



2015.06.08

立命館大学SRセンターにおける 電池材料解析への取り組み



SRセンター 太田 俊明



SRセンターのこれまでの経緯

1994: 立命館大学理工学部 びわこ・くさつキャンパス移転



1996: 超小型電子蓄積リング**AURORA**を導入,SRセンターの設立(同窓会寄付金)

2002: 21世紀COEで放射光関連の2つのプロジェクトが採択
「放射光生命科学研究」、「マイクロ・ナノサイエンス・集積化システム」

2002: 文科省委託事業「**ナノテク支援プログラム**」採択(5年プロジェクト)

2007: 文科省委託事業「**ナノネット支援事業プログラム**」採択(5年プロジェクト)

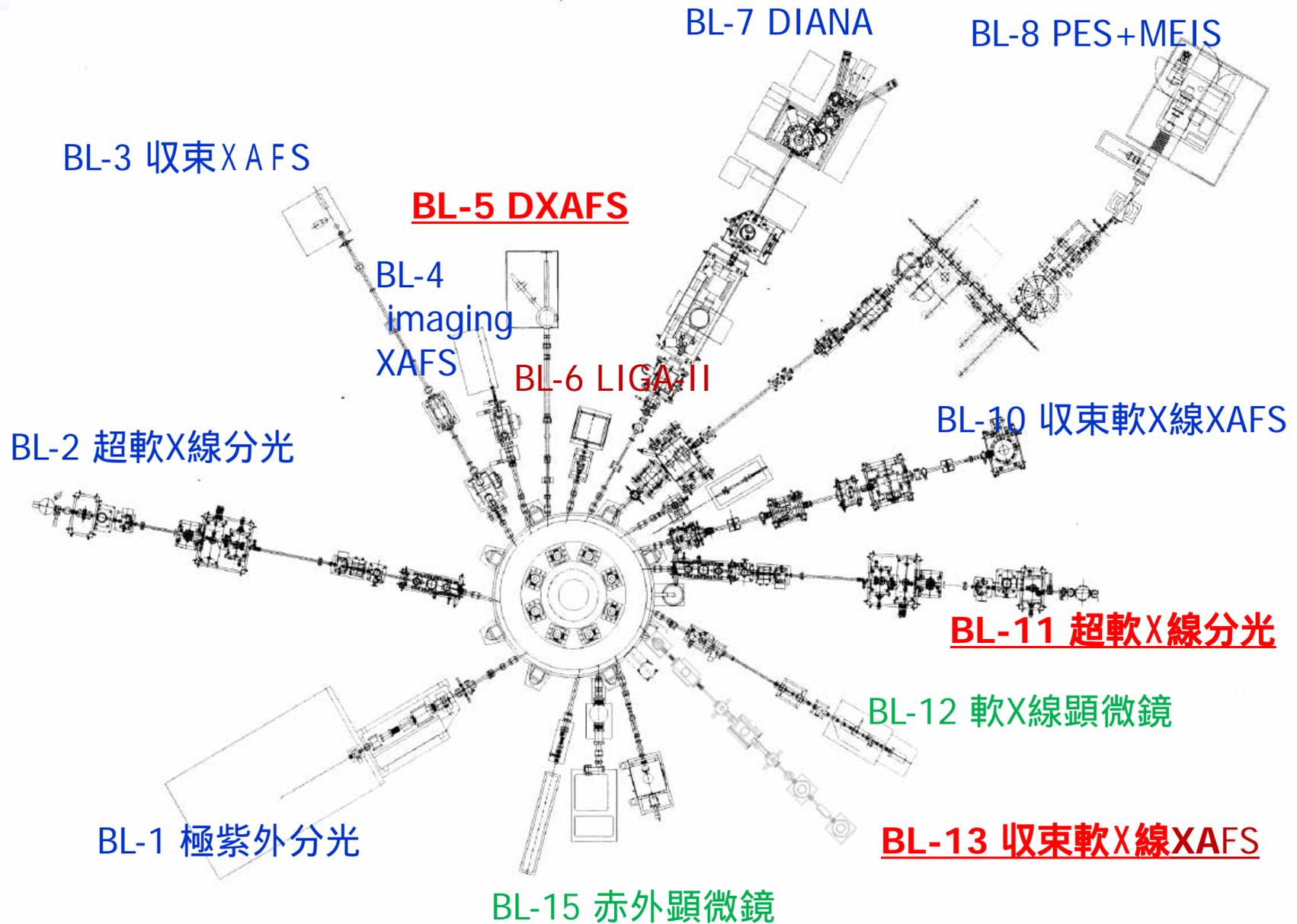
2009: 文科省助成事業「**先端施設共用促進事業**」認められる。

2009: NEDO「**革新型蓄電池**」の分散拠点としてスタート。(7年プロジェクト)

2013: 文科省助成事業 **先端共用プラットフォーム事業** 認められる。



ビームラインの現状 (2014)



(赤外BL ←→ 極紫外BL ←→ 軟X線BL ←→ 硬X線BL)



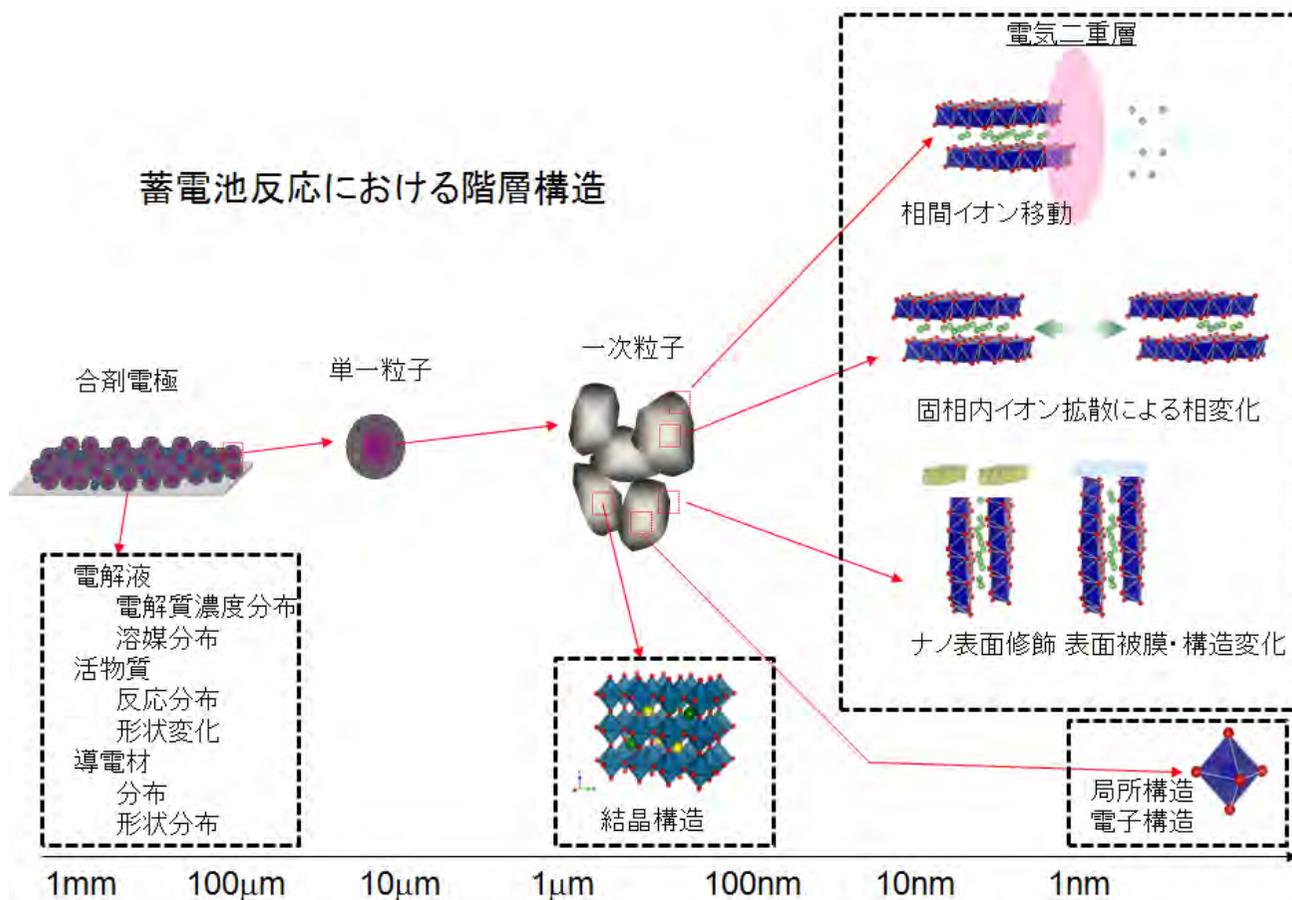
NEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業

研究期間: H21 ~ H28

研究体制

- Project Leader 小久見善八 京都大学特任教授
- 集中拠点: 京都大学
- 分散拠点 東北大、東京工大、早稲田大
- 九大、立命館、産総研、KEK
- 13企業(三洋、新神戸、ユアサ、トヨタ、トヨタ中研、日産、本田、パナソニック、日立、日立マクセル、三菱自動車、三菱重工+α)

NEDO 研究開発委託事業(7年計画)



Li, C, O K-XAFS および3d metal L-XAFS測定による
活物質表面の局所構造解析



電池関連 X A F S 実験法の開発



大気非暴露試料輸送・測定システム

トランスファーベッセル



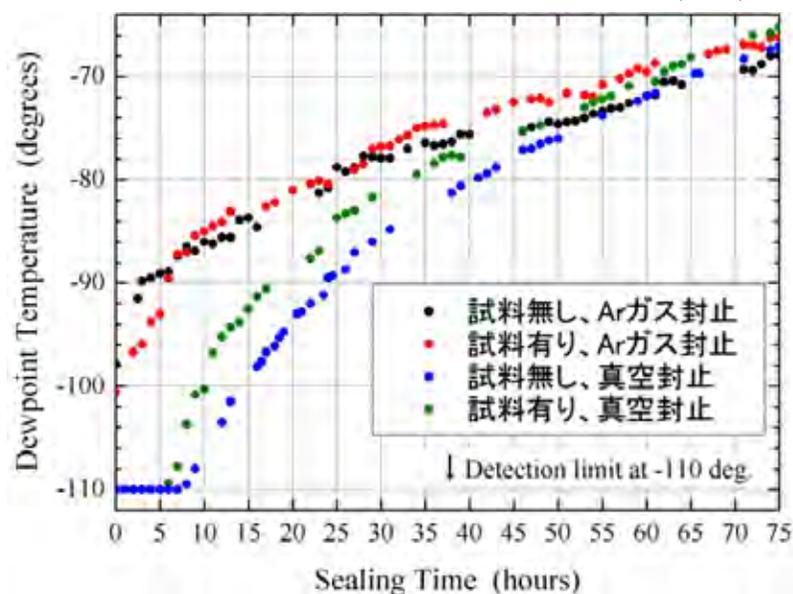
大気非暴露試料導入系



試料導入室内部



トランスファーベッセル内部の露点値 (1)

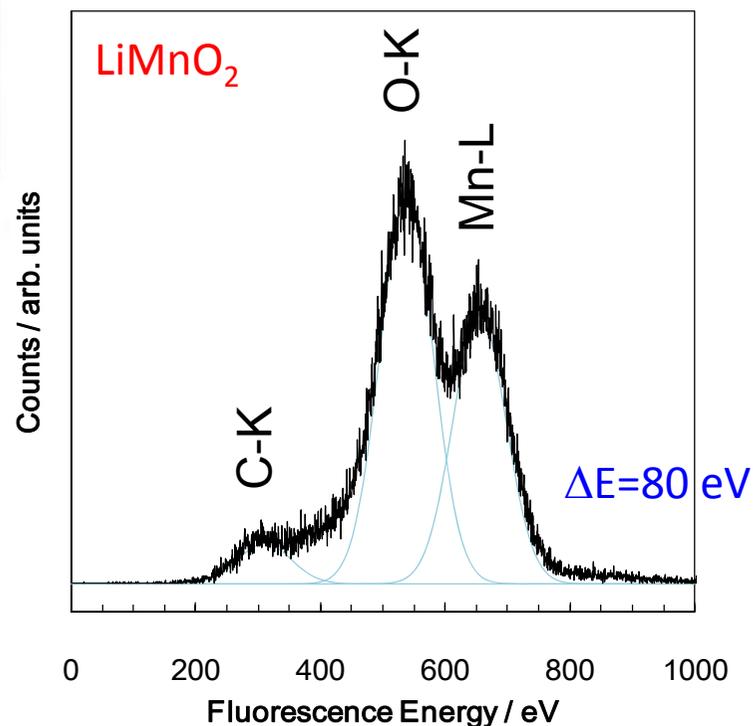
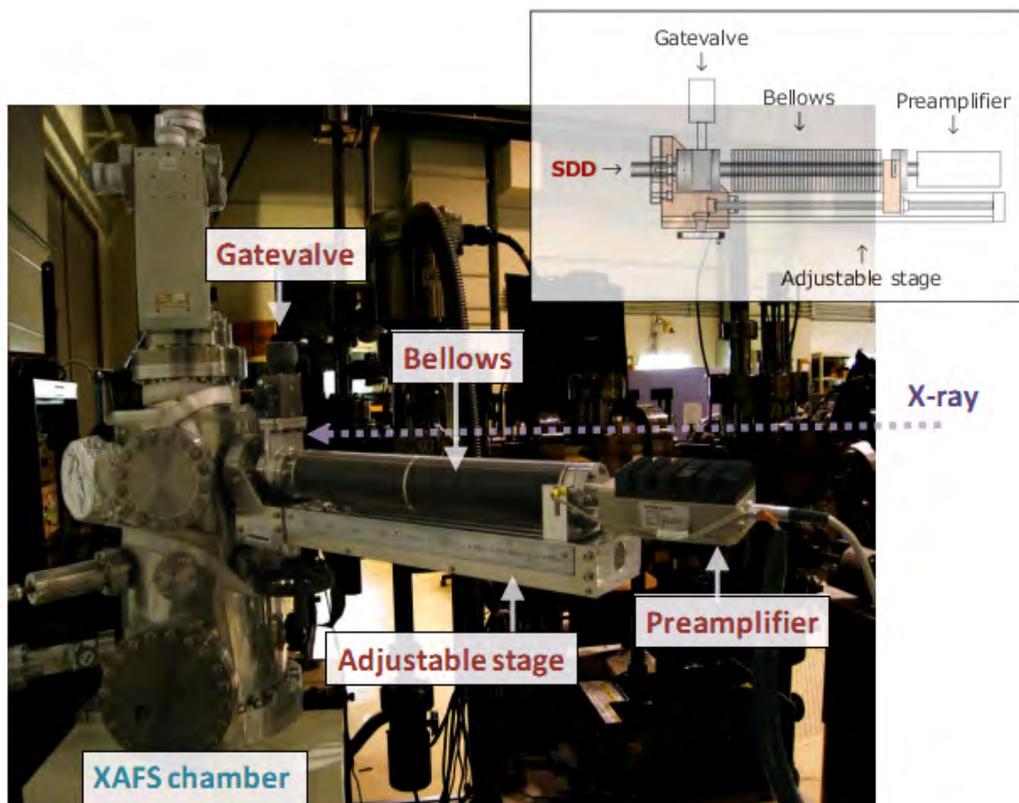
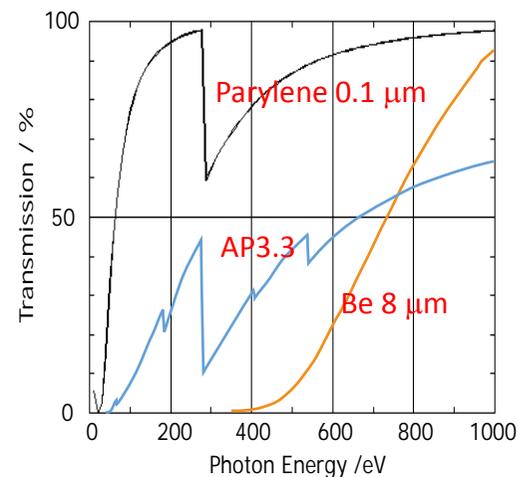


- ・封止後24時間程度であれば、露点値80以下で試料搬送可能。
- ・真空封止は短時間であれば露点値は低いが、時間経過によりArガス封止より悪化。

(1) Koji Nakanishi Toshiaki Ohta, "XAFS Measurement System in the Soft X-ray Region for Various Sample Conditions and Multipurpose Measurements" in *Advanced Topics in Measurements*, InTech, Croatia, ISBN:979-953-307-479-4 (2012).

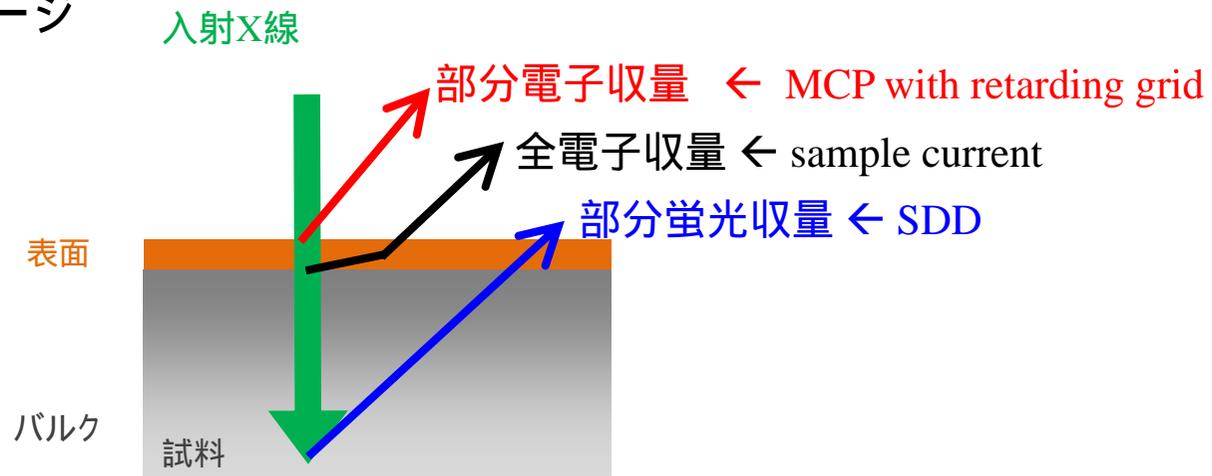
BL-2 大口径シリコンドリフト検出器(SDD)

1. 堀場製作所製 検出素子サイズ 80 mm² (直径 10 mm)
2. 窓は超薄膜(高分子膜 0.1 ミクロン)、non vacuum tight、
3. ゲートバルブ封じ込め型
4. エネルギー分解能 80 eV

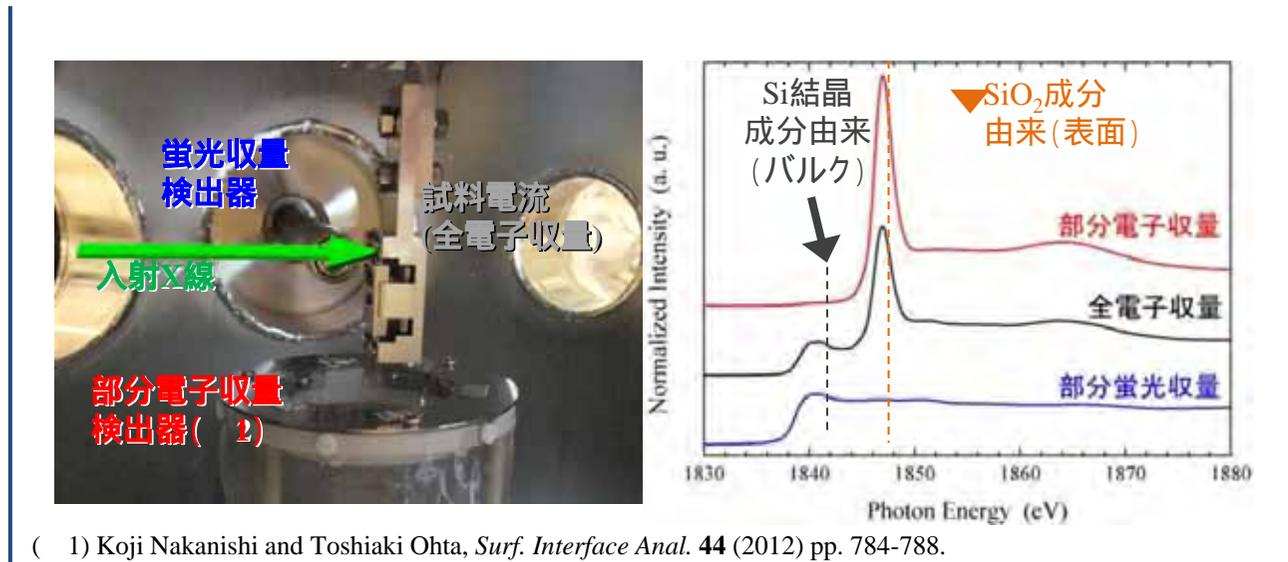


検出深さの異なる同時測定

多モード同時検出イメージ



BL10の多モード同時検出系と熱酸化膜SiウエハーのSi K吸収端XAFSスペクトル

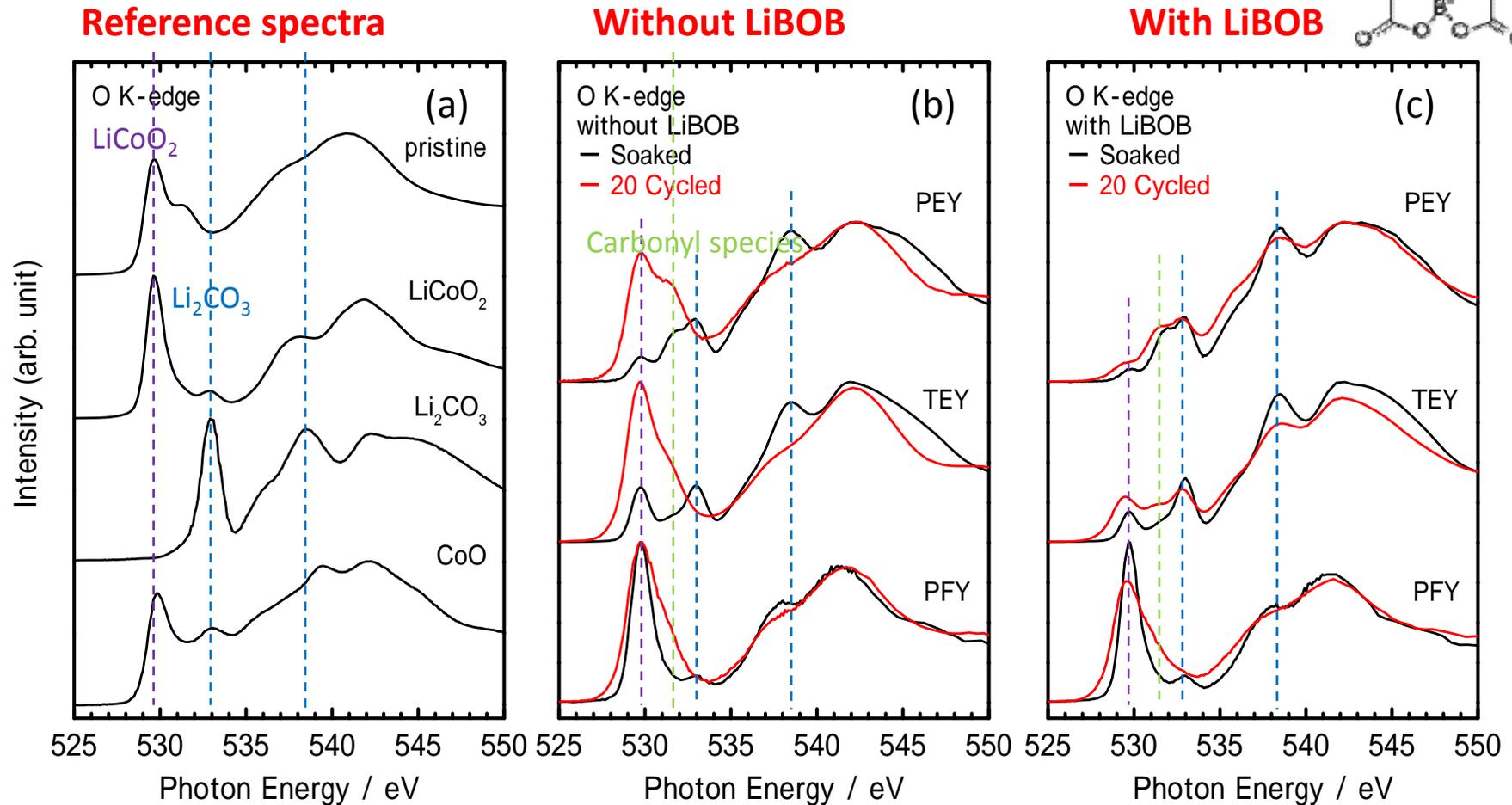
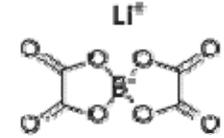


(1) Koji Nakanishi and Toshiaki Ohta, *Surf. Interface Anal.* **44** (2012) pp. 784-788.



リチウムイオン電池電極表面の分析 (O K-XANES)

電解液にLiBOBを添加したときのLiCoO₂電極表面に及ぼす影響について検証。



Without LiBOB: 20サイクル後のEYスペクトルが変化 (被膜が分解し、電極表面が劣化)

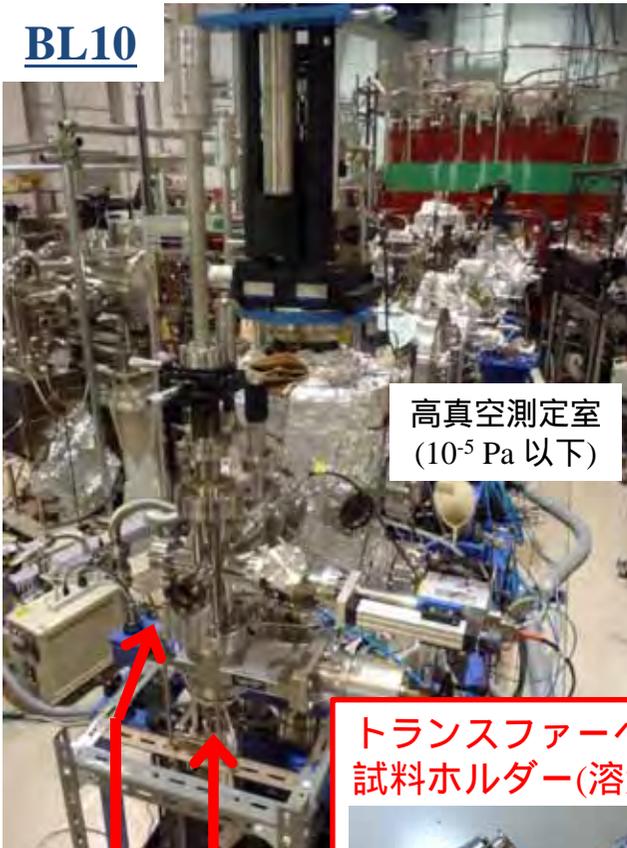
With LiBOB: 電極表面の劣化が抑制。



溶液試料用軟X線XAFSシステムの開発

リチウムイオン二次電池電解質溶液や革新電池(Mg電池)電解質溶液など溶液試料(濡れた試料)を乾燥させずに大気非暴露で輸送・測定可能な軟X線XAFSシステムを開発した。

BL10



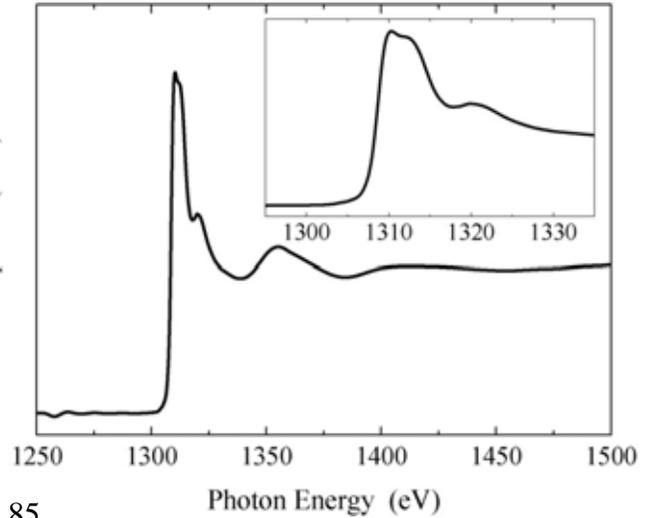
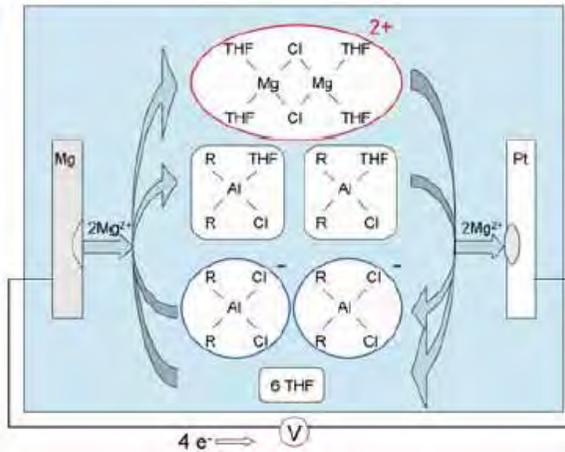
高真空測定室
(10^{-5} Pa 以下)

トランスファーベッセル
試料ホルダー(溶液セル)



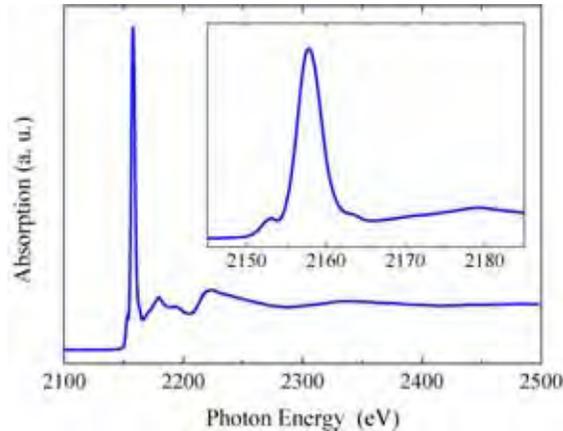
ヘリウムガス置換
大気圧測定室
(露点:-65 以下)

Mg K-edge XAFS 0.25M-Mg(AlCl₂EtBu)₂ / THF電解質溶液^{1,2}

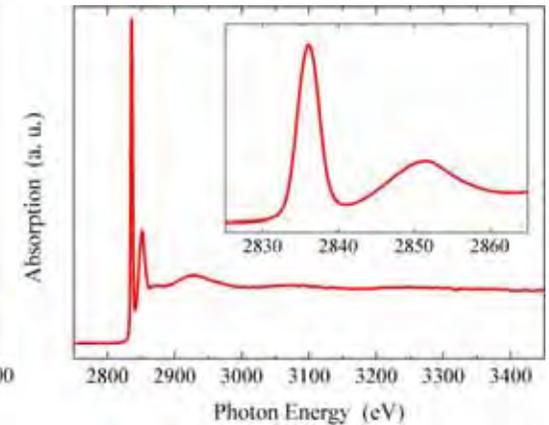


- (1) D. Aurbach *et. al.*, *Nature* **407** (2000) 724.
- (2) Y. Nakayama *et. al.*, *ECS Trans.* **11** (2008) 85.

P K-edge XAFS
1M-LiPF₆電解質溶液

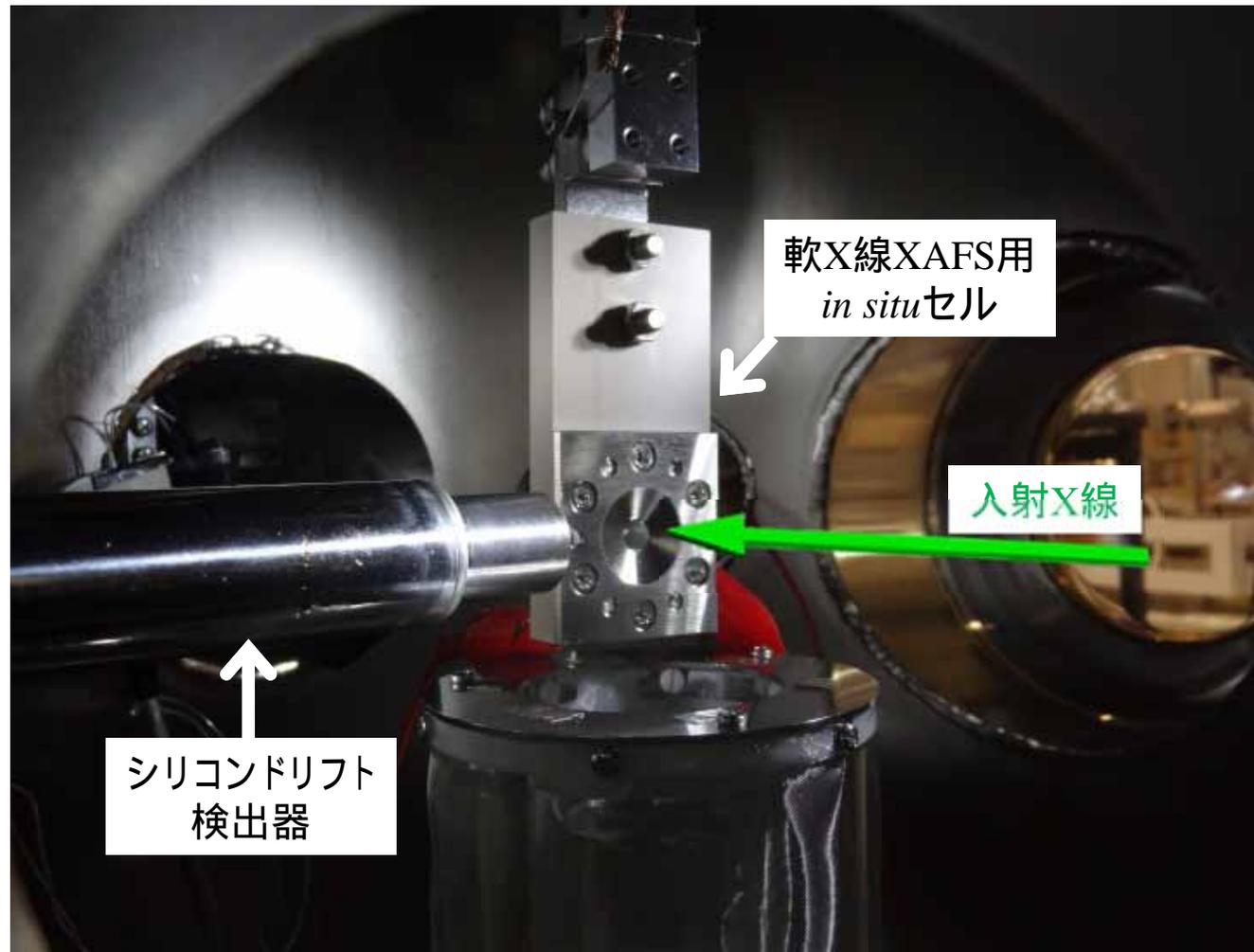


Cl K-edge XAFS
1M-LiClO₄電解質溶液





Operando 軟X線XAFS測定法の開発

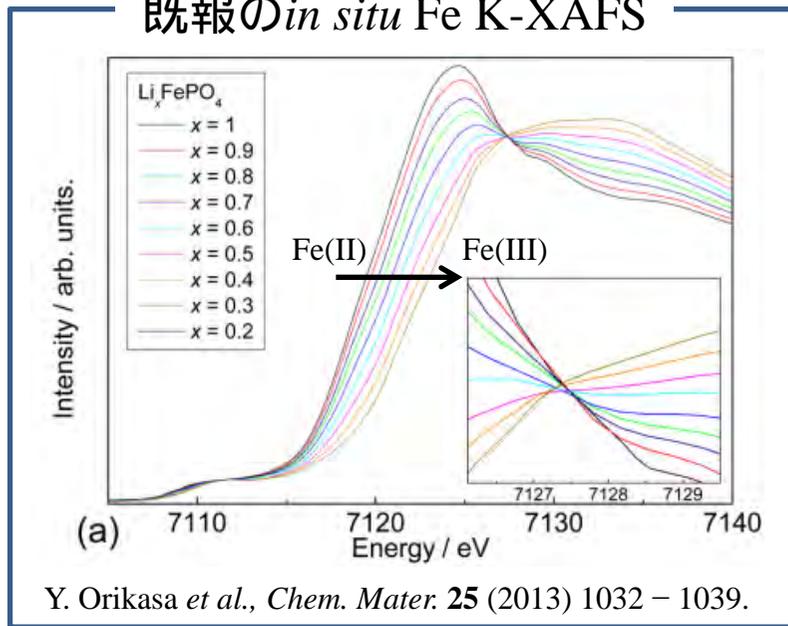


K. Nakanishi et al. Rev. Sci. Instrum. 85 (2014) 084103

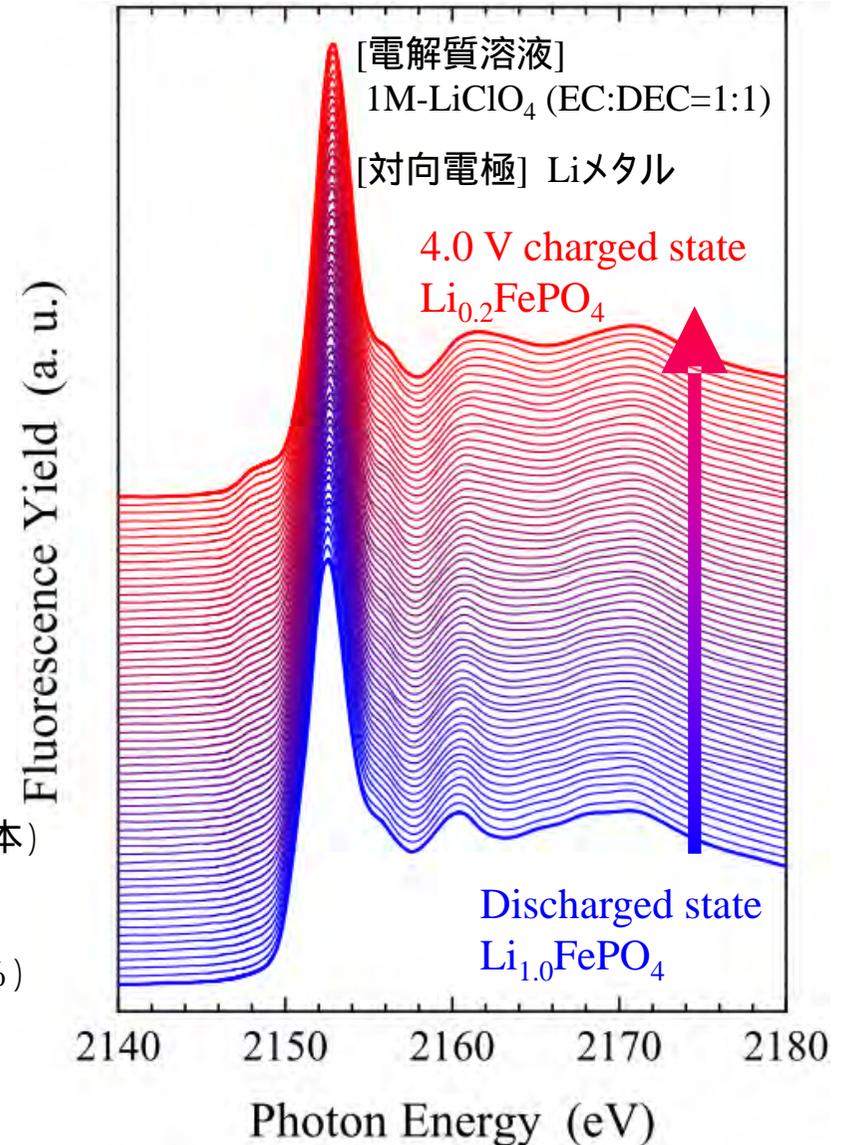


in situ P K吸収端XAFS : LiFePO_4 合剤電極

既報の*in situ* Fe K-XAFS

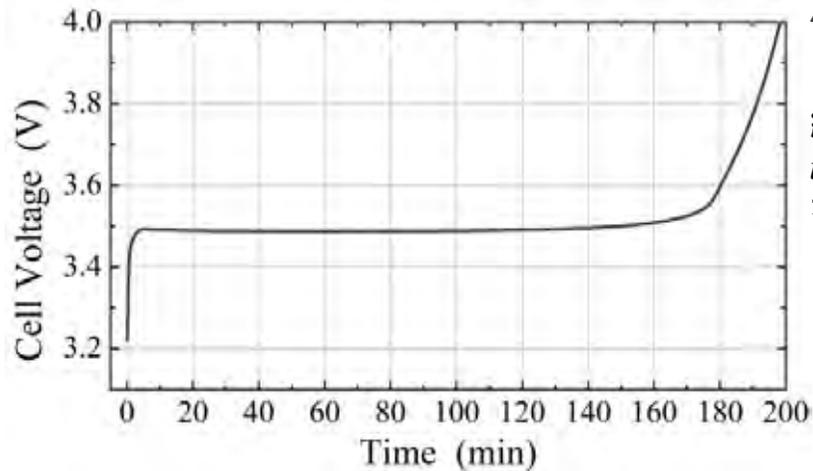


充電過程 P K吸収端XAFSスペクトル
(自己吸収効果は補正していない。)



同時測定

in situ 軟X線XAFS測定時の充電曲線

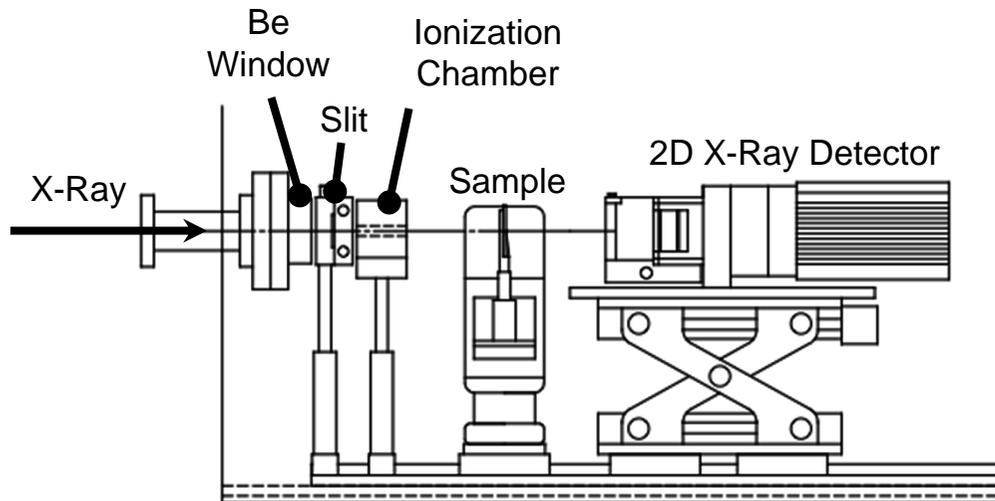


約3分の
in situ XAFS (61本)
を連続測定。
(XAFS測定中の
状態変化 < 1.3%)



Imaging XAFS 法の開発

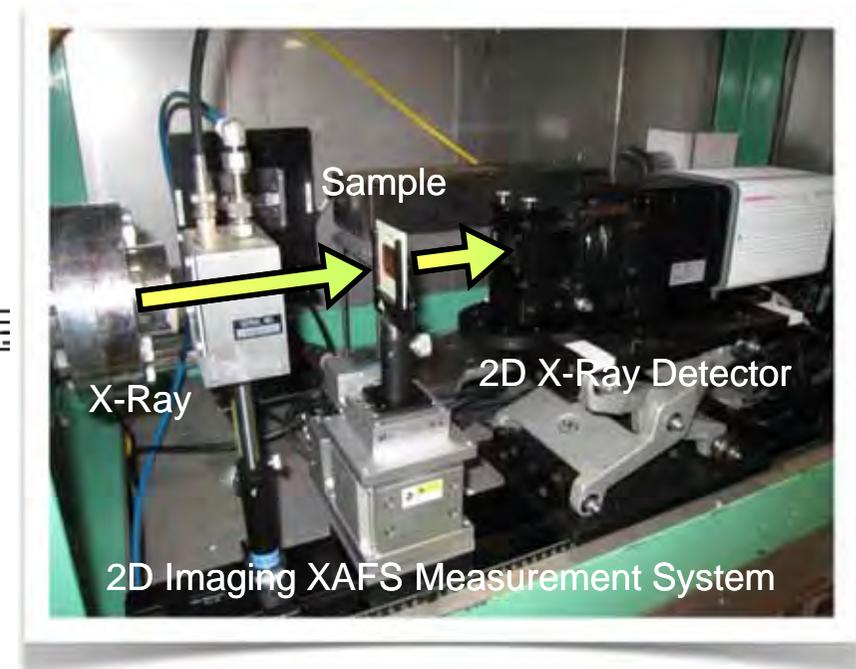
立命館大学
SR Center BL-4



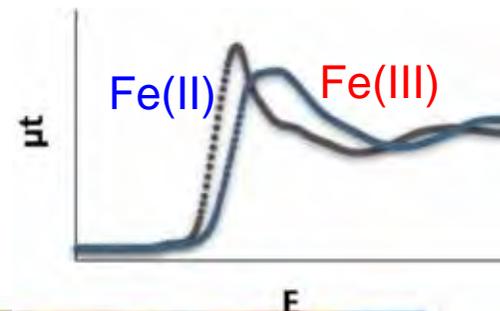
Frash2.8検出器(浜松ホトニクス)

撮像デバイス	CMOS
蛍光体	10 μ m厚 P43
画素数	1920 × 1440
蛍光体上での分解能	2.49 μ m × 2.49 μ m
撮像視野	4.8 mm × 3.6 mm

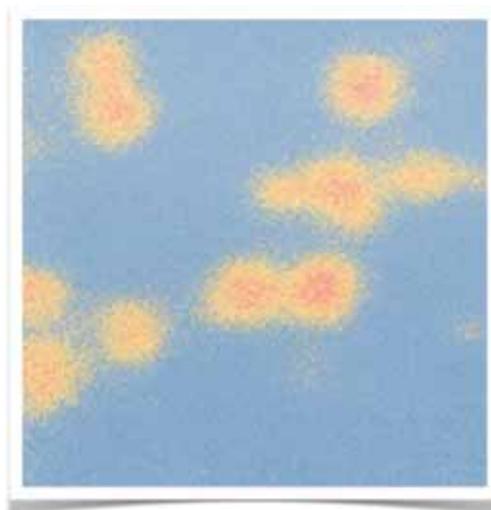
→ 10 mmH x 4 mmV



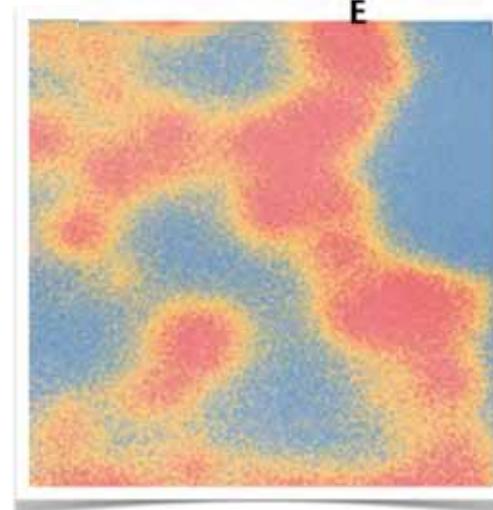
充電量を調整したLFP電極の ex situ測定 @ Rits-SR BL-4



充電前
 LiFePO_4



充電中
(Liが25%抜けた状態)



充電中
(Liが50%抜けた状態)



反応分布が存在することが判明

26、27年度掲載の論文 IF>5.0

Impact Factor

N.Yabuuchi, et al.	PNAS	in press	9.8
T.Okamoto et al.,	Chem. Materials	27 (2015) 1292	8.5
H.Byon et al.	Chem. Materials	27 (2015) 2234	8.5
M.Ohashi, et al.	Chem. Comm.	50(2014)9761	6.7
M. L. Thomas et al.	Chem. Comm.	in press	6.7
C.Yogi et al.,	J. Power Sources	248 (2014) 994	5.2
M.Katayama et al.,	J. Power Sources	269(2014) 994	5.2
H.Oishi et al.	J. Power Sources	276 (2015) 89	5.2
S.Orikasa, et al.	Scientific Reports	4(2014) 5622	5.1
B-M. Nadege et al.	Scientific Reports	4 (2014) 7127	5.1



軟X線 X A F S 応用例 (1)

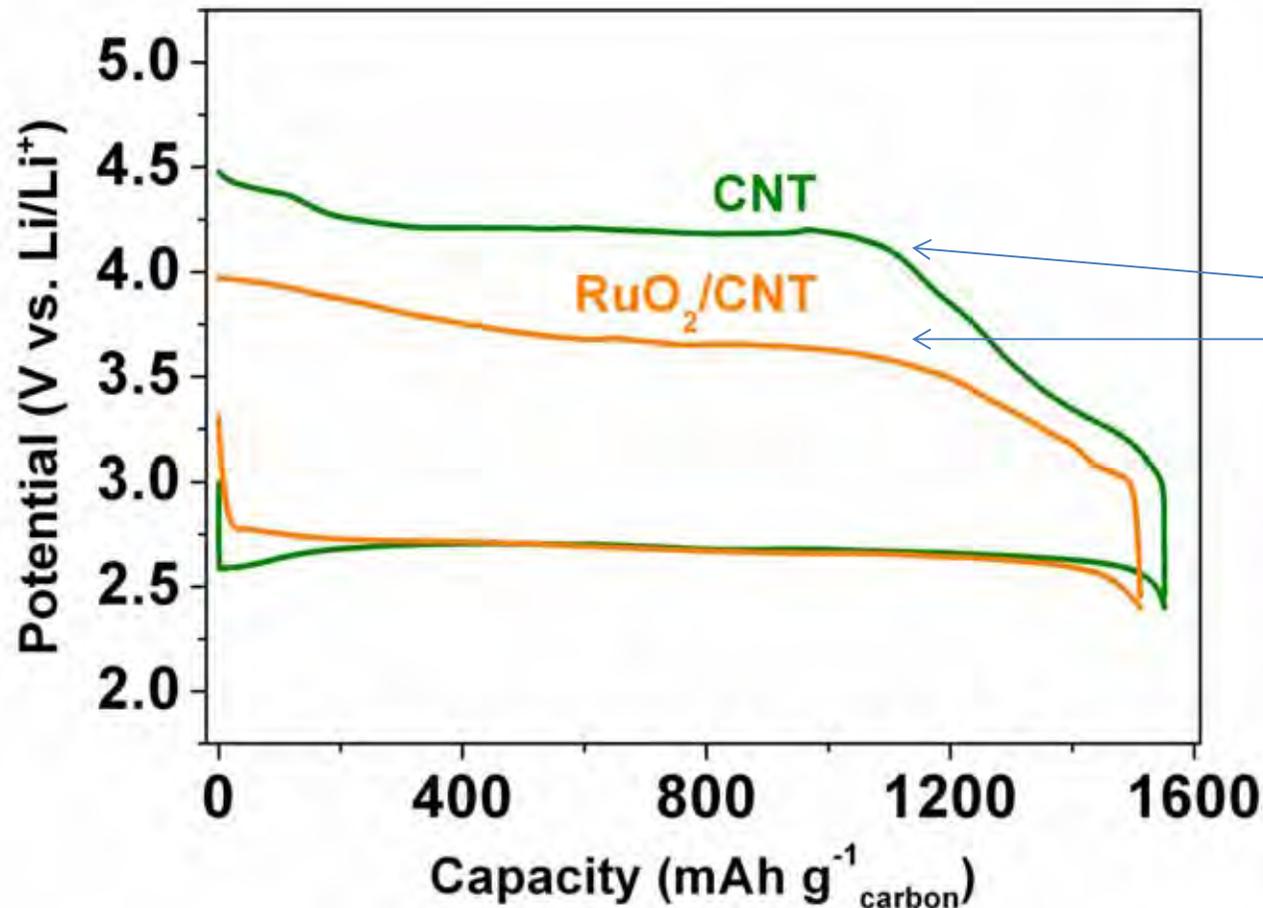
Characterization of discharge and recharge products
in Li-O Battery using XANES spectroscopy

by E.Yilmaz, C.Yogi, K.Yamanaka, T.Ohta, H R. Byon

Nano Letters 13 (2013) 4679



Li-O₂電池の充放電曲線



比容量

CNT 1550 mAh/g
RuO₂/CNT 1500 mAh/g

再充電電位

CNT 4.0 V
RuO₂/CNT 3.6 V

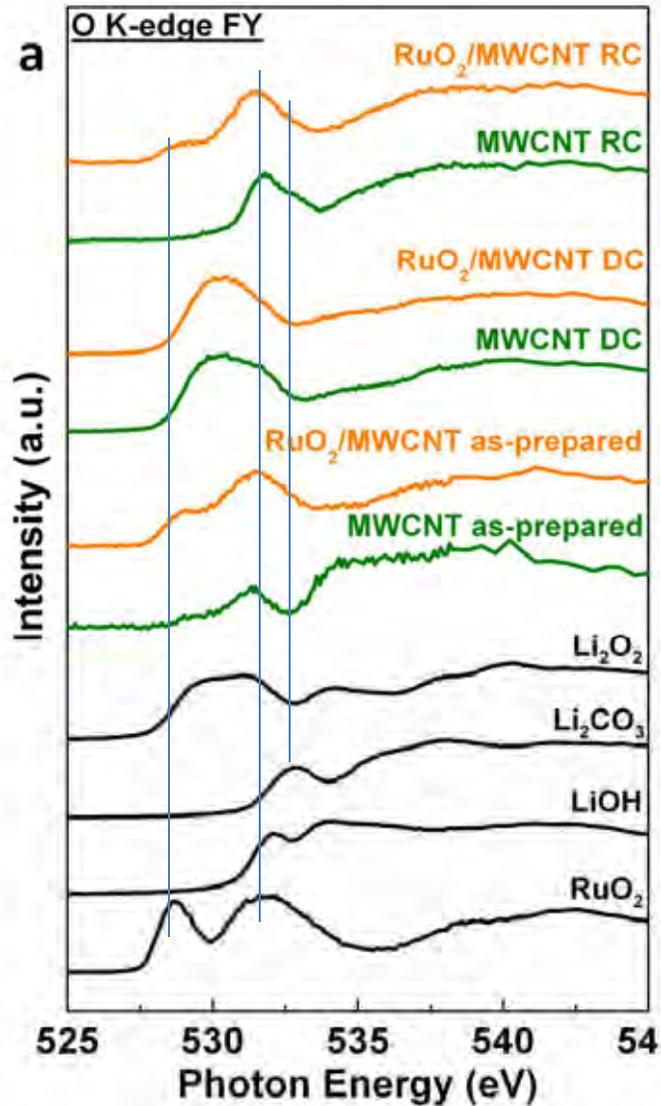
電気的効率

CNT 55 %
RuO₂/CNT 70 %

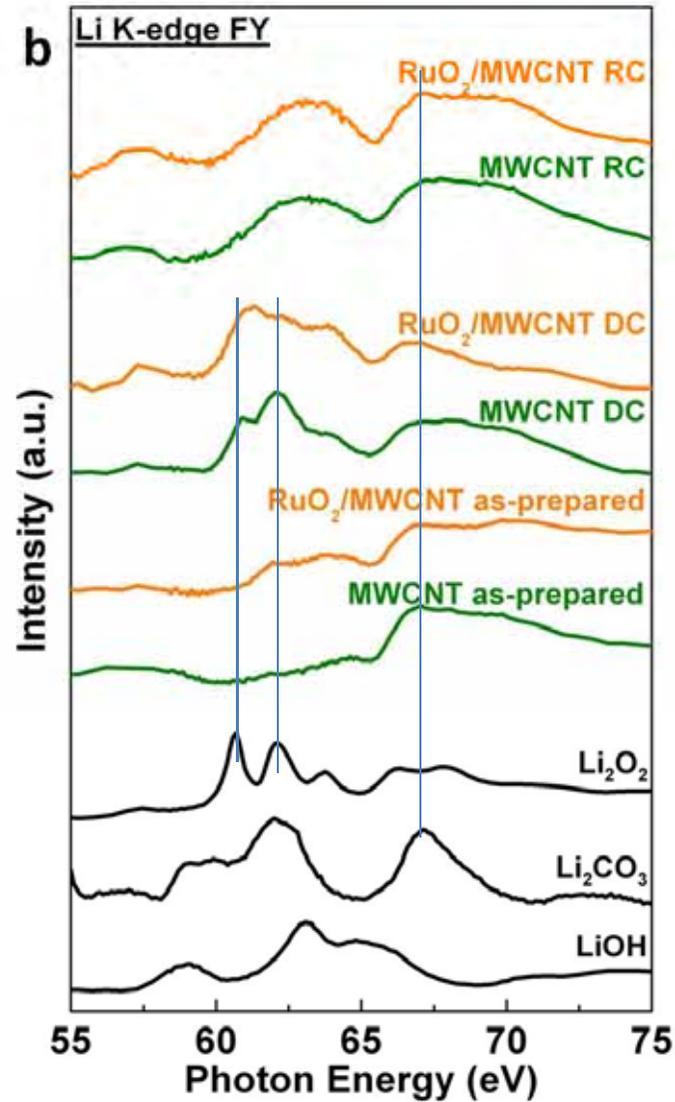
RuO₂の分散は再充電過程での過電圧を抑制する効果が顕著

蛍光収量法によるO, Li K-XANES

O K-XANES



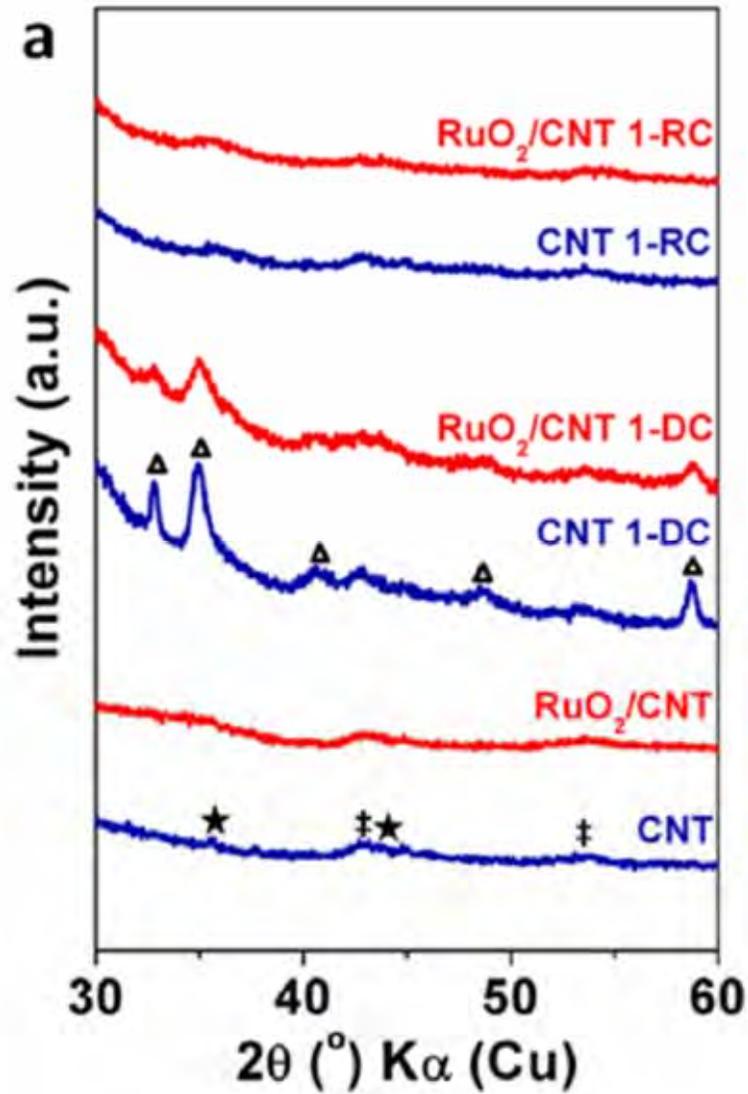
Li K-XANES



1st rechargeで
Li₂O₂は消失
炭酸リチウムや
水酸化リチウム
が存在

1st dischargeで
Li₂O₂が現れる。
RuO₂/CNTでは
他のLi化合物も
混在

XRD パターン

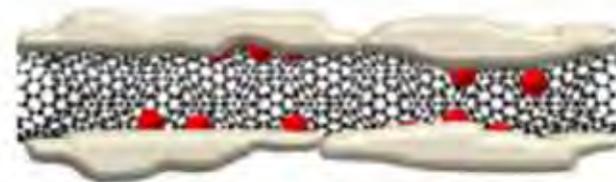


Δ Li₂O₂

Carbon Nanotube
Cathode



RuO₂ + Carbon Nanotube
Cathode



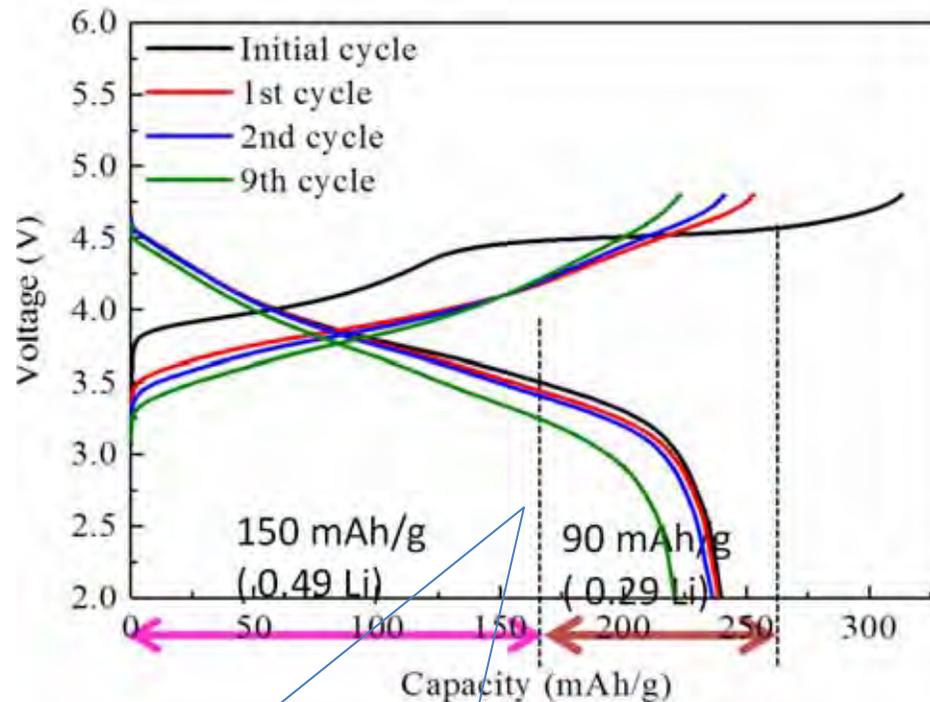
放電時、RuO₂添加によってLi₂O₂の結晶化を抑えることが重要



軟X線 X A F S 応用例 (2)

(2) “Direct Observation of reversible charge compensation by oxygen ion in Li-rich manganese layered oxide positive electrode material” M.Oishi, C.Yogi, I.Watanabe, T.Ohta, Y.Orikasa, Y.Uchimoto, and Z.Ogumi, *J. Power Sources* 276 (2015) 89

リチウム過剰系固溶体層状化合物 $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$



カチオン Ni^{2+} Ni^{4+} Co^{3+} Co^{4+} による電荷補償は150 mAh/g.

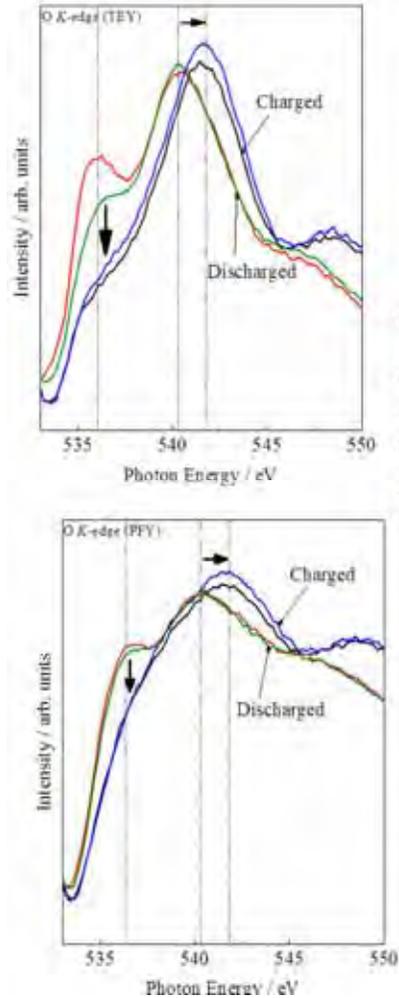
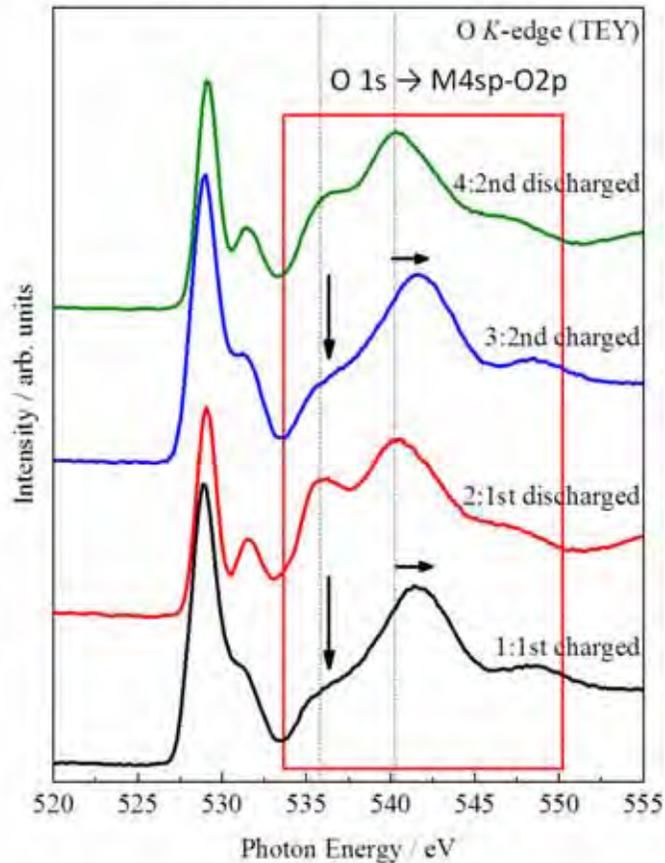
カチオンによる電荷補償のみでは説明できない容量がある。
どのような反応メカニズムで可逆的な高容量を実現しているのか？

目的

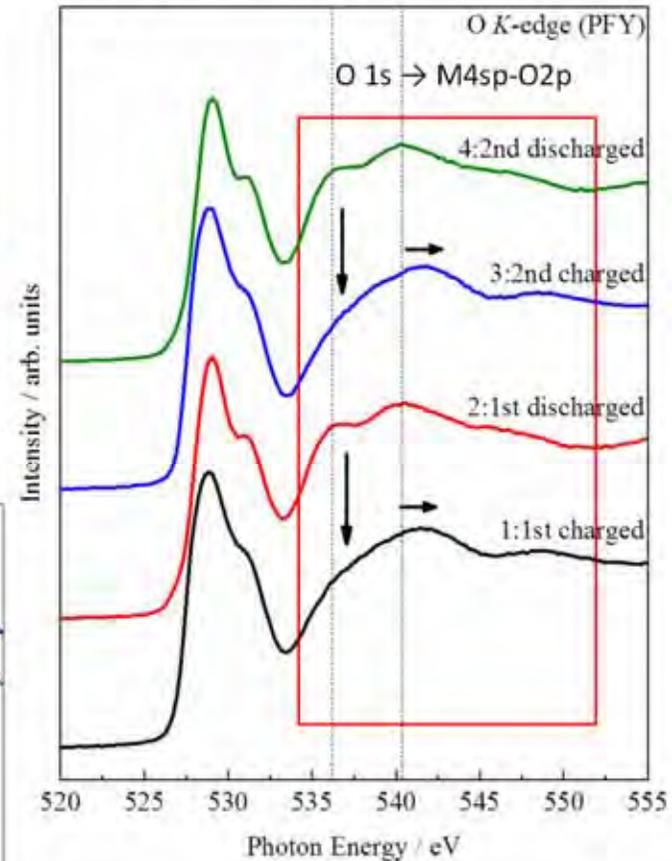
リチウム過剰系正極材料の可逆過程における
電子構造についての考察を行う

O K-XAFS

試料電流法(表面 ~ 20nm)

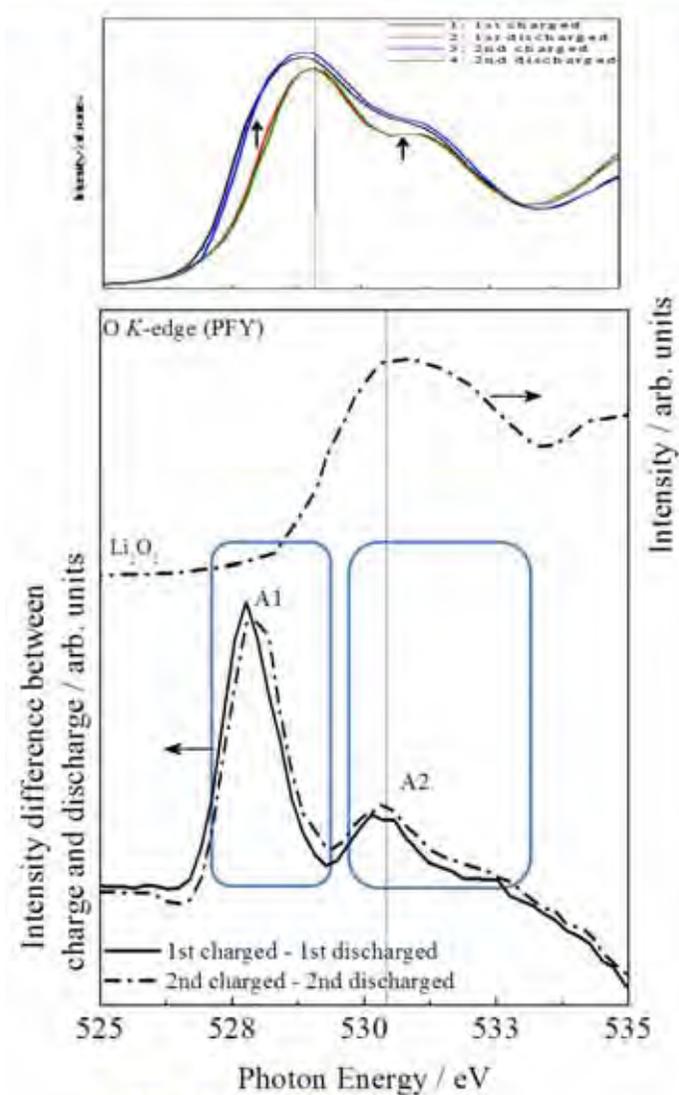
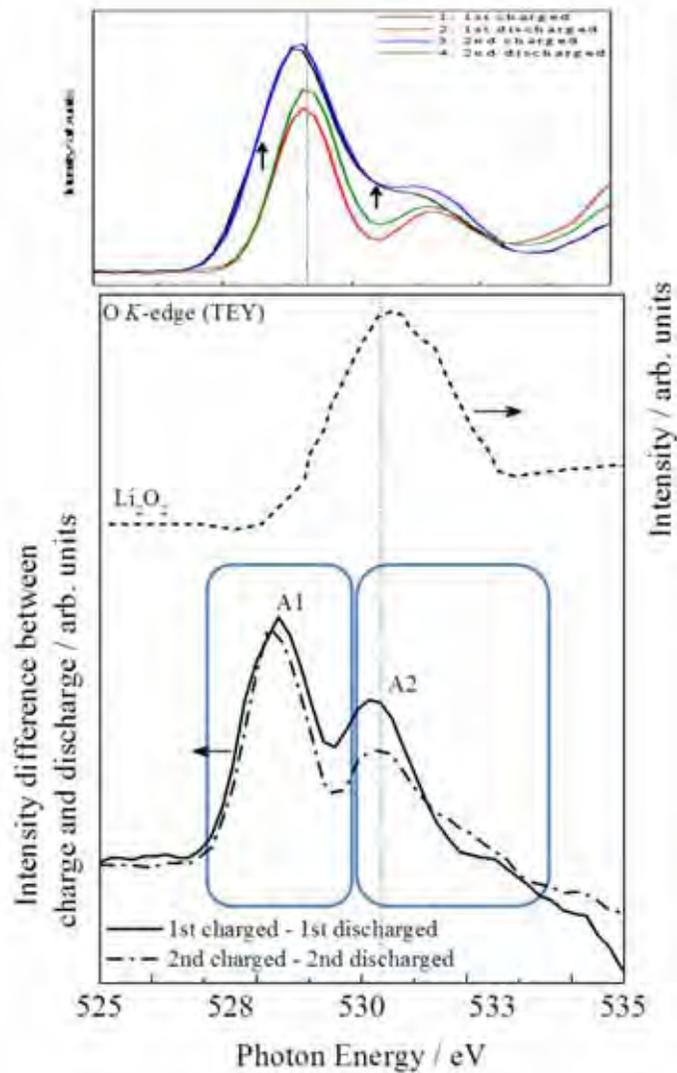


蛍光収量法(バルク ~ 500nm)



- ・ doublet bandは酸素8面体構造を反映 充電時のdoubletの消失 → 8面体構造の歪み
- ・ 充電時に高Photon energy側にシフト → d(M-O)の減少 ($M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+}$ イオン半径減少)

O K-XAFS pre-edge スペクトル



充電時と放電時のO K-edgeの差分スペクトル

A1: フェルミ準位レベルでのホール生成

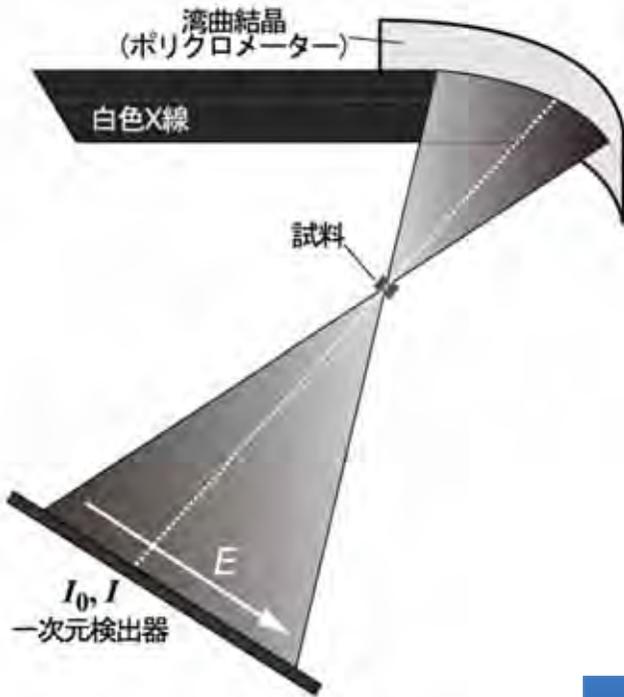
A2: 高酸化状態の酸素イオンの生成 . (peroxide ion 状態を示唆)



今後の展開

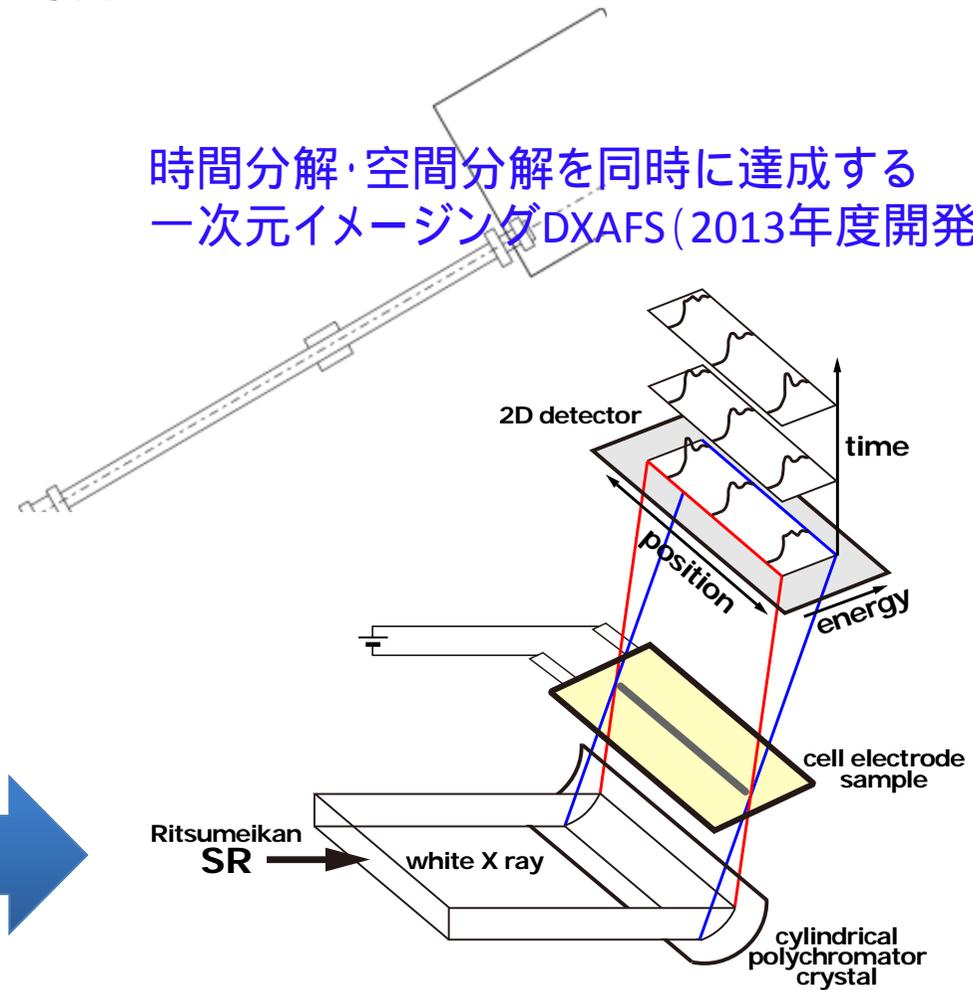
一次元イメージングXAFS開発 (DXAFSビームラインの建設)

SRセンター初の波長分散型XAFS専用ビームライン



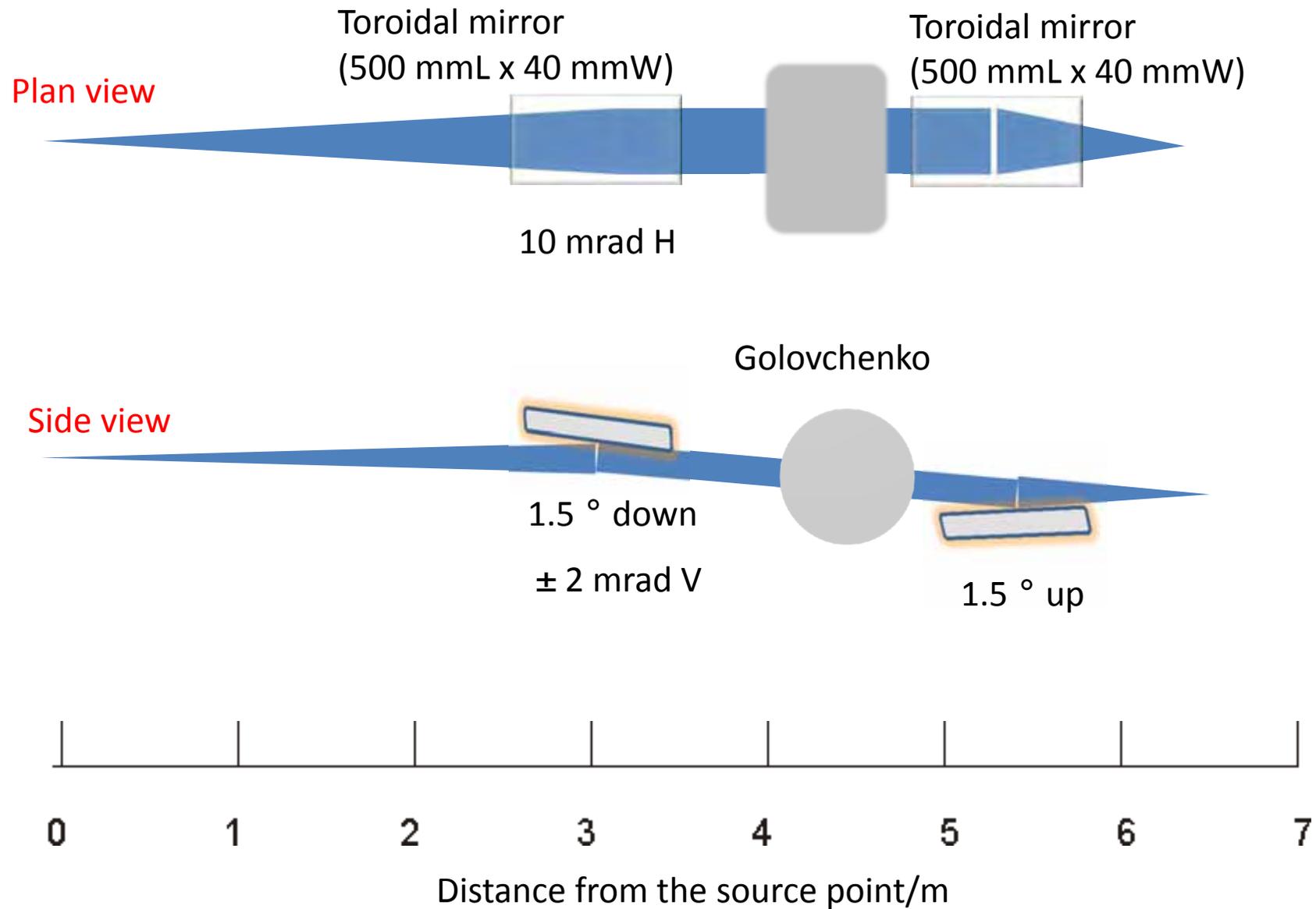
通常のDXAFS

時間分解・空間分解を同時に達成する
一次元イメージングDXAFS (2013年度開発)

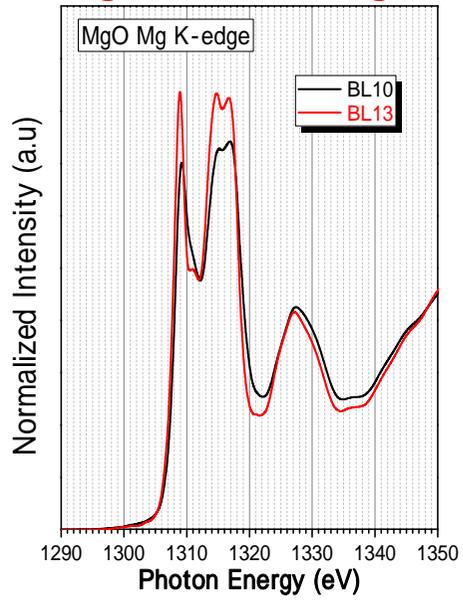




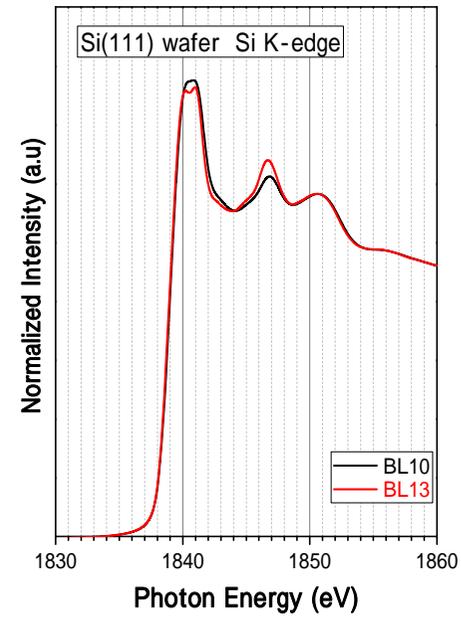
BL-13 Optical design



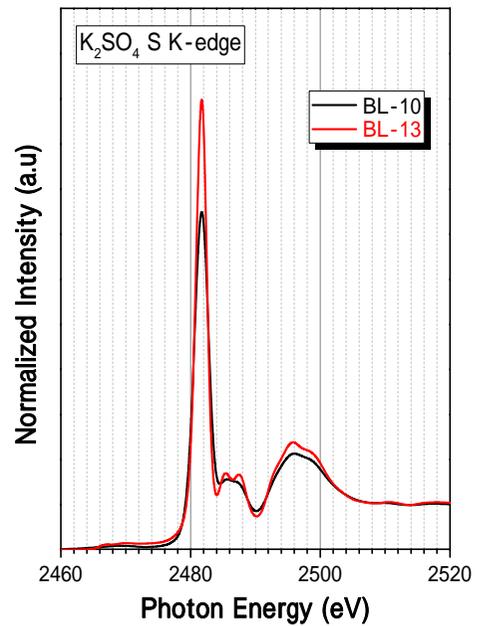
Mg K-XAFS of MgO



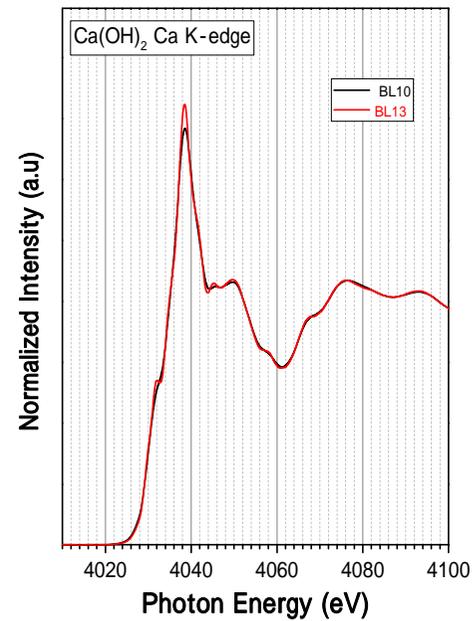
Si K-XAFS of c-Si



S K-XAFS of K₂SO₄



Ca K-XAFS of Ca(OH)₂





今後の課題

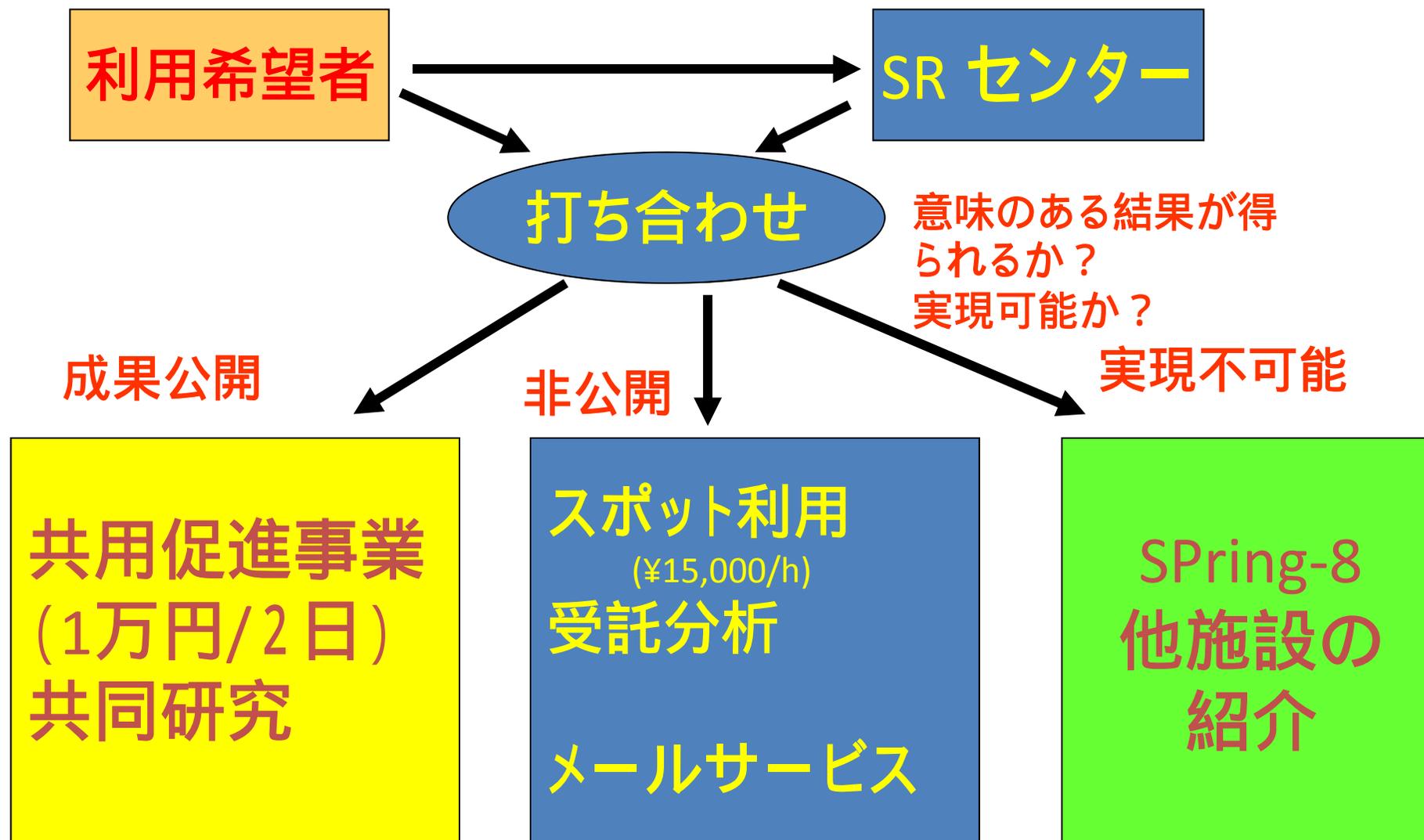
硬X線XAFS

- ・大面積イメージングXAFSの開発
- ・垂直分散XAFSの開発 → 時間分解、空間分解XAFSへの展開

軟X線XAFS

- ・立命館大学SRセンターで*ex situ* XAFS測定技術は開発できた。
- ・電極(活物質、導電助剤、結着剤)、セパレータ、SEI、電解質溶液、添加剤など蓄電池に含有する『軽元素』を測定対象にした産業利用展開。
(Li、C、O、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl・・・)
- ・*in situ* XAFS測定技術の開発
軟X線二結晶分光ビームラインではある程度見通しが立った。
軟X線回折格子分光ビームラインでの挑戦
固体電界質での実験中、4ケタ差動排気システムの構築
→液体電界質電池の*in situ* XAFS
- ・XAFSとXPSの併用
ラボESCA、HAXPES(SP8)との併用

SRセンターの利用



Easy access and quick start