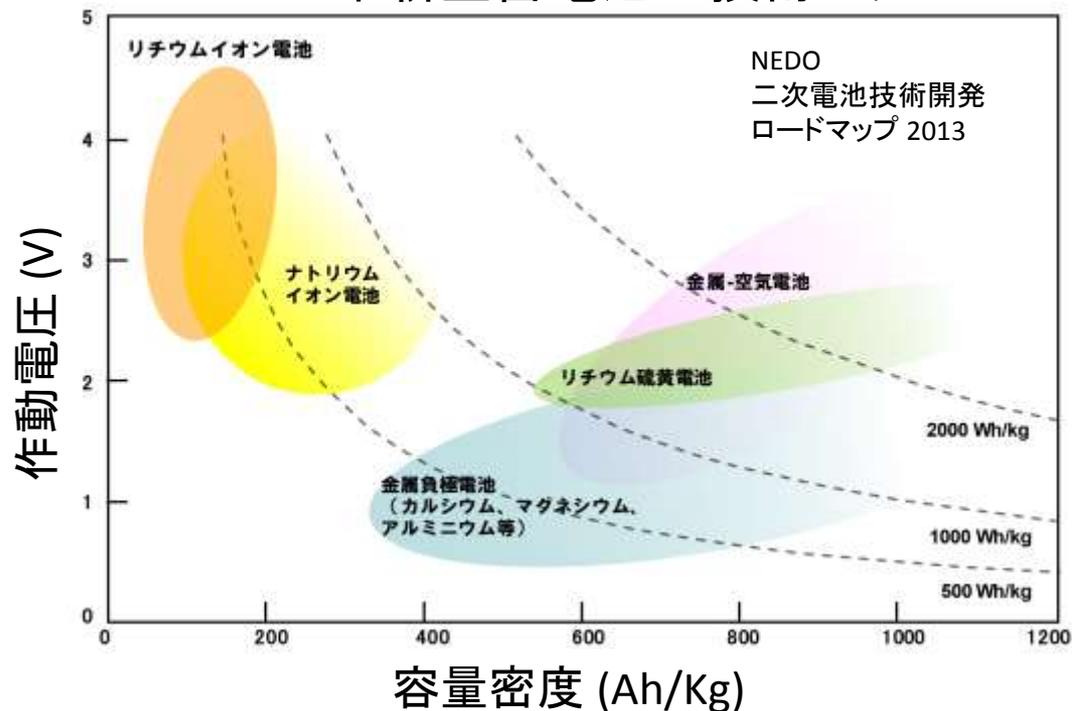
航続距離500 km (東京-大阪間) を達成するには
「もっと高性能な電池が欲しい」

LIBの性能を凌駕する革新型蓄電池を実現

リチウムイオン電池から革新型蓄電池への飛躍

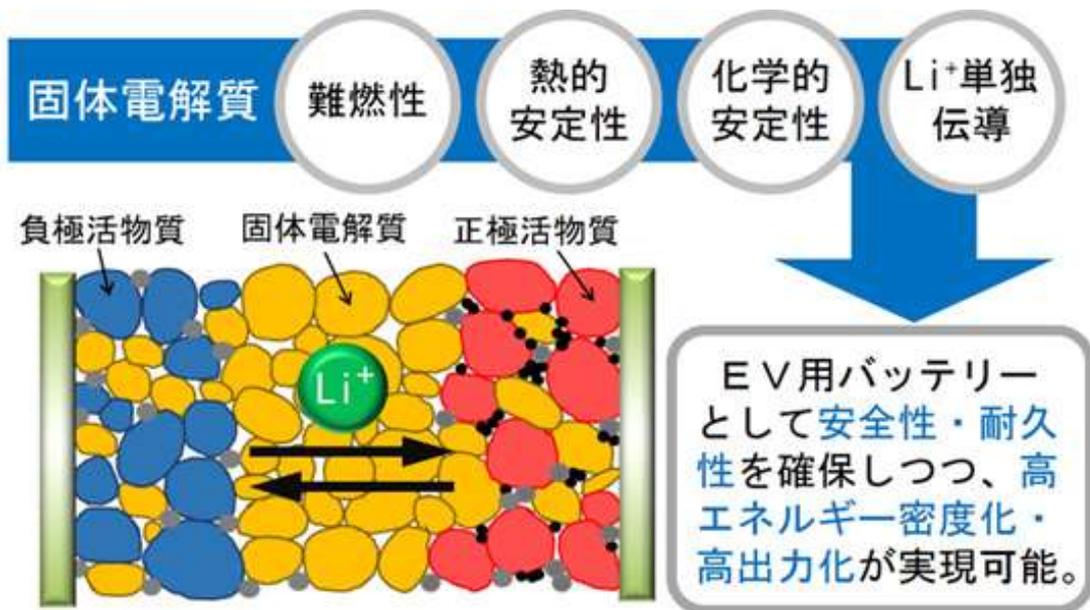
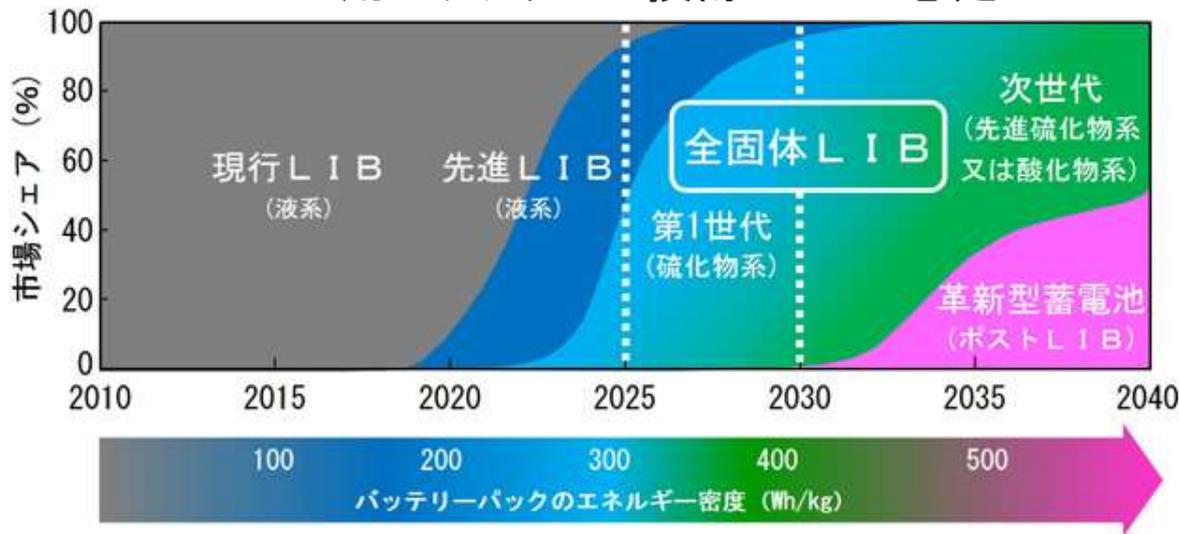
https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100121.html

革新型蓄電池の技術マップ



O、Na、Mg、Al、Ca、S、(F) など
革新型蓄電池では『軽元素』
がカギとなりそう。

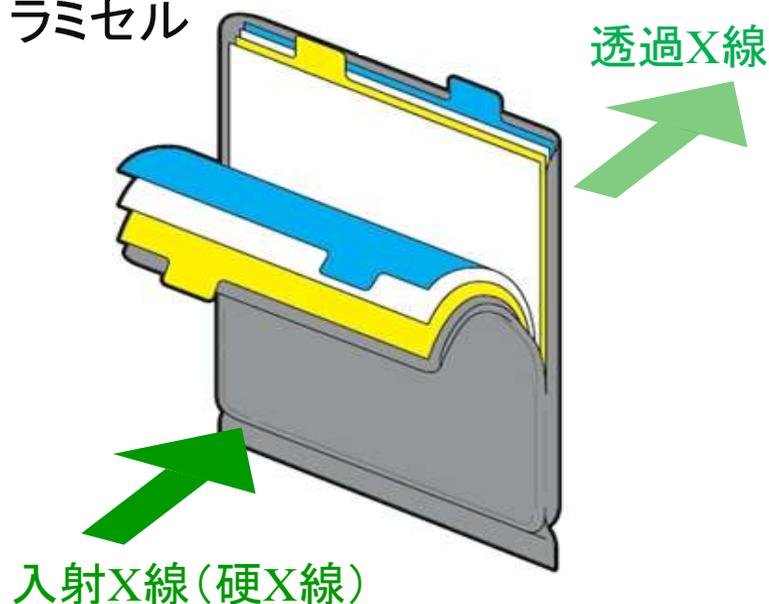
EV用バッテリーの技術シフトの想定



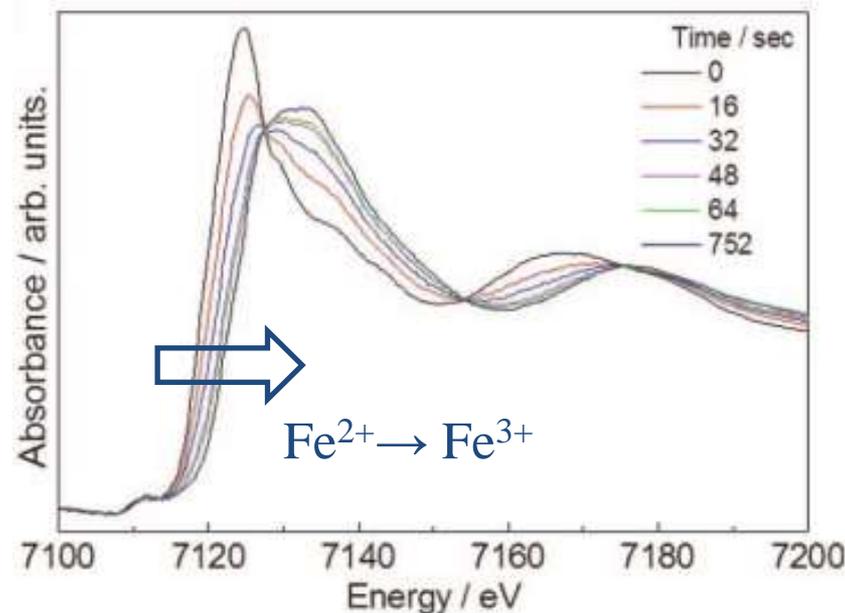
充電時の正極反応



ラミセル



充電中LiFePO₄電極のFe K端XAFSスペクトル

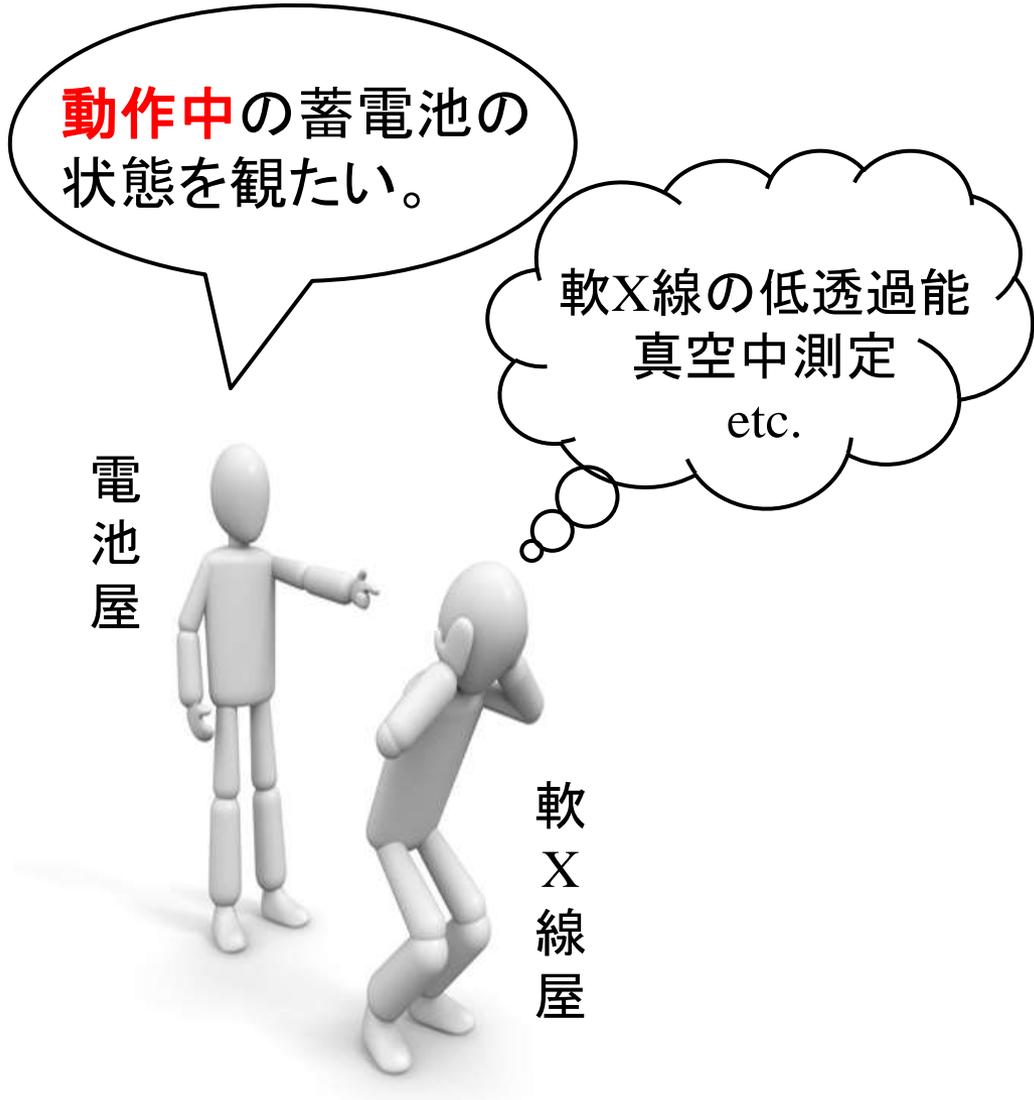


Y. Oriksa et al., *J. Electrochem Soc.* **160** (2013) A3061.

“非破壊 & 動作中”解析

リチウム脱離／挿入に伴う電極活物質中『遷移金属』の酸化／還元反応解析(電荷補償解析)。

→ 硬X線XAFSでは*in situ/operando*測定はすでに一般的



<http://midrive.blog.fc2.com/blog-entry-155.html?sp>

観察するために『解体』



蓄電池を観ているのか？
(蓄電池材料ではなく・・・)

解体／破壊



<https://suzuki.meisanichiba.jp/product/1058.html>

材料解析

充放電停止



<http://www.golden-magic.com/nechuya/fujisawa/archives/193/>

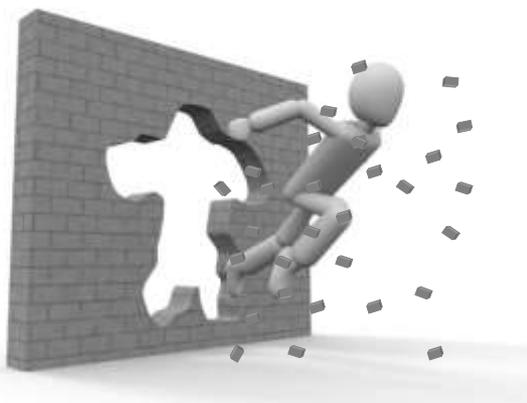
平衡状態解析

充放電動作中



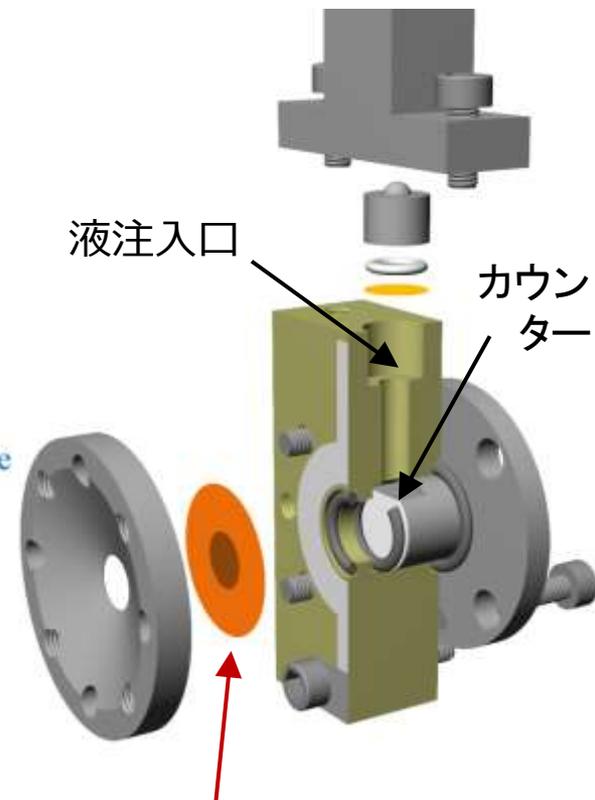
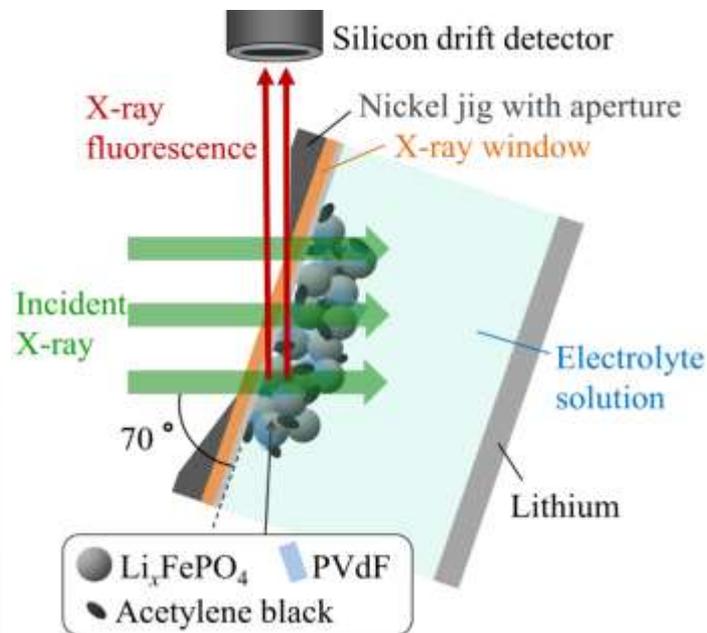
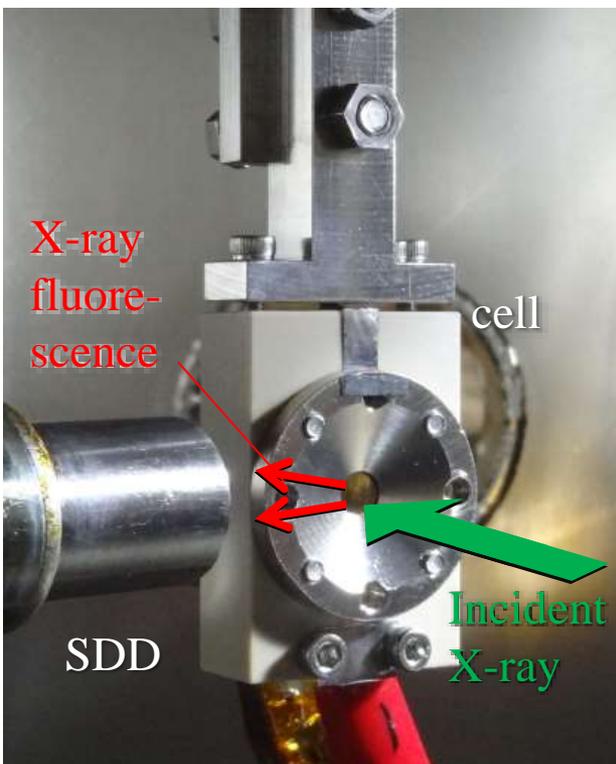
<http://asamushi-aqua.com/news/2017/09/1667/>

非平衡状態解析

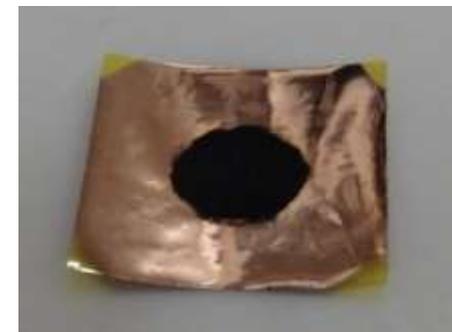


「*in situ* 軟X線測定は困難/不可」
という障壁を打ち破ることが必要。

⇒ **軟X線技術のブレイクスルー**



X線窓一体型
ワーキング電極

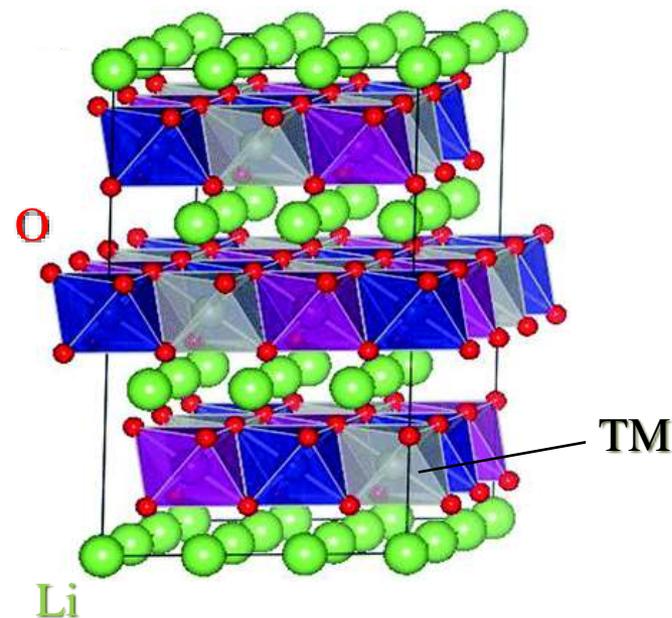


- ・ 一般の**合剤電極**が利用可能。
- ・ 高S/N比測定可(他のセルとの比較)。
- ・ 大気圧中、高真空中に設置可。
- ・ 蛍光収量検出。 ⇒ 自己吸収効果によるスペクトルの歪み。

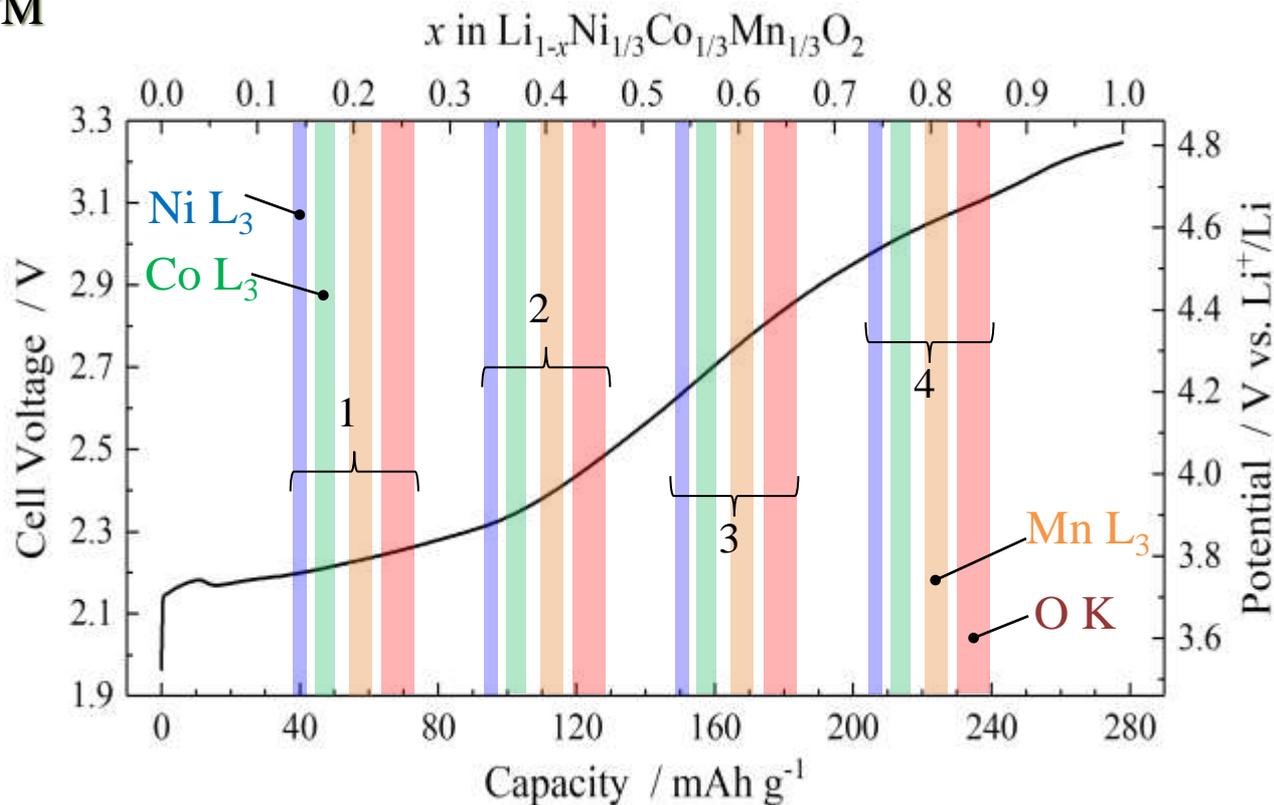
*operando*軟X線XAFSの適用例1

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正極の「O、Ni、Co、Mn」

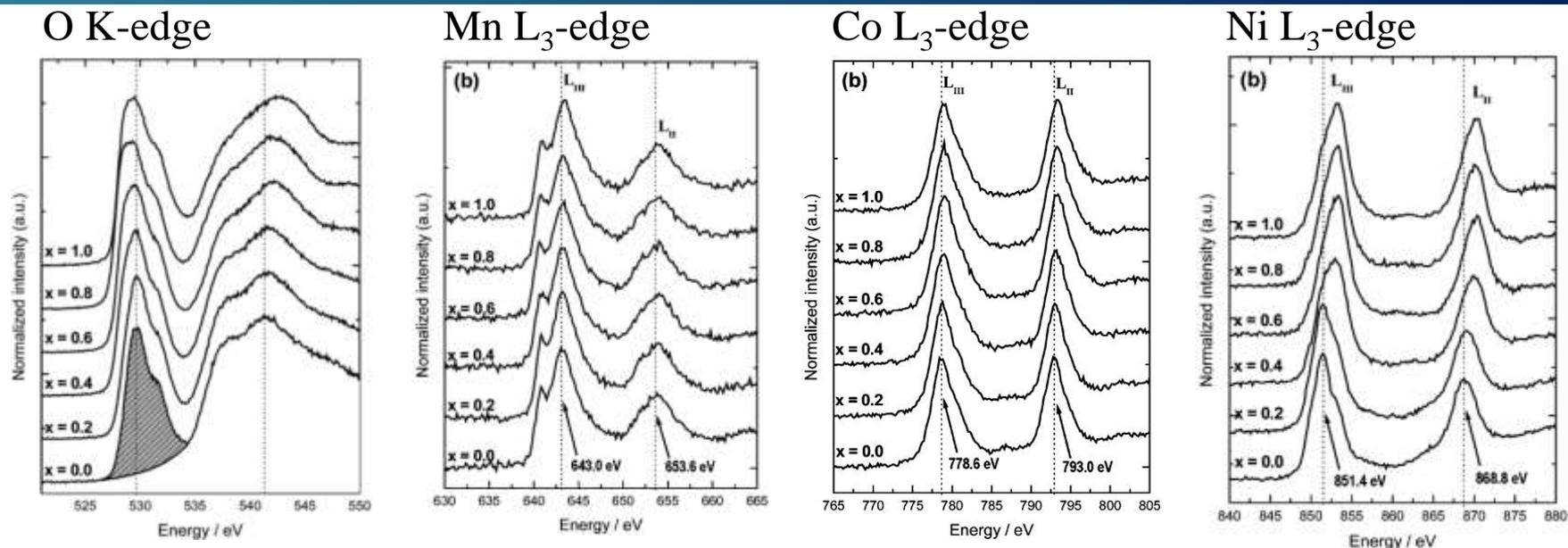
[ワーキング] LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂合剤
 [カウンター] Li₄Ti₅O₁₂合剤
 [電解質溶液] 1M-LiPF₆ / Acetonitrile
 [充電] 定電流モード 0.15C



operando XAFS中に得られた充電プロファイル

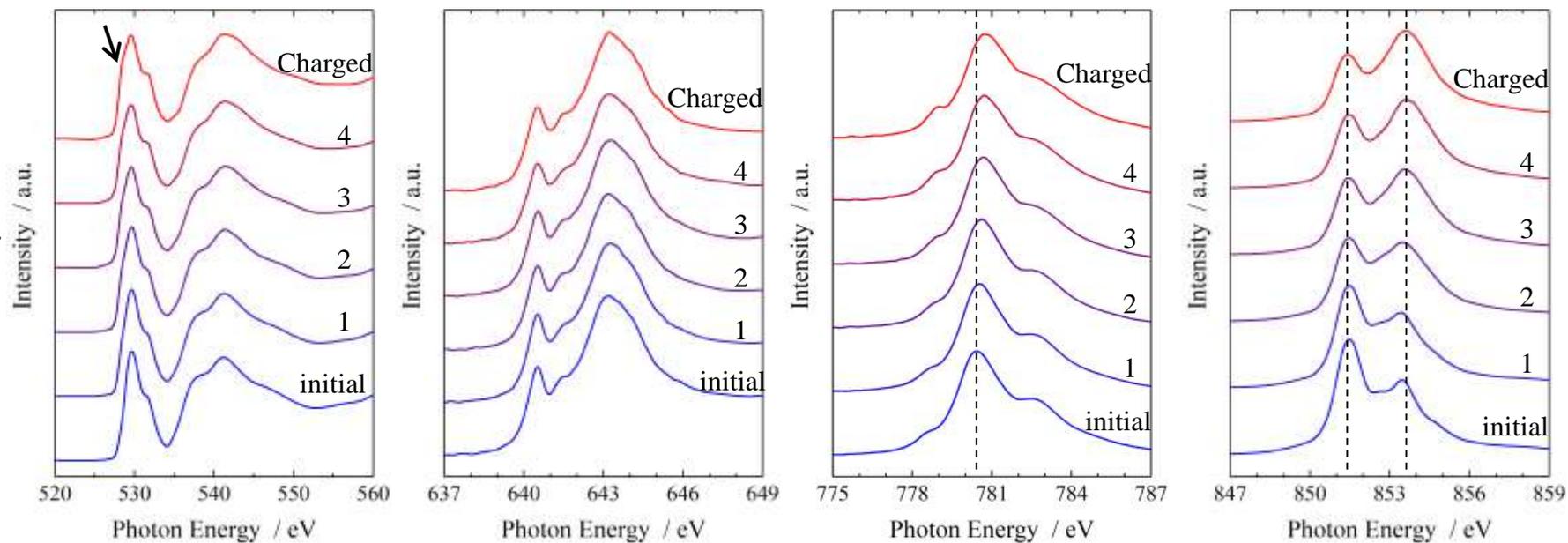


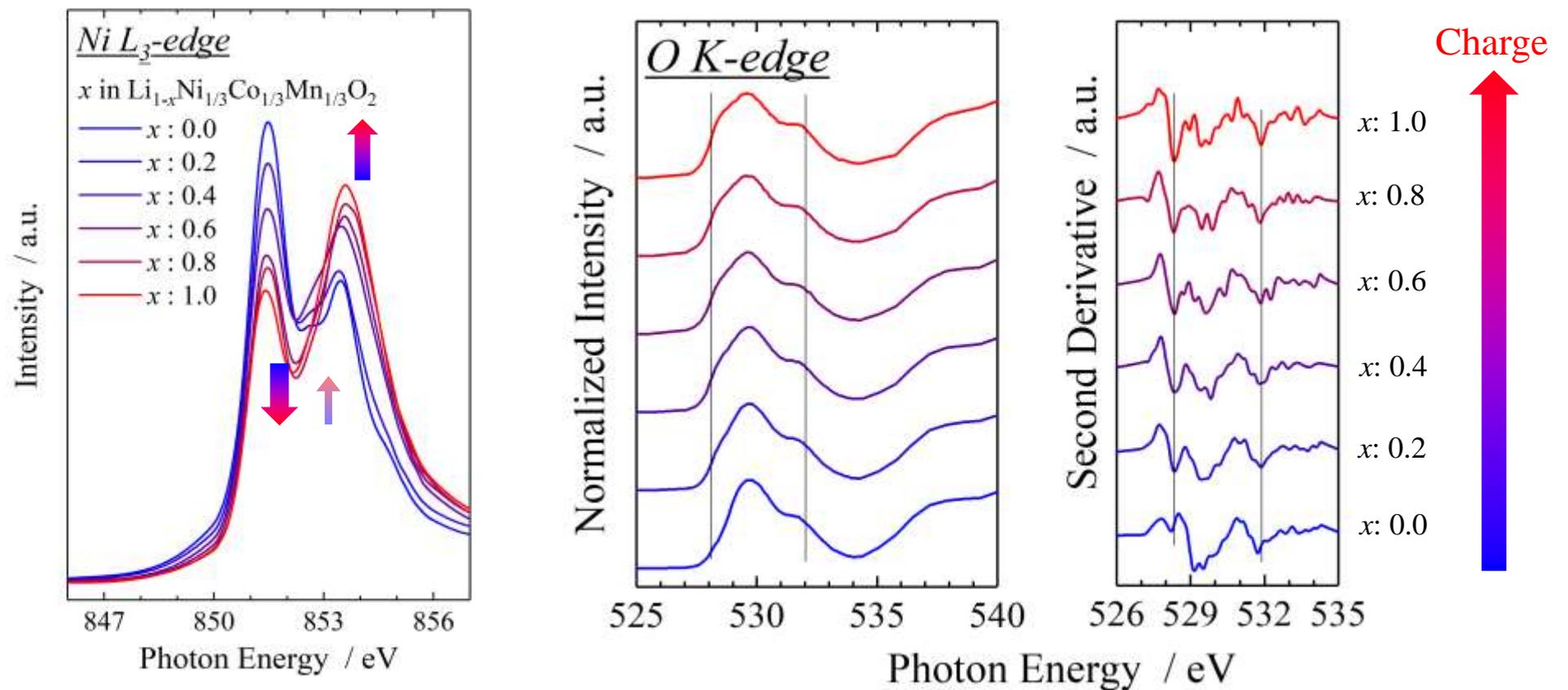
ex situ



W. S. Yoon et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, (2005) 17479.

operando





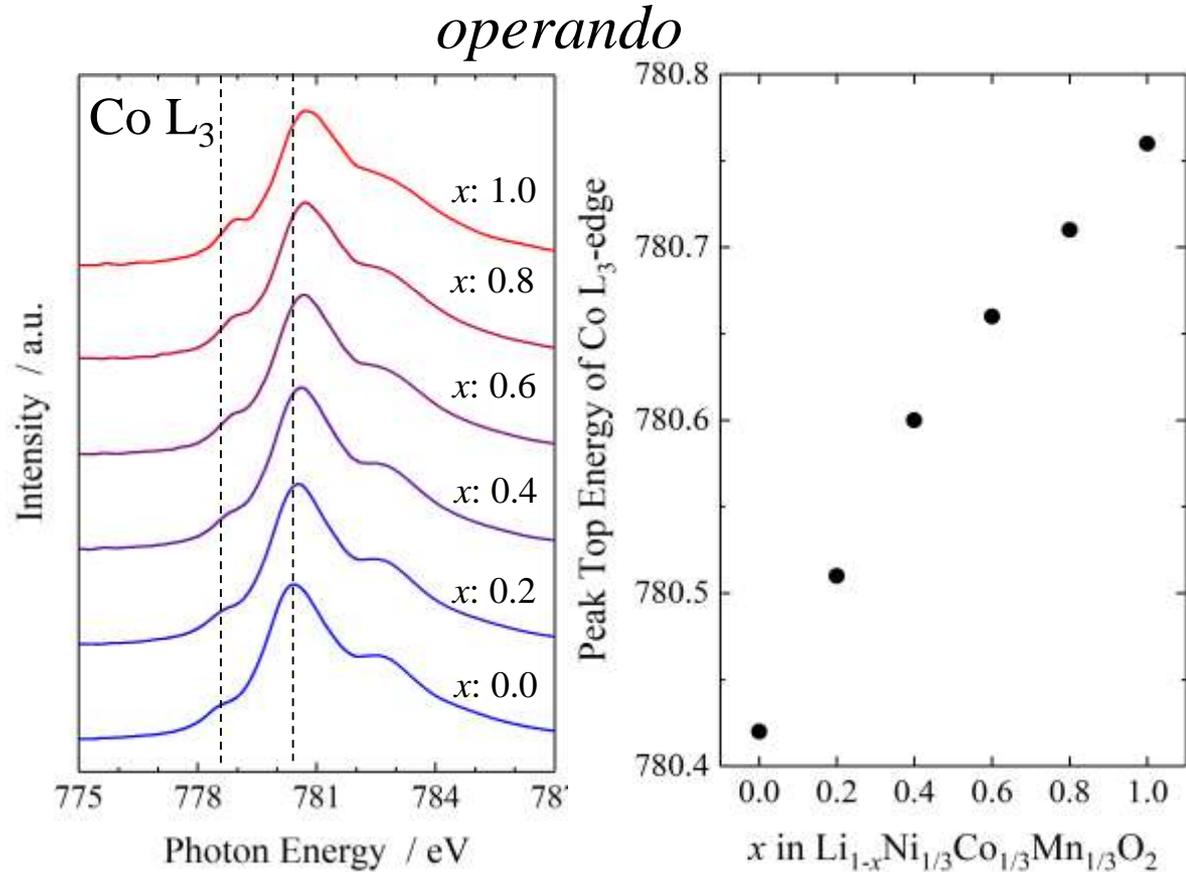
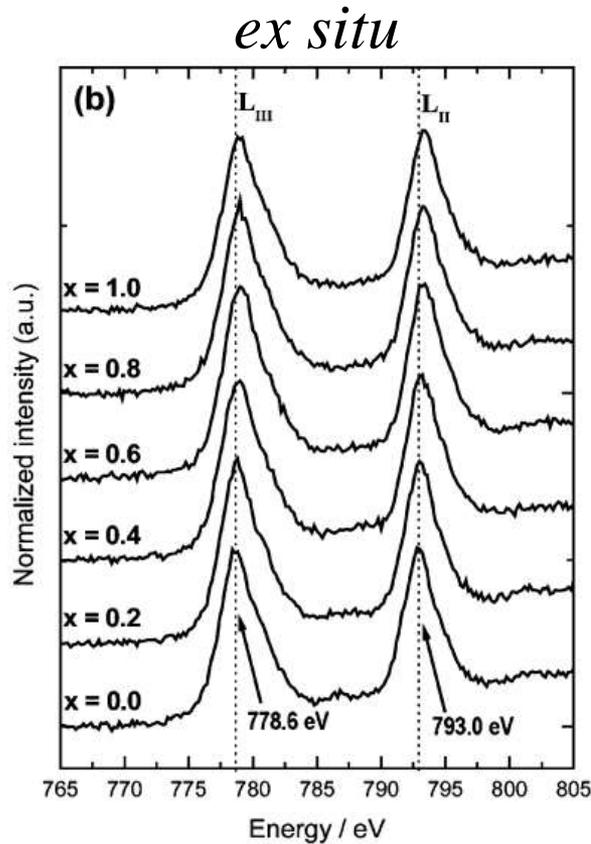
Ni²⁺ : 減少

Ni⁴⁺ : 増加 (Ni³⁺ : 増加)

528 eV付近にピーク出現

→酸素(O²⁻)にホール(O⁻)生成

➡ 既存の *operando* 硬X線XAFS や *ex situ* 軟X線XAFS 測定結果と矛盾がない。



W. S. Yoon et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, (2005) 17479.

スペクトルに変化が見られず
価数変化無し(と筆者らは主張)

主ピークのシフトは明らか。
価数変化(酸化)に由来。

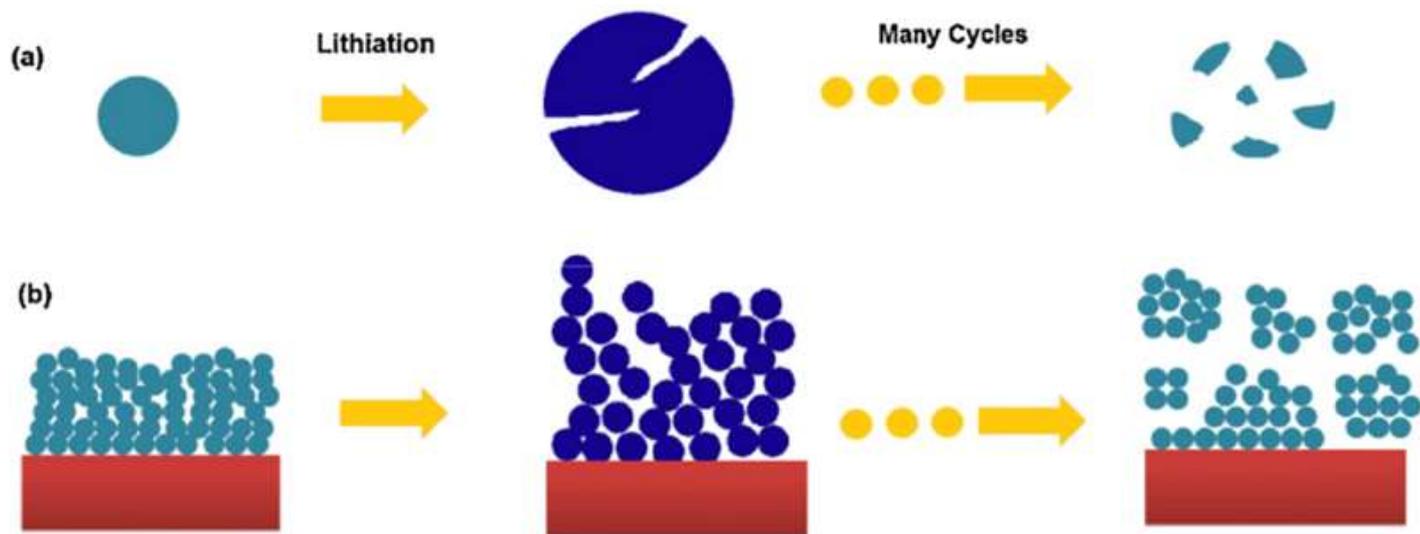
*operando*条件と*ex situ*条件の結果に『**違い**』 ➡ 平衡状態 vs. 非平衡状態？
電位効果？、電解液有無？

動作中の真の反応現象を理解するには*operando*条件が有効

*operando*軟X線XAFSの適用例2
アモルファスSi薄膜負極の「Si」

電極	理論容量	Li挿入後	反応
グラファイト	372 mAh/g	LiC_6	インターカレーション
シリコン	4200 mAh/g	$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	コンバージョン(Alloying)

Si活物質の劣化モデル



過渡な膨張/収縮による導電材との接触不良。

//

活物質のひび割れ、粉碎(微粉化)。

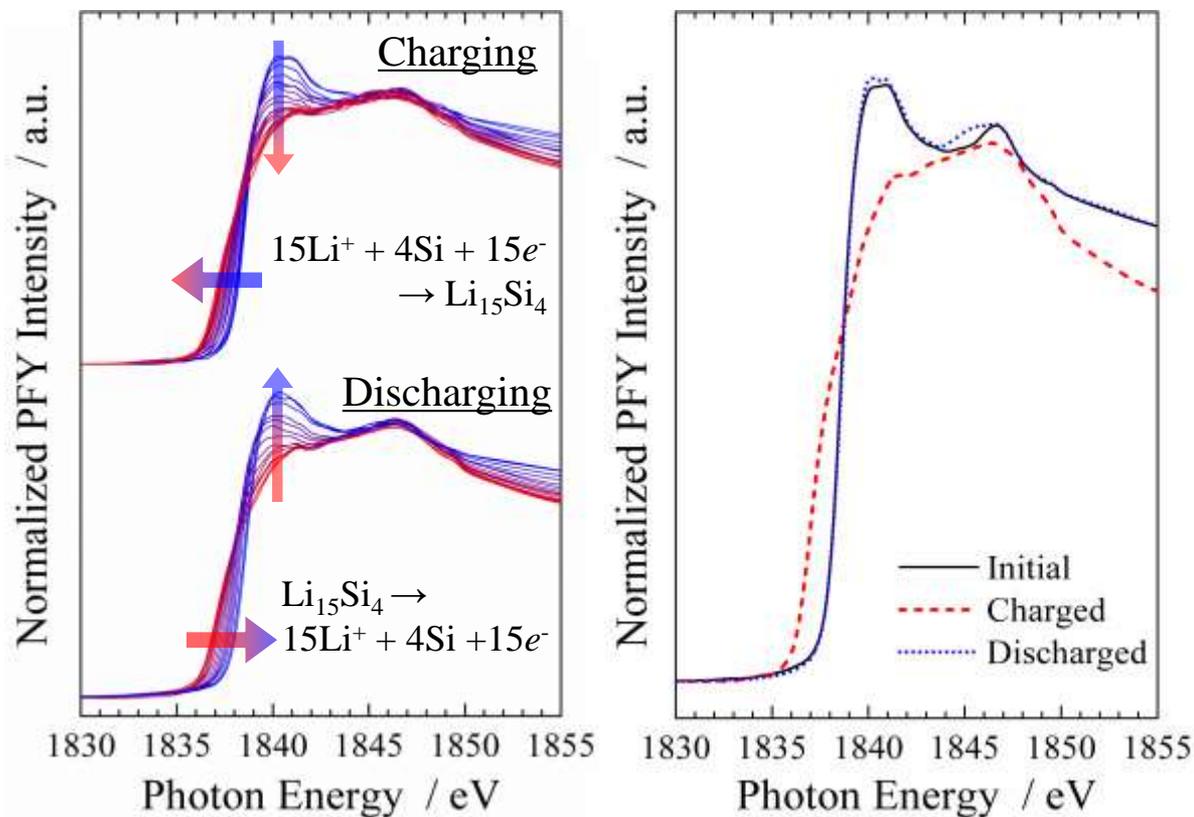
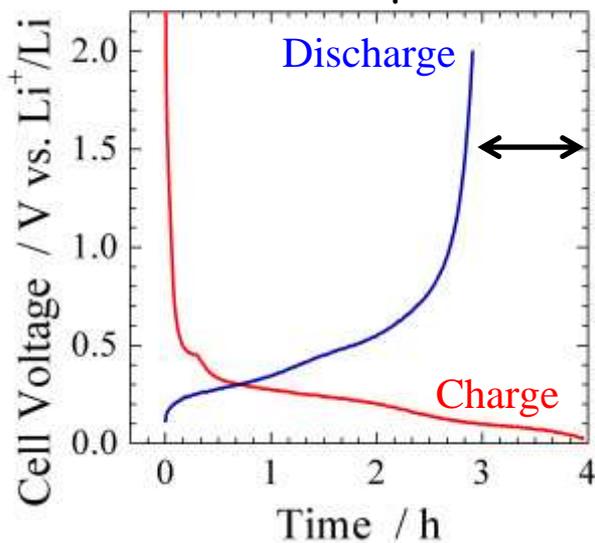
➡ 物理的な劣化要因は明らかだが、化学的劣化要因は？

充放電過程のSi K吸収端XASスペクトル

50 nm厚 a-Si
/200 nm厚 Cu
on ポリイミド



定電流充放電 (3 μA) カーブ



K. Nakanishi et al., *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **48**, 403 (2017).

- ・充電により半導体的なケイ素が金属的に変化 ⇒ Li_xSi が生成。**可逆的**に変化。
- ・電流量が活物質酸化／還元反応量と一致しない。⇒ XAFS反応解析が有効。
- ・放電後のスペクトルに反応生成物。→ (表面に)安定なりチウムシリケート生成。



*operando*軟X線XASの適用例3

チオフェン添加剤の「S」

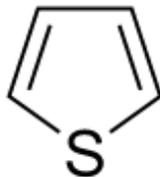
電極被覆の効果

電極に被膜を形成することで『劣化』を抑制し、蓄電池性能を改善。

- ・電解液の酸化・還元分解抑制
 - ・活物質中成分の溶解抑制
 - ・結晶構造安定性の向上
- ➔
- ・サイクル特性の改善
 - ・高容量化(高電位安定性)
 - ・難燃性向上

【チオフェン添加剤】

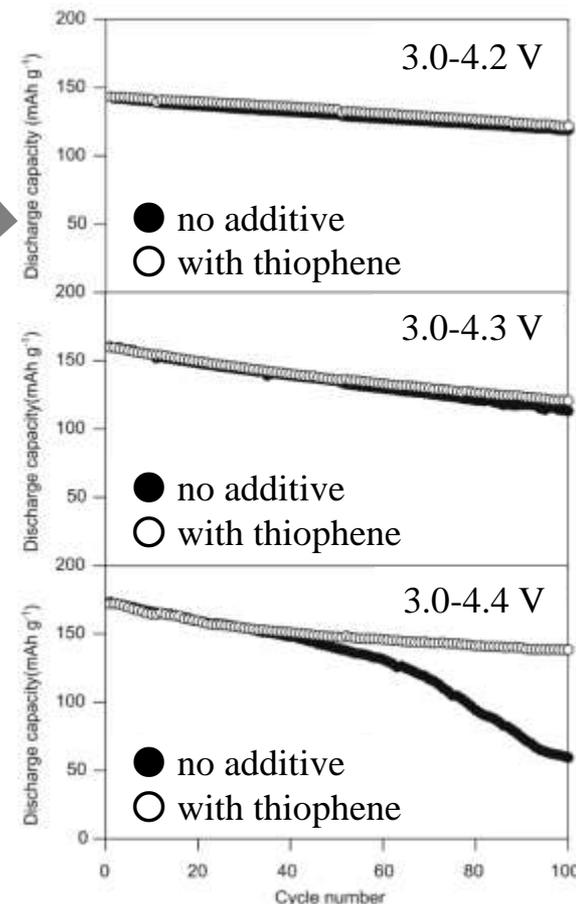
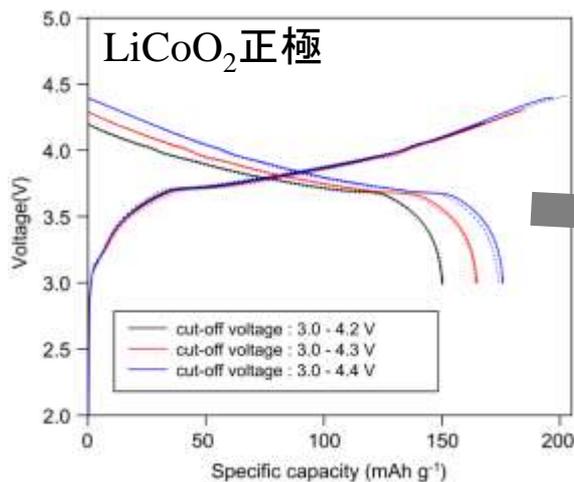
・高電位充放電時の
サイクル特性の向上。



- ・正極に被膜を形成。
- ・4.4 V付近で重合反応により被膜(ポリチオフェン)を形成。



効果は分かっているが、被膜形成の反応過程はよく分からない。



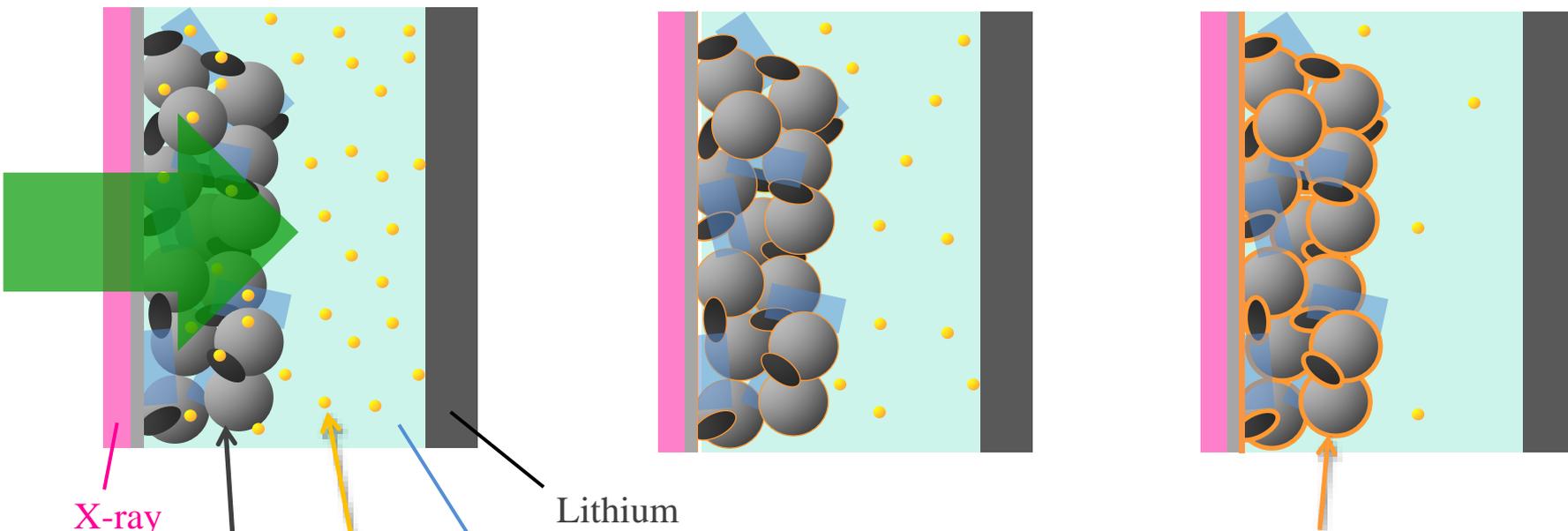
NCM正極



(a) Initial state

(b) At ? V vs. Li^+/Li

(c) Above ? V vs. Li^+/Li



X-ray window

Lithium

Electrolyte solution



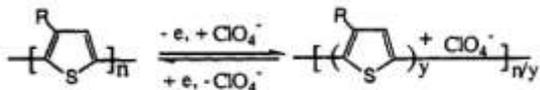
- $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$
- Acetylene black
- PVdF

どのような膜が
どんなふうに形成？

Chem. Mater. 1991, 3, 888-897

Electrochemical Polymerization of Thiophenes in the Presence of Bithiophene or Terthiophene: Kinetics and Mechanism of the Polymerization

Yen Wei,* Chi-Cheung Chan, Jing Tian, Guang-Way Jang, and Keyin F. Hsueh
Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104
Received March 27, 1991. Revised Manuscript Received July 18, 1991



LiClO₄-acetonitrile

VIER Materials Chemistry and Physics 60 (1998) 135-151

Review

Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices

K. Gurusathan*, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Malik, D.P. Amalnerkar
Centre for Materials for Electronics Technology, Defence Office Pathan Road, Pune 411005, India
Received 15 January 1998; received in revised form 7 February 1998; accepted 23 February 1998

POLYTHIOPHENE (oxidation or 'p-doping'):

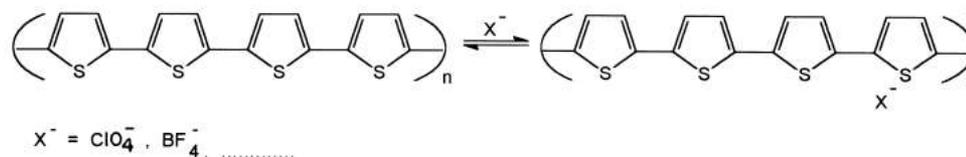


Table 4

List of dopant ions and their source of electrolyte*

Dopant ion	Source (i.e. supporting electrolyte)
BF ₄ ⁻	R ₄ N ⁺ BF ₄ ⁻ , MBF ₄
PF ₆ ⁻	R ₄ NPF ₆ , MPF ₆
ClO ₄ ⁻	R ₄ NClO ₄ , MClO ₄
Cl ⁻	R ₄ NCl, HCl, MCl
Br ⁻	R ₄ NBr, MBr
I ⁻	R ₄ NI, MI
AsF ₆ ⁻	MAF ₆
HSO ₄ ⁻	MHSO ₄ /R ₄ NHSO ₄
CF ₃ SO ₃ ⁻	MCF ₃ SO ₃ /R ₄ NCF ₃ SO ₃
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	MCH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄
(Et ₄ N ⁺) ^a	Et ₄ NPF ₆
(Bu ₄ N ⁺) ^a	Bu ₄ NPF ₆

* R = Alkyl; Et = Ethyl; Bu = Butyl; M = Metal (Li⁺, Na⁺, Ag⁺, K⁺). The dopant ions marked by ^a are not anions.

Journal of Power Sources 159 (2006) 708-711

Lithium-Polymer battery based on polybithiophene as cathode material

J. Chen^{a,*}, J. Wang^b, C. Wang^b, C.O. Too^b, G.G. Wallace^b

^aARC Centre for Materials and Electrochemical Energy, University of Wollongong, NSW 2522, Australia

^bInstitute for Superconductivity and Electronic Materials, University of Wollongong, NSW 2522, Australia

Received 17 July 2005; accepted 17 October 2005
Available online 19 January 2006



1M-LiPF₆ (EC:EMC=1:1)

J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 173-178
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

173

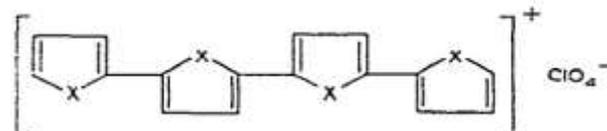
Preliminary note

NEW ELECTROCHEMICALLY GENERATED ORGANIC CONDUCTING POLYMERS

G. TOURILLON and F. GARNIER

C.N.R.S., E.R. 241, Laboratoire de Photochimie Solaire, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 - Thiais (France)

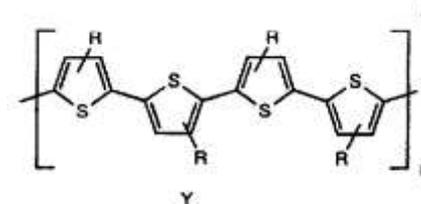
(Received 3rd February 1982; in revised form 22nd February 1982)



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 97 (1995) 287-291

Thermal ageing of electrically conducting polymers: XANES measurements of polythiophenes

I. Winter^{a,*}, J. Hormes^a, M. Hiller^b

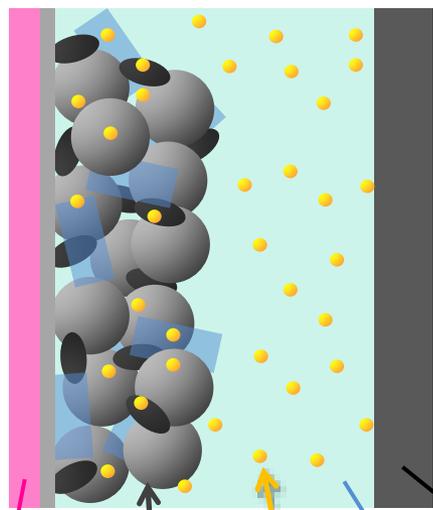


1a: R = H Y = PF₆⁻
1b: Y = ClO₄⁻

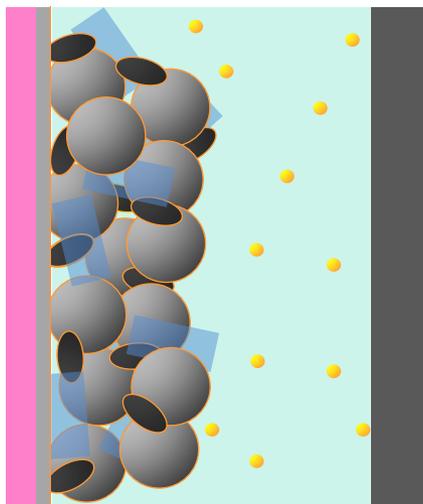
2a: R = n-octyl Y = PF₆⁻
2b: Y = ClO₄⁻

➡ 電気化学的な反応で直鎖状ポリチオフェンが出来るのか？

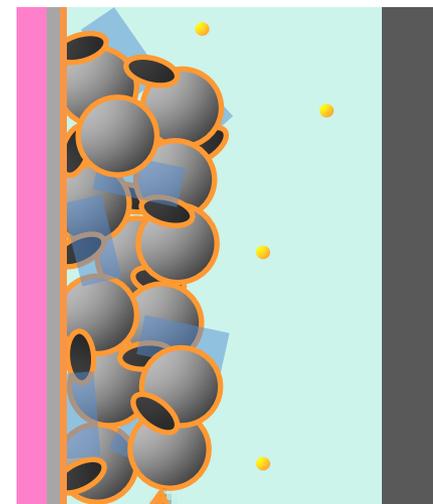
(a) Initial state



(b) At 4.35 V vs. Li⁺/Li



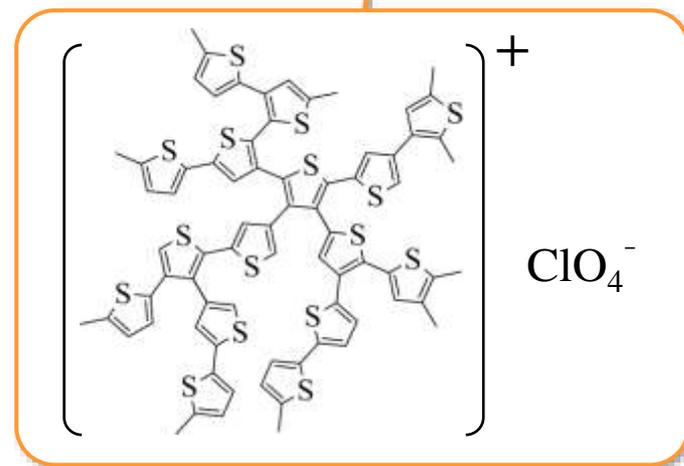
(c) Above 4.35 V vs. Li⁺/Li



X-ray window

Lithium

Electrolyte solution





*operando*軟X線XAFSの適用例4

番外編 FEC添加剤の「F」

【蓄電池に求められる特性】

- ・高容量
- ・高サイクル特性
- ・(熱的)高安定性
- ・その他



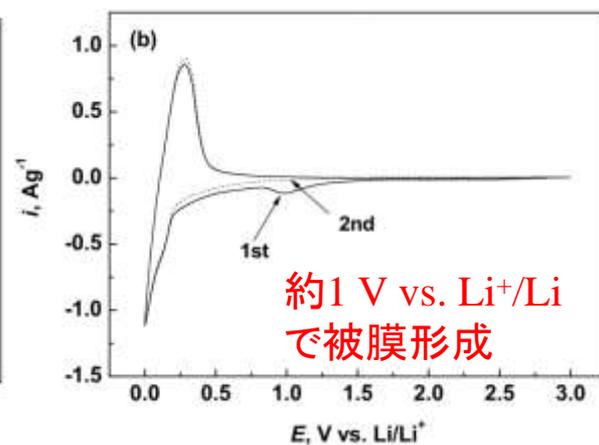
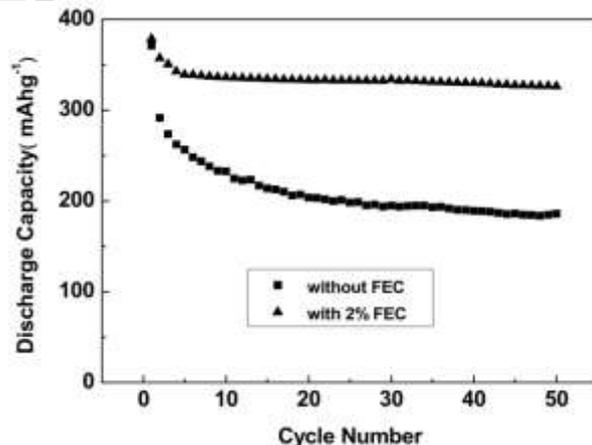
電極に被膜を形成することで劣化防止、蓄電池性能向上。

[被膜形成剤]

(無機)電極活物質に直接被覆
→ジルコニア、アルミナなど

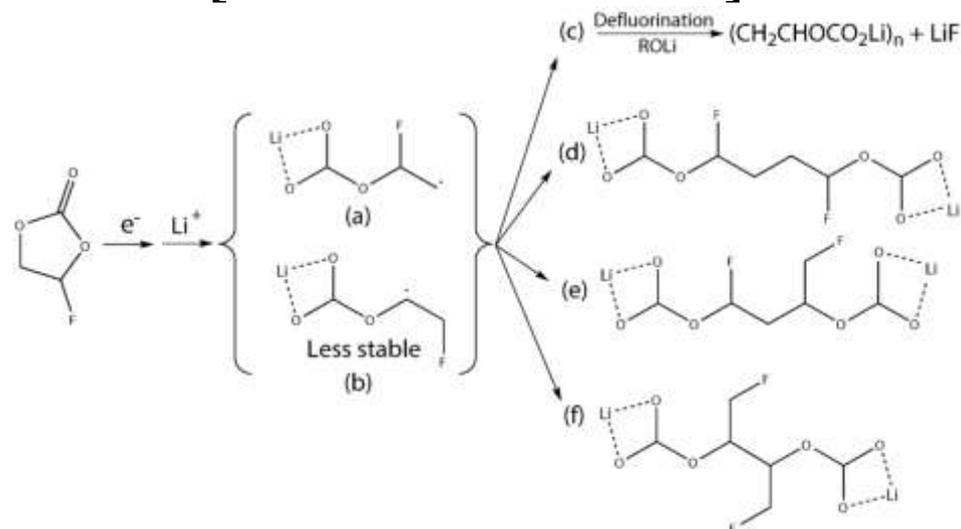
(有機)電気化学反応により被覆
→各種添加剤(正極・負極)

[FECの特性]



Z. Wang et al., ECS Transactions 41 (2012) 29.

[FECの分解モデル]



X. Chen et al., ChemSUSChem. 7 (2014) 549-554.

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XAFSより
FECは充電初期から分解、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(高いフラックス密度)

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、

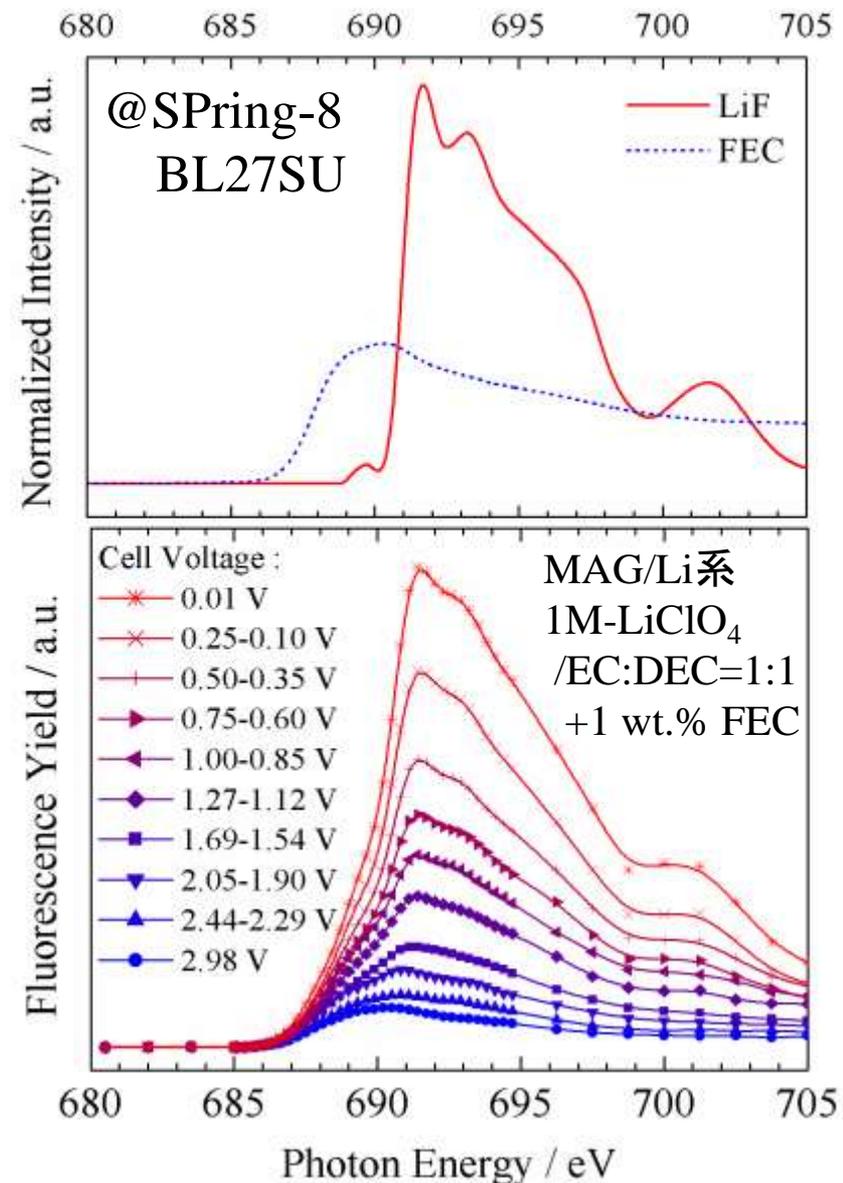
X線照射 & 電位励起

でLIBとは異なる分解を観測。

⇒ **充放電反応現象ではない。**

K. Nakanishi et al., *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **48**, 403 (2017).

充電過程のF K吸収端XAFSスペクトル





全固体電池の*operando*軟X線XAFS応用

「**全固体電池**」は固体電解質を用いた電池(蓄電池)。

【長所】

- ・発火しにくく**安全性が高い**。
- ・作動温度が高い。
- ・電解質劣化が少ない。

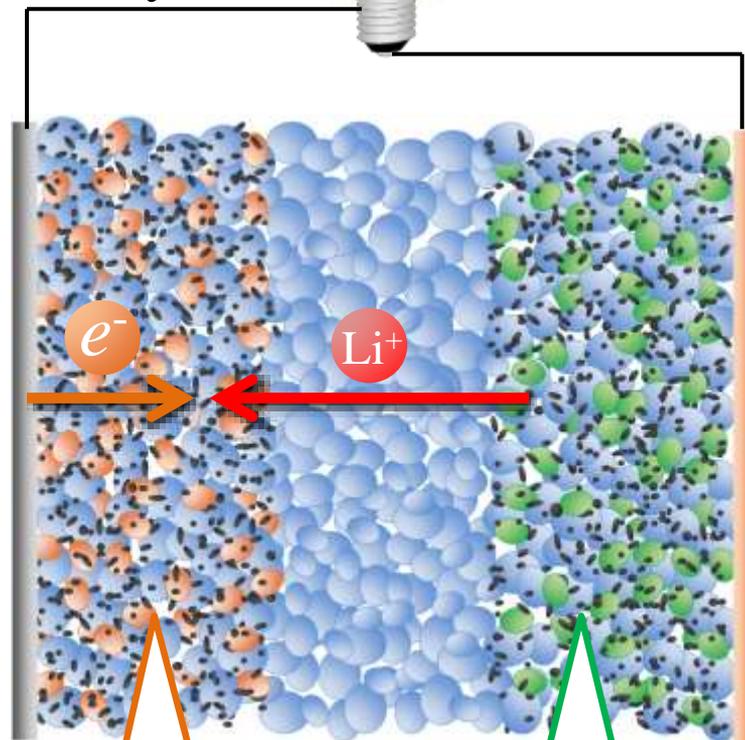
【短所】

- ・**電解質のイオン伝導抵抗**が高い。
- ・電解質-活物質界面抵抗が高い。
- ・継続的なプレス圧が必要。



近年、高いイオン伝導をもつ
固体電解質が開発。
実用化に向け活気づいている。
(特に自動車業界)

電流

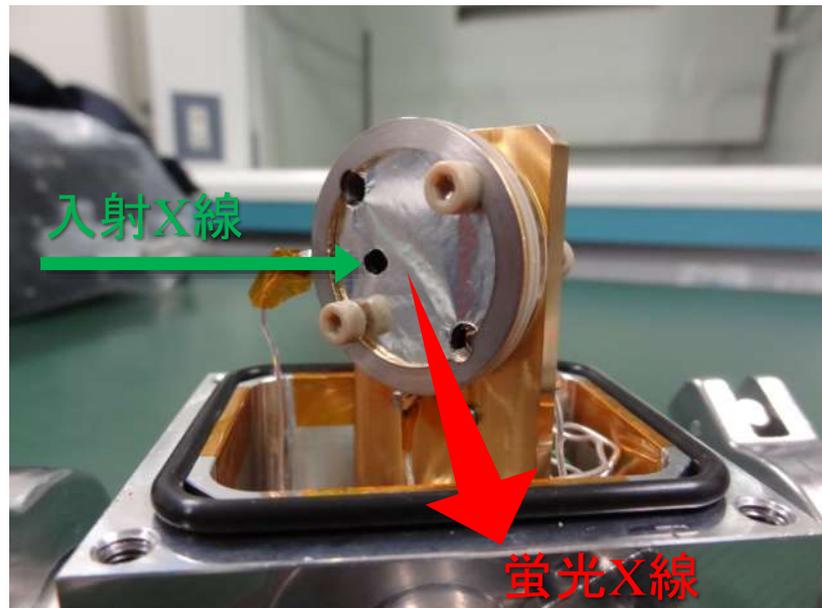
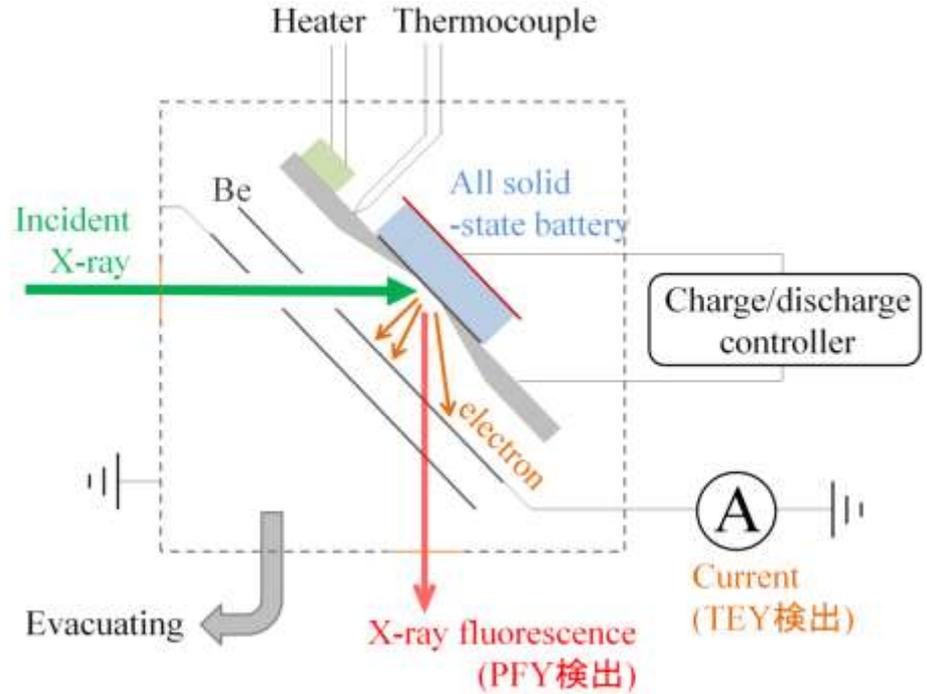
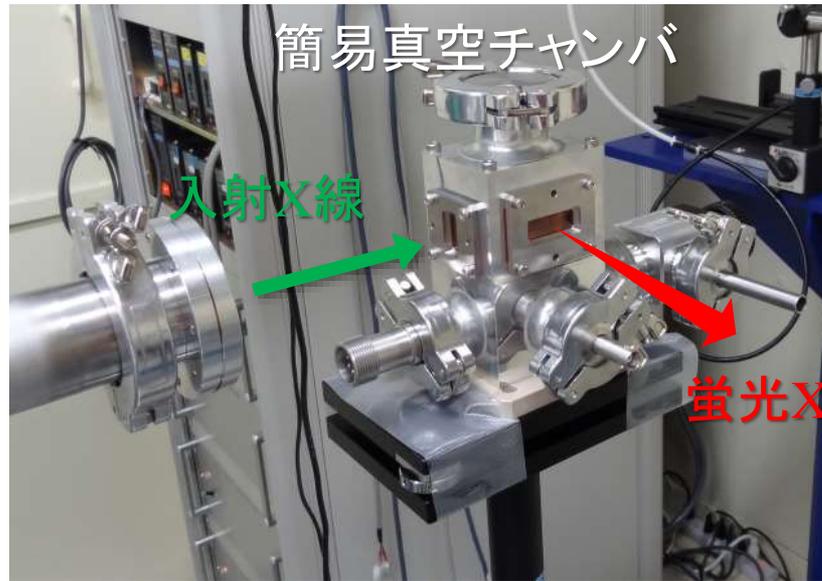


正極活物質
カーボン
電解質

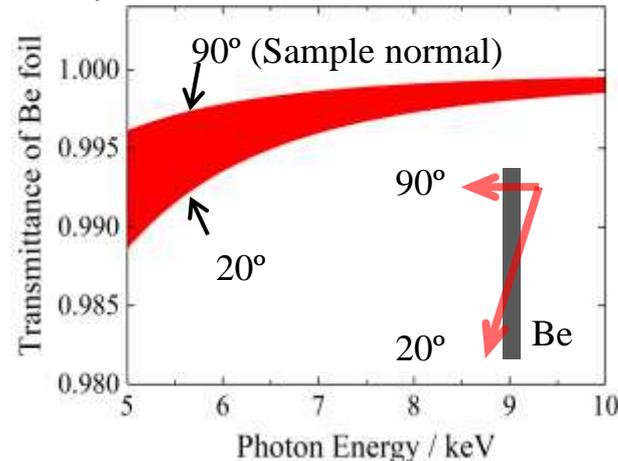
電
解
質

負極活物質
カーボン
電解質

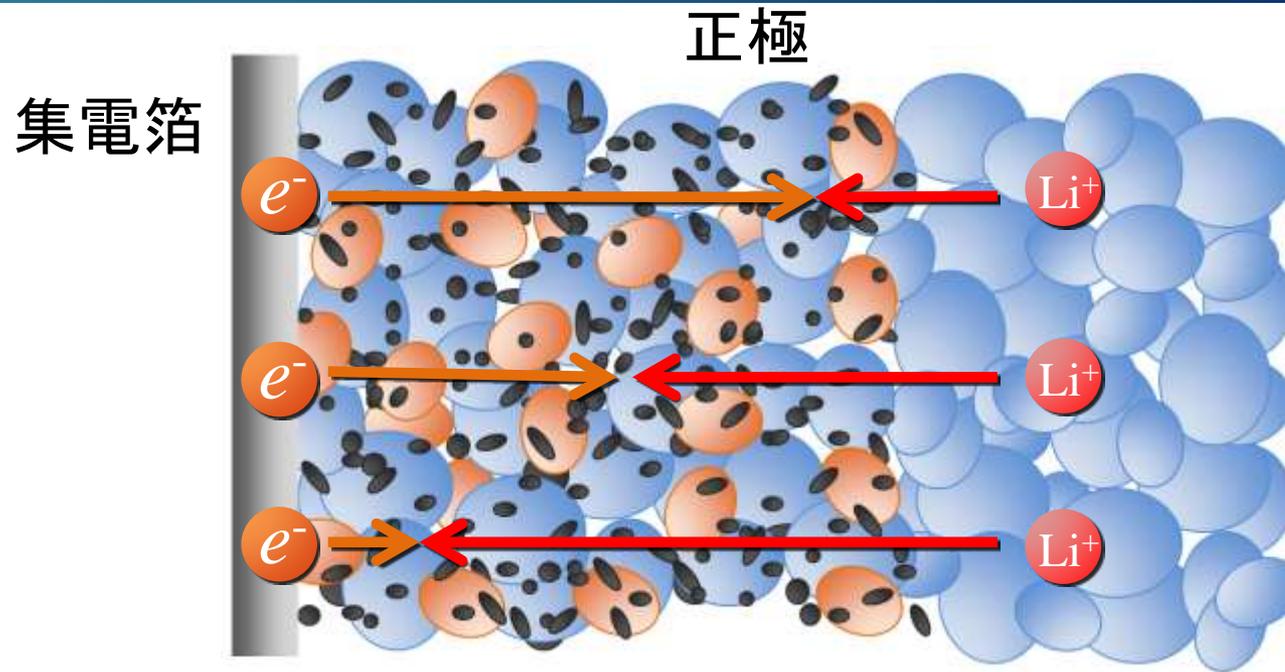
開発したセル@SPring-8 BL28XU



5 μm^T ベリリウム箔のX線透過率



X-ray Interaction With Mater
http://henke.lbl.gov/optical_constants/



「電子伝導とイオン伝導のバランス」が重要。

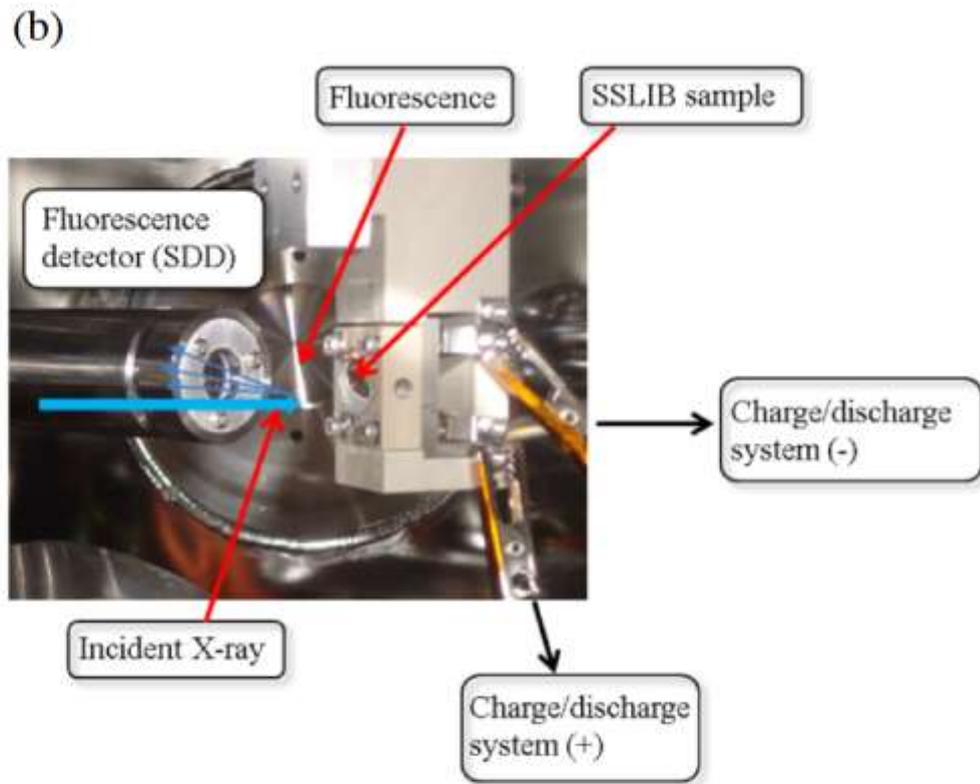
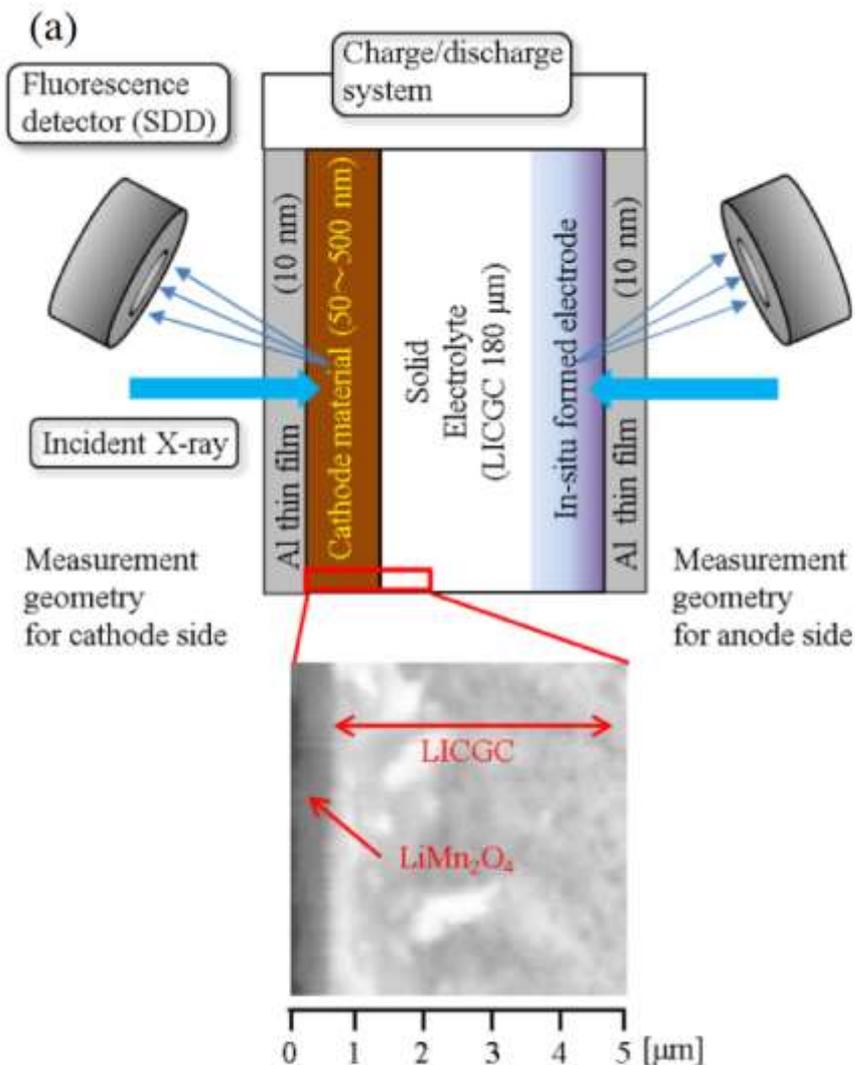


過剰な反応分布は局所的な過充電／過放電を生じ、低レート、低容量、劣化促進を招く。



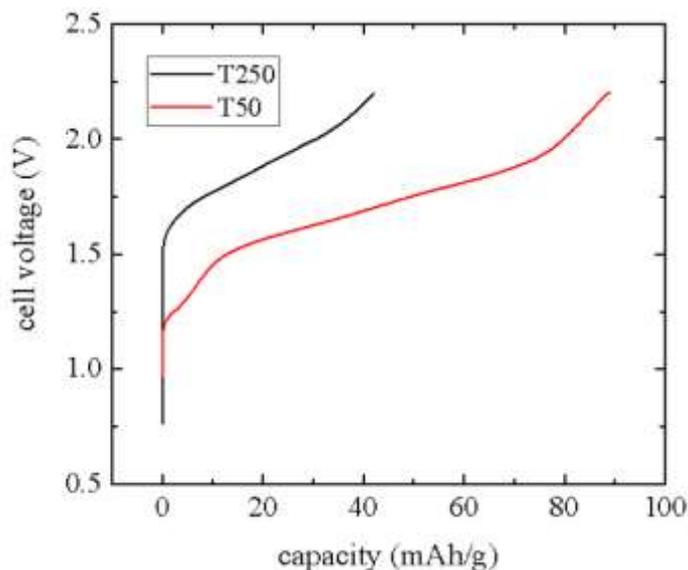
本測定ではイオン電導度が低かったと推察される。

サンプルホルダー型全固体電池用セル (for 軟X線XAFS)

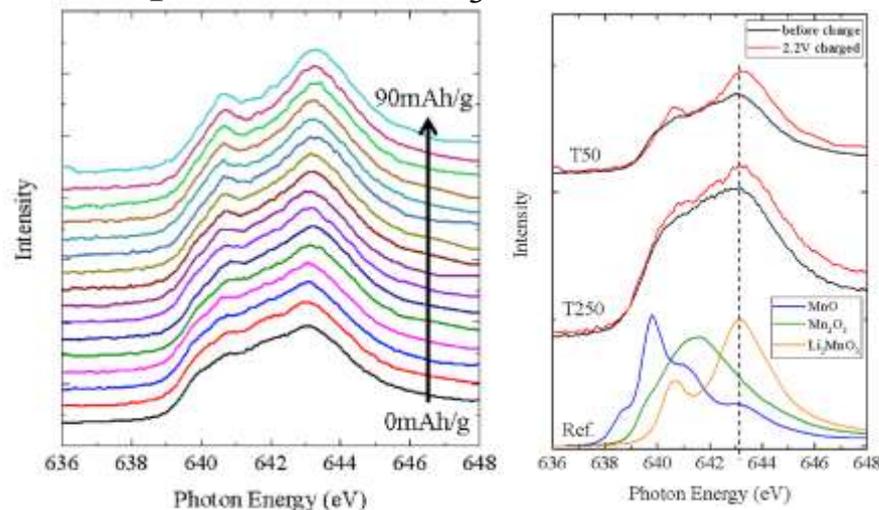


専用トランスファーベッセルで
大気非暴露で輸送／設置可能。

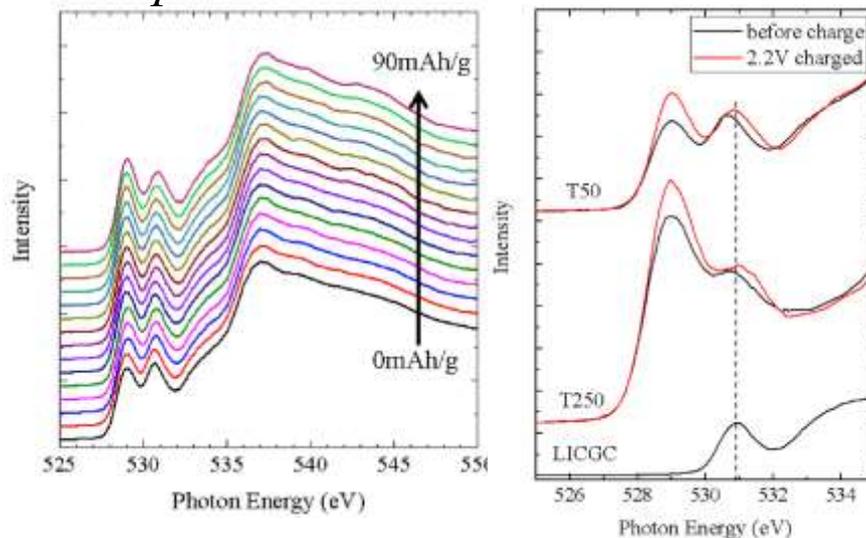
operando XAFS測定時の充電カーブ



operando Mn L₃吸収端XAFS



operando O K吸収端XAFS



OLiMn₂O₄正極の充電挙動

・焼成温度不足により不純物多い

[Mn L₃吸収端]

・Mn⁴⁺の増加 (電荷補償)

[O K吸収端]

・プリエッジピーク強度の増加
→電荷補償への寄与?

動作中蓄電池の反応機構解析を可能にするため、

① *operando* 軟X線XAFS用電気化学セル(液系)を開発。

液系LIB電極の動作中反応観察例紹介。

・ $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正極: *ex situ* vs. *operando* 比較

・a-Si薄膜負極: 電気化学試験ではわからない化学状態反応解析

・チオフェン添加剤: 被膜形成観察

・FEC添加剤: 放射線ダメージの効果

② *operando* XAFS用電気化学セル(全固体)を開発。

全固体電池の動作中反応観察例紹介。

・全固体フッ化物電池: 圧粉体で深さ方向反応解析

・ Li_2MnO_3 薄膜電池: 軟X線XAFS解析へのチャレンジ

[謝辞]

本研究の一部は NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)、
NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)、
JSPS科研費(19K05550、代表:中西康次)の助成を受けて実施されました。