



2018年10月1日  
第1回シンクロトロン光産業利用セミナー

# オペランド軟X線XAFSによる 二次電池の反応解析

中西 康次

立命館大学 SRセンター

## 1. 背景

- 二次電池（リチウムイオン二次電池）開発の方向性
- 二次電池のXAFS解析で何が分かるか？
- *in situ / operando*は必要か？

## 2. *operando*軟X線XAFSへの応用

- $\text{LiFePO}_4$  正極
- a-Si 薄膜負極
- $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  正極

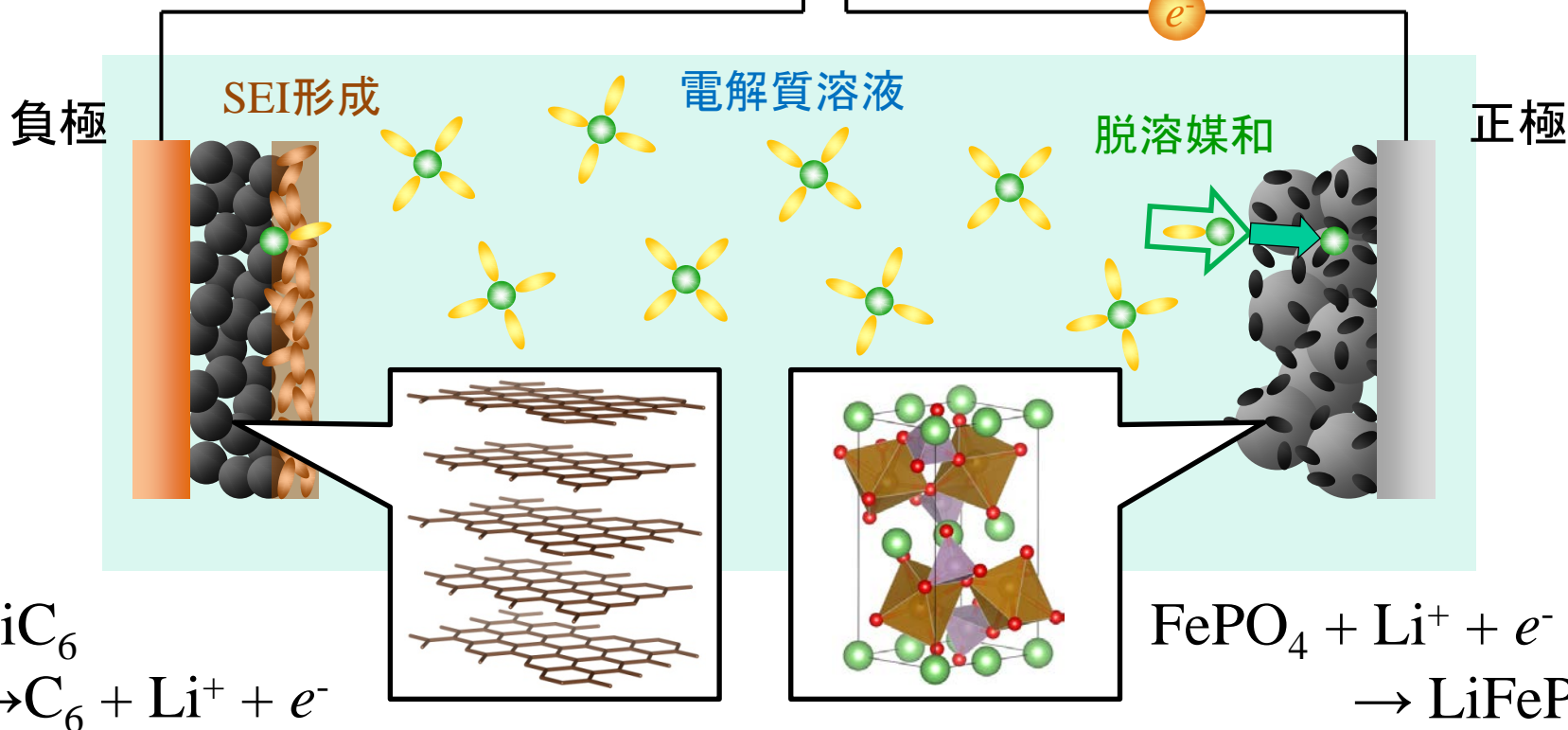
## 3. *operando*軟X線XAFSの課題

- X線照射ダメージ：FEC添加剤

<http://ev.nissan.co.jp/LEAF/>



放電時



種々の材料の組み合わせであり、様々な電気化学反応が複合的に生じるLIB内の充放電反応メカニズムは未解明な点が多い。

低炭素社会の構築、環境保全、エネルギーセキュリティの観点から、今現在も蓄電池の需要は拡大。

民生用蓄電池は諸外国が有利。車載用や定置用など、**高性能・大型蓄電池**が日本における蓄電池開発の活路。



**可及的速やかに  
高性能な蓄電池開発が必要。**

- ①蓄電池内反応現象を正確に理解し、
- ②あらゆる電気化学反応を制御することが必要。

<http://toyota.jp/priusalpha/>





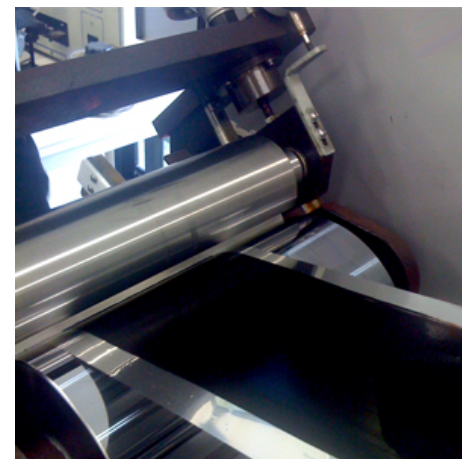
# 蓄電池 (LIB) の XAFS 解析で何が分かるか？



充電時の正極反応



<http://www.eagercorp.biz/>

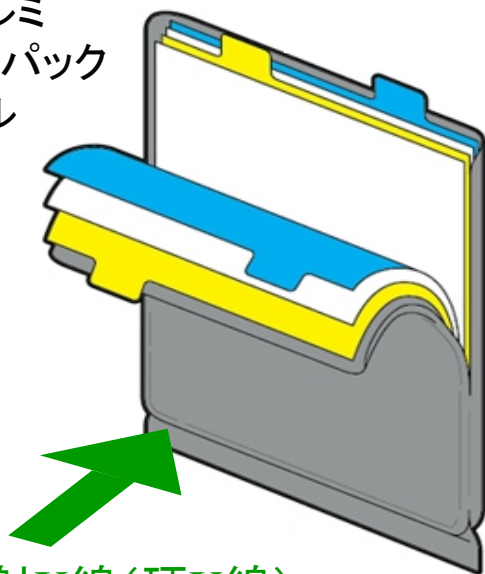


アルミ  
ラミパック  
セル

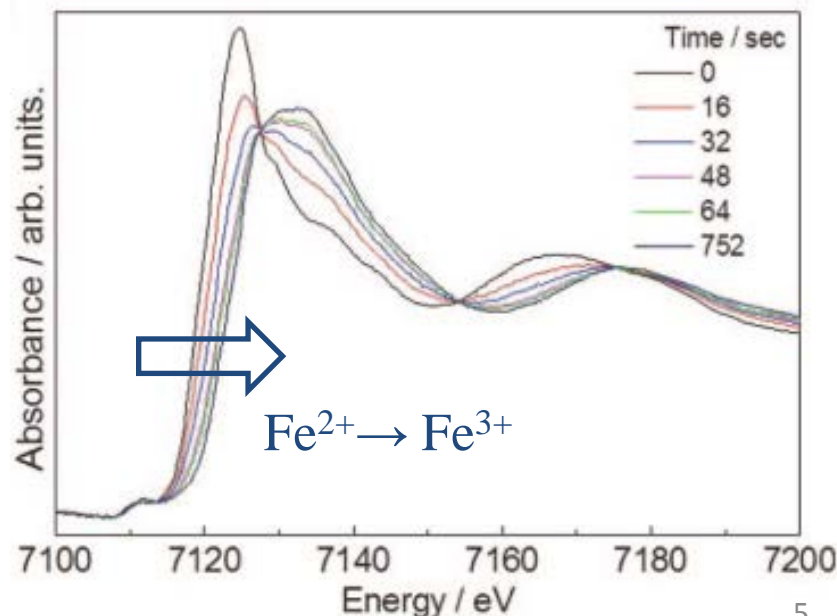
透過X線



入射X線(硬X線)



充電中LiFePO<sub>4</sub>電極のFe K端XAFSスペクトル



基礎的な電気化学反応である  
電極活物質中『遷移金属』の  
酸化／還元反応解析。

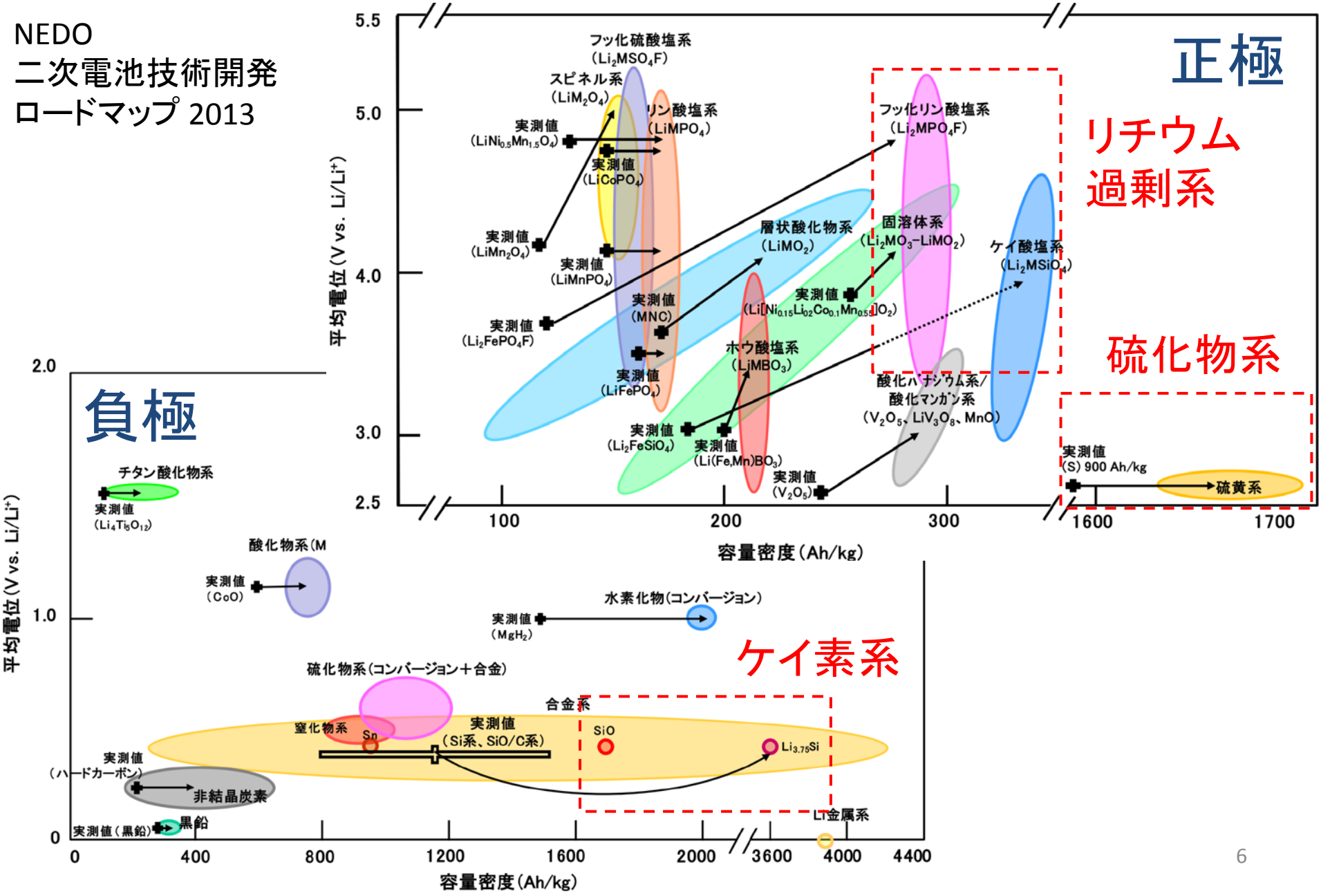
→ *in situ/operando*測定はすでに一般的



# 次世代LIB開発



NEDO  
二次電池技術開発  
ロードマップ 2013



『軟X線XAFS』・・・ 低透過能、高真空中測定、ビームライン少。

蓄電池の軟X線XAFS ⇒ 解体電極を真空中で測定

*ex situ*



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

解体／破壊



材料解析

*in situ*



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

充放電停止



平衡状態解析

*operando*



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

充放電動作中

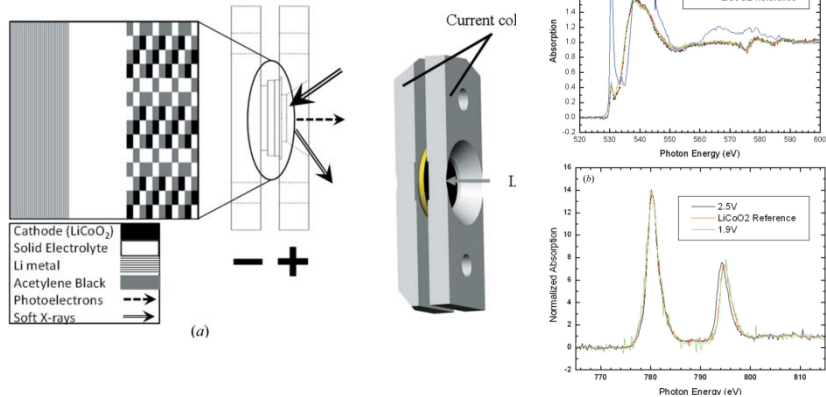


非平衡状態解析

蓄電池はデバイス。実際に使用している環境(に近い状態)で観たい。

## in situ O K端XAS (全固体)

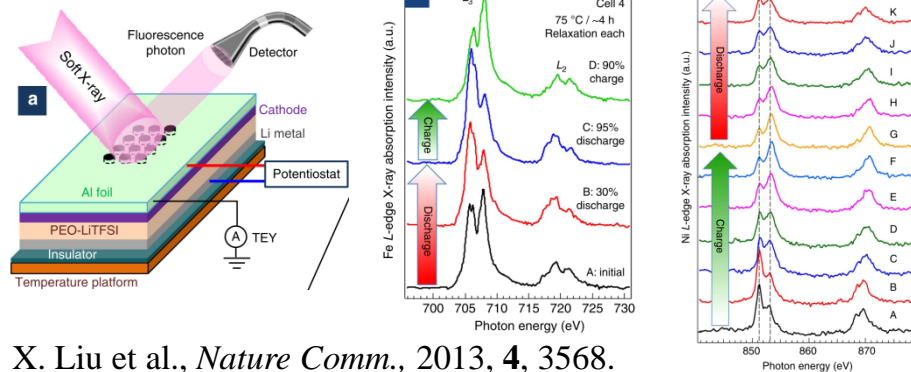
LiCoO<sub>2</sub>電極



C. F. Petersburg et al., *J. Synchrotron Rad.* 2009, **16**, 610.

## in situ TM L端XAS (ポリマー電解質)

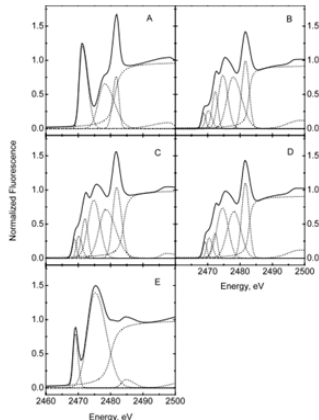
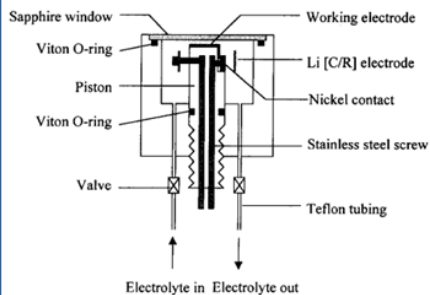
ポリマー電解質を用いた軟X線XASセル  
NCM正極(Ni-L)、LiFePO<sub>4</sub>(Fe-L)



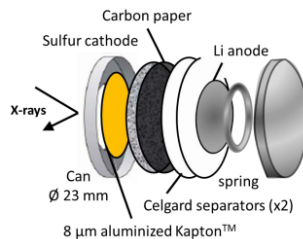
X. Liu et al., *Nature Comm.*, 2013, **4**, 3568.

## in situ S K吸収端XAS (液系電解質)

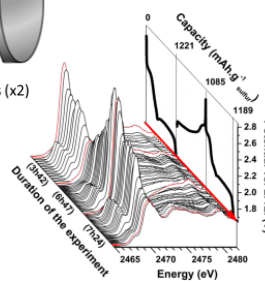
FeS<sub>2</sub>正極



D. A. Totir et al., *Electrochem. Acta*, 2002, **47**, 3195.



硫黄正極



M. Cuisinier et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, **4**, 3227.

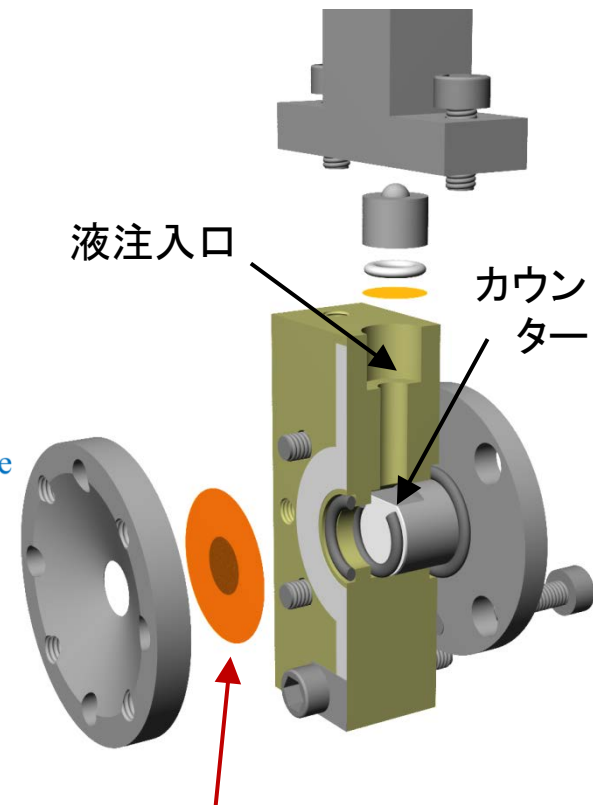
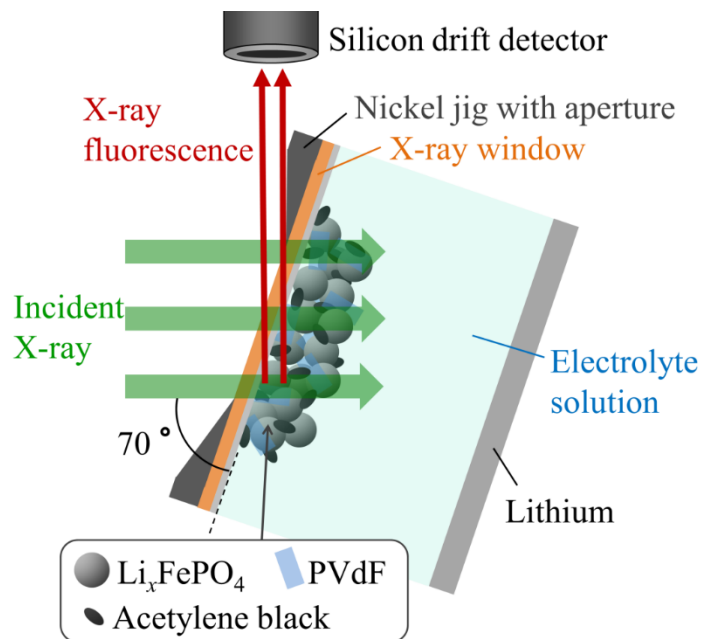
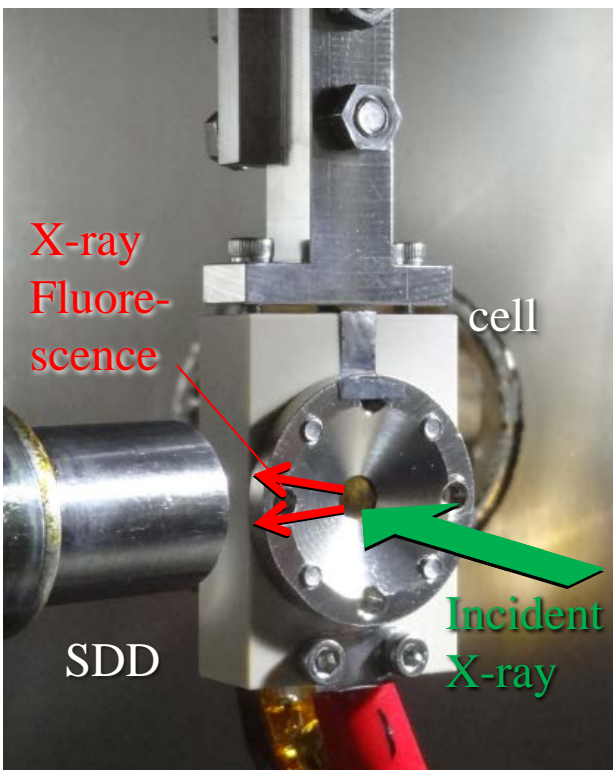
硫化物電極で  
数グループが実施。

→ まだまだ一般的  
とは言えない。



in situ技術の開発・普及が課題。





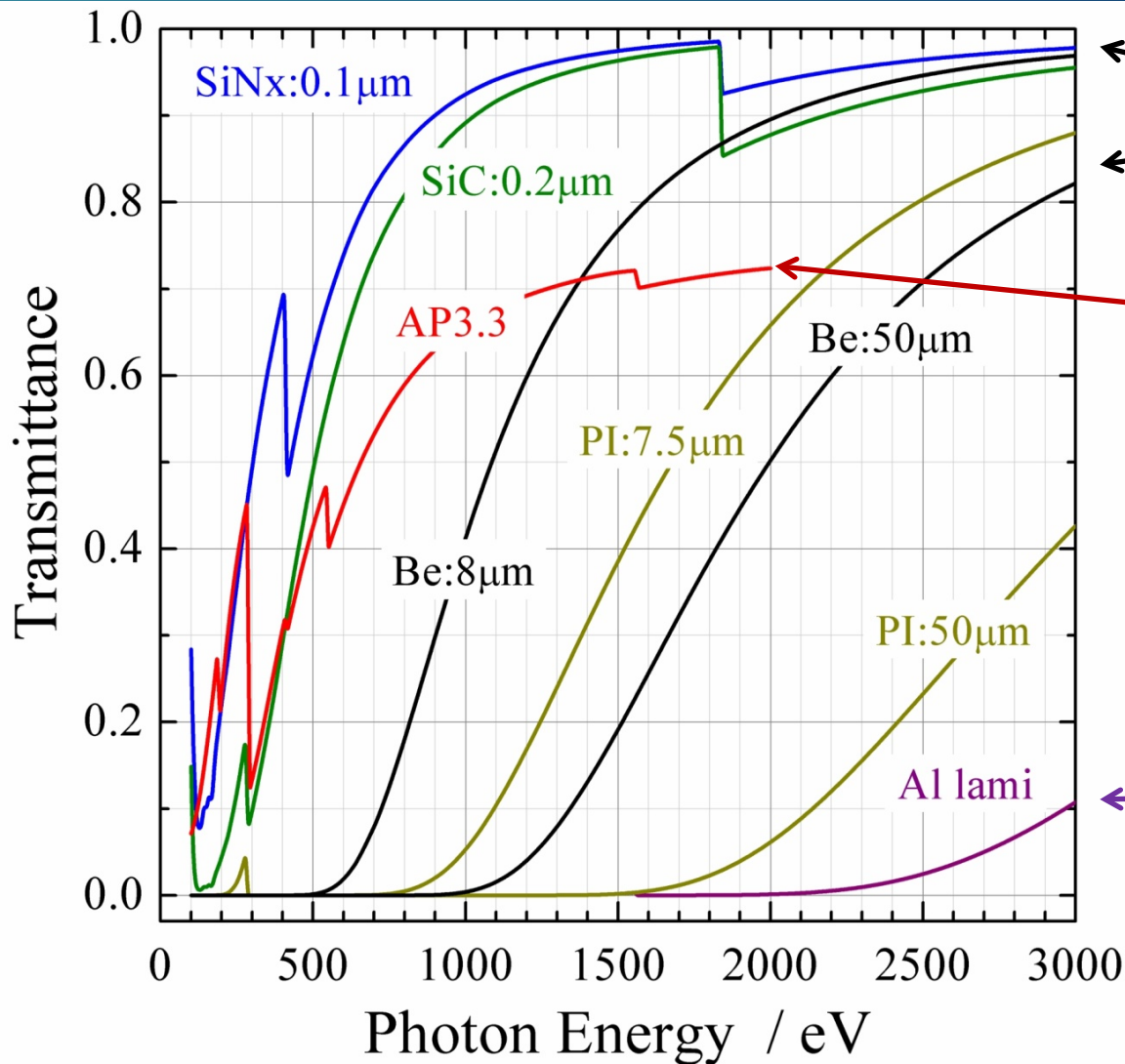
- ・ 一般の**合剤電極**が利用可能。
- ・ (他のセルに比べ)高S/N比測定可。
- ・ 大気圧中、高真空中に設置可。

ただし、

- ・ 蛍光収量検出。 ⇒ 自己吸収効果によるスペクトルの歪み。



# セルに使用可能な窓材の選定



Beはコストパフォーマンスも  
身体にも悪い。

AP3.3は検出器窓材用途で、  
サポートメッシュが必要。  
(窓材として試用は困難)

ポリエチレン: 30 μm  
ポリプロピレン: 30 μm  
アルミニウム: 7 μm  
⇒市販品よりもかなり薄い  
ものでシミュレート。

[http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)

1700 eV以下 ⇒ 窒化シリコン(SiNx)、炭化シリコンメンブレン(SiC)

1700 eV以上 ⇒ ポリイミドフィルム(PI)

という印象。



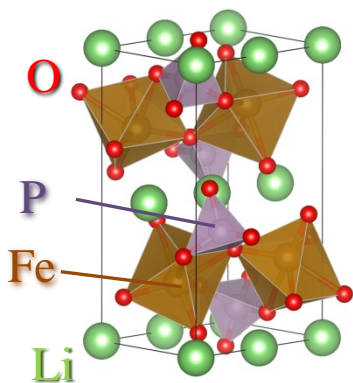
---

*operando*軟X線XAFSの適用例1

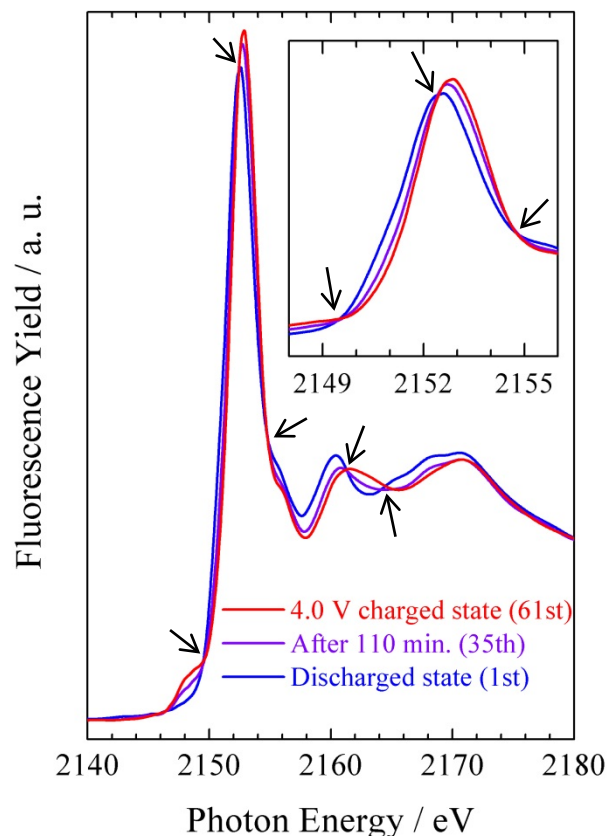
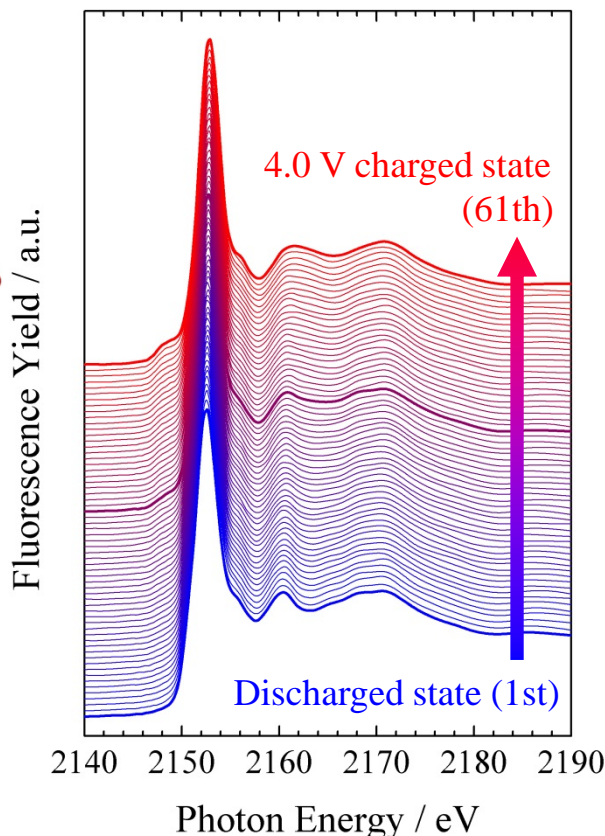
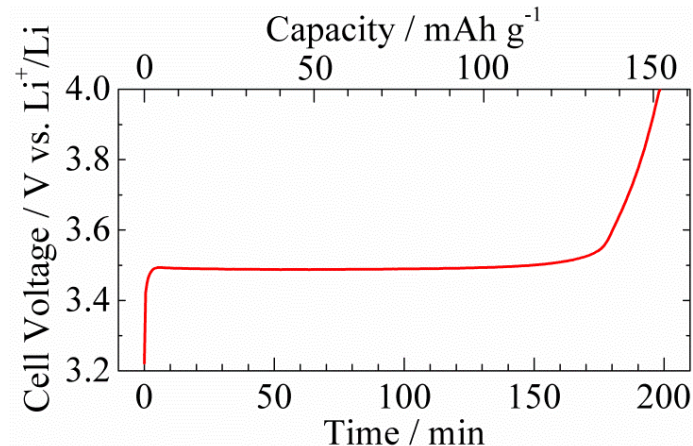
LiFePO<sub>4</sub>正極中の「P」

[LiFePO<sub>4</sub>]

- ・低容量 & 低電圧
- ・高サイクル
- ・安価
- ・安全



## 充電過程のP K吸収端XAFSスペクトル



- ・LiFePO<sub>4</sub> ↔ FePO<sub>4</sub>でリンは酸素四面体配位(リン酸)形状を保つ。
- ・電荷補償には直接寄与しない。
- ・等吸収点: 二相共存反応(Li-rich Li<sub>1-α</sub>FePO<sub>4</sub> & Li-poor Li<sub>β</sub>FePO<sub>4</sub>)。
- ・プリエッジピーク(@2148 eV)の出現: Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>に起因。

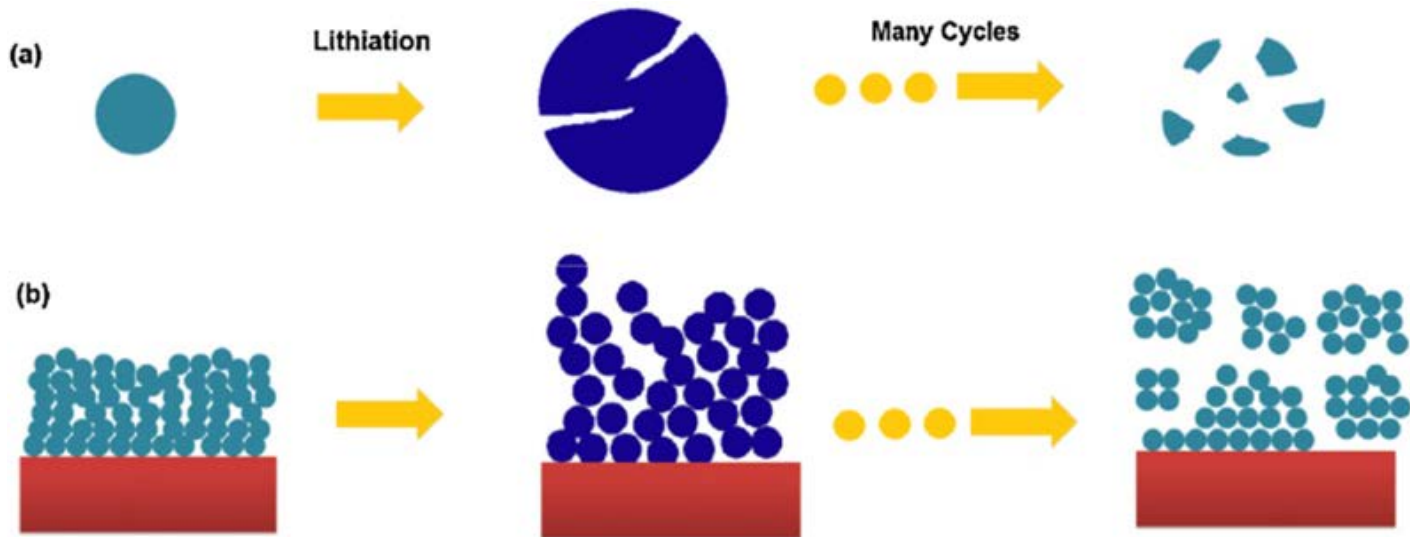


# *operando*軟X線XAFSの適用例2

## a-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  | $\text{LiC}_6$              | 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。

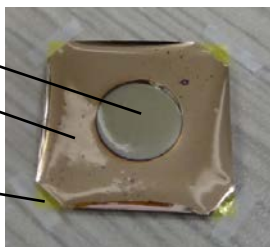
//

活物質のひび割れ、粉碎(微粉化)。

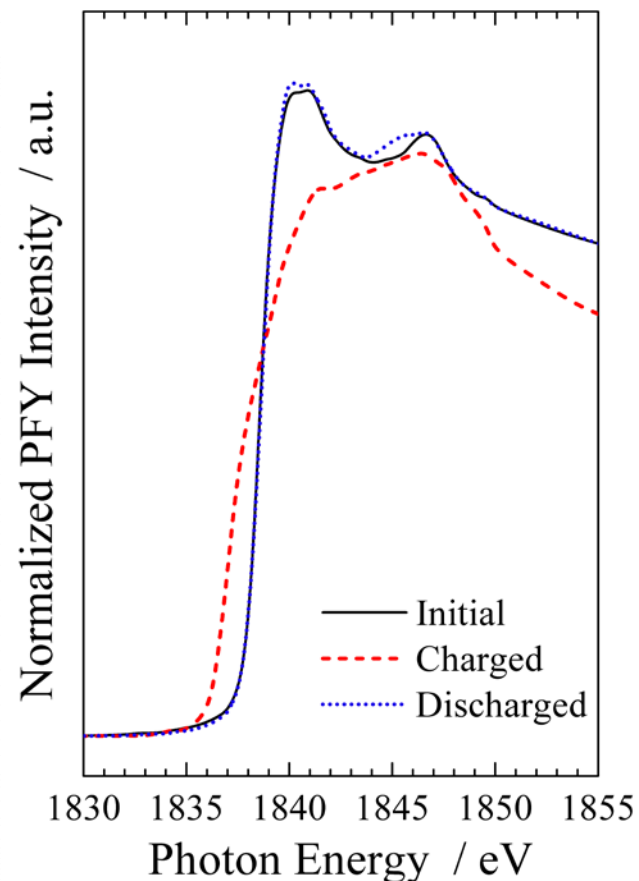
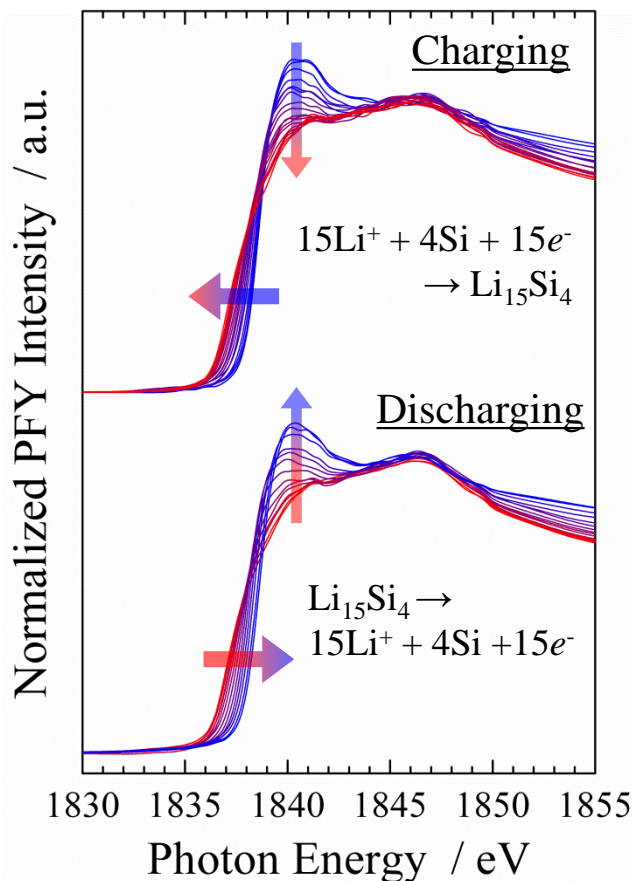
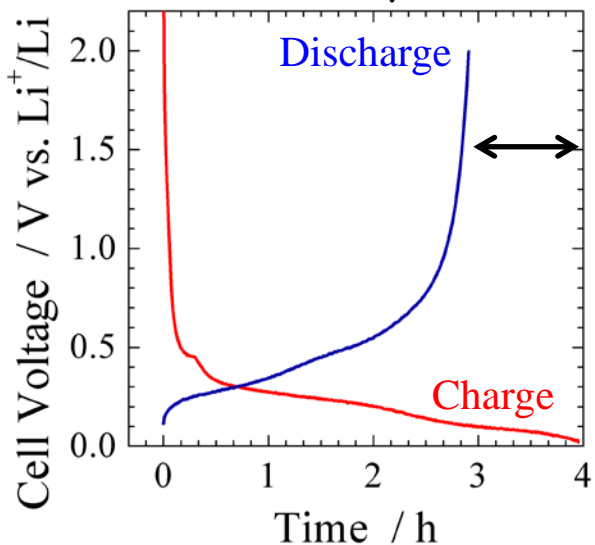
➡ 物理的な劣化要因は明らかだが、化学的劣化要因は？

## 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



- ・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サイド生成。



## *operando*軟X線XAFSの適用例3

LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正極の「O、Ni、Co、Mn」





# LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 合剤正極のXAFS



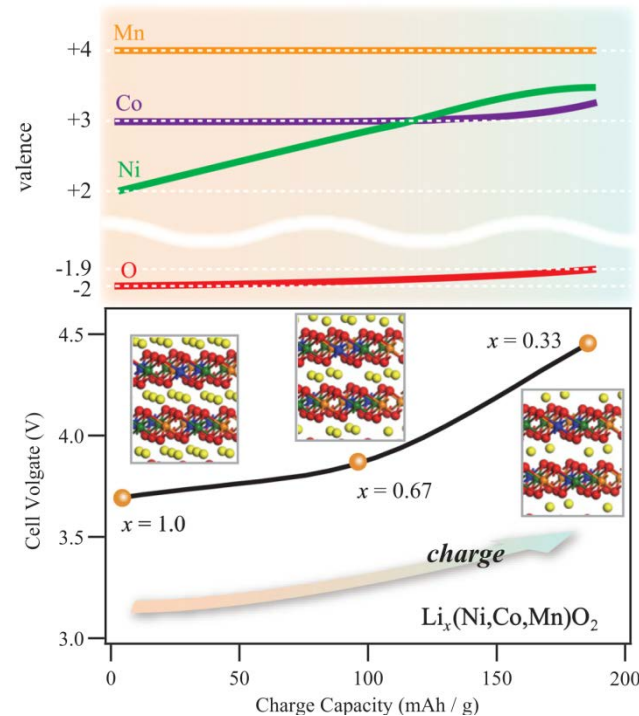
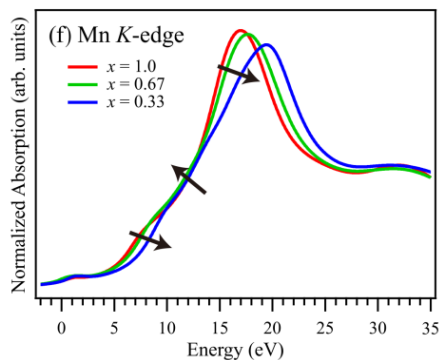
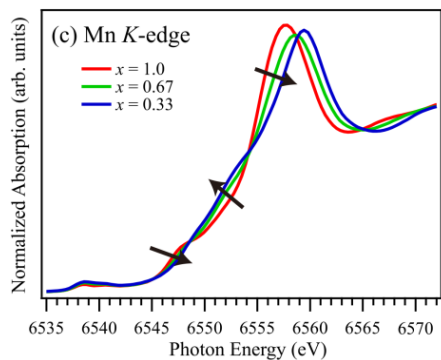
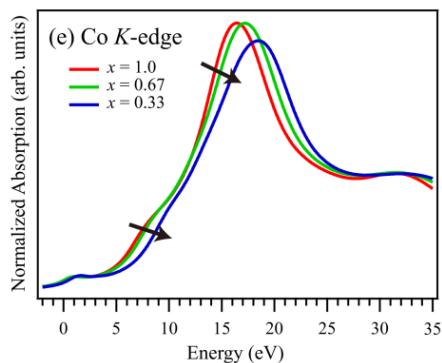
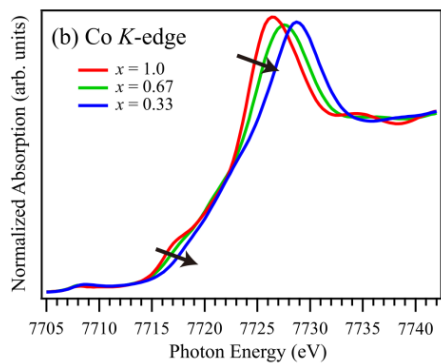
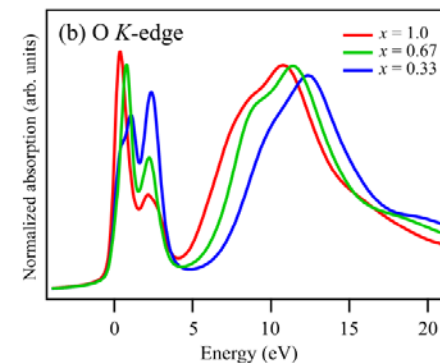
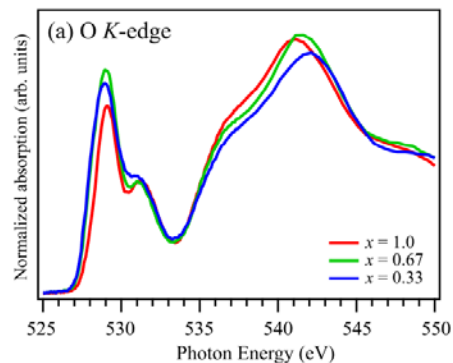
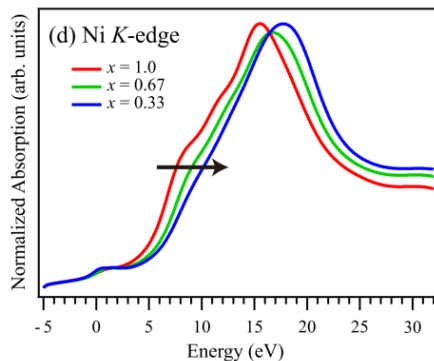
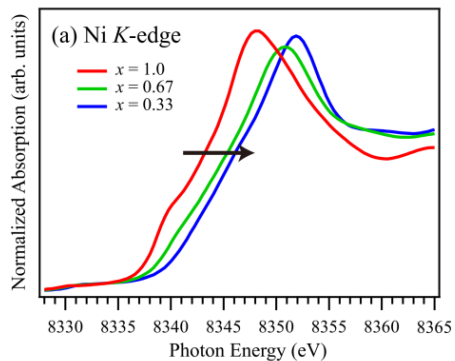
K. Kubobuchi, T. Mizoguchi et al., *J. Appl. Phys.* 2016, **120**, 142125.

[Experiment]

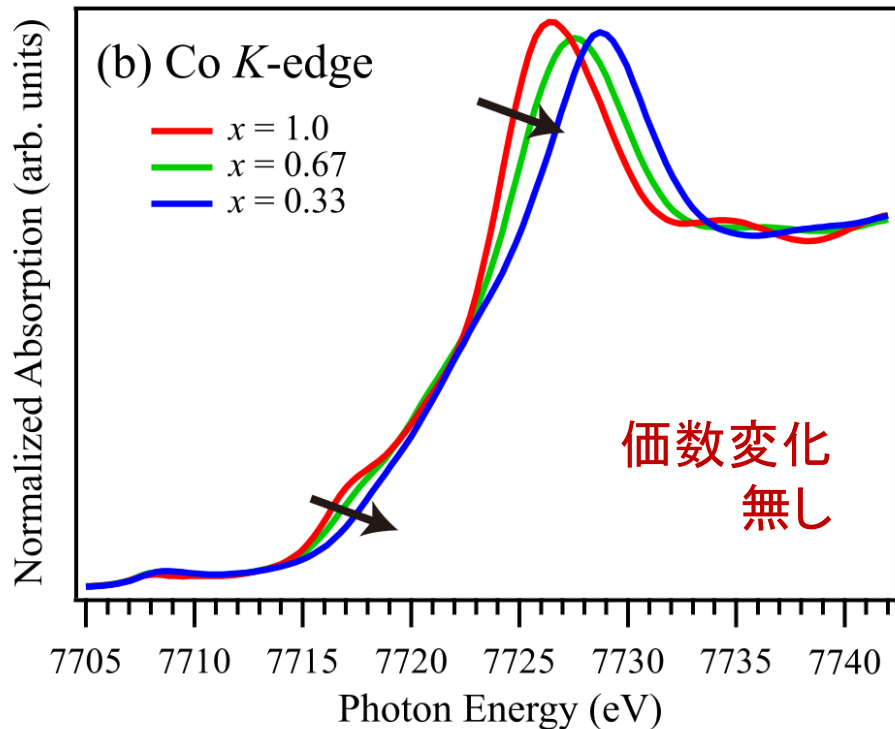
[Theory]

[Experiment]

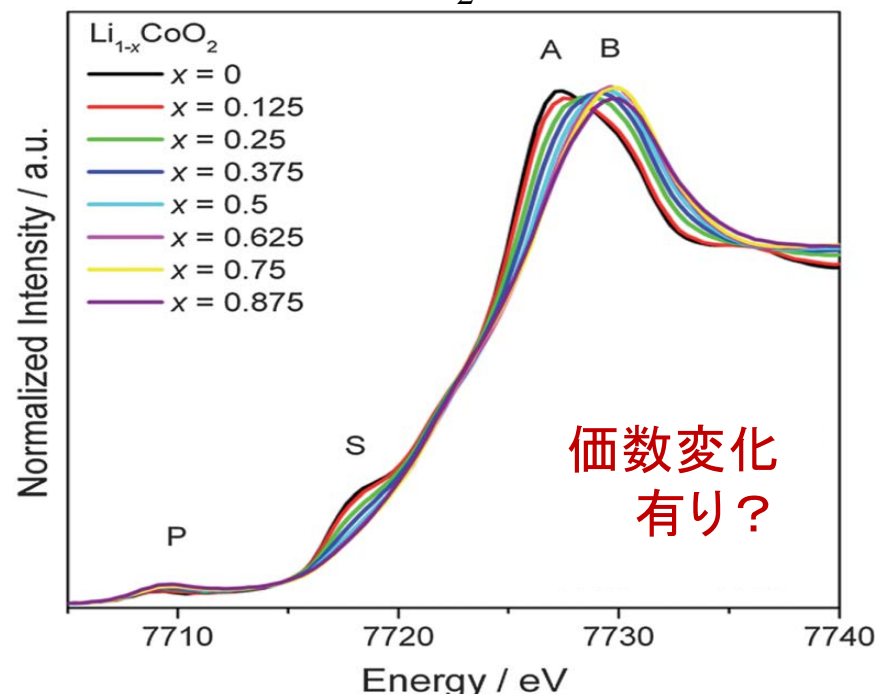
[Theory]



$\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正極



$\text{LiCoO}_2$  正極

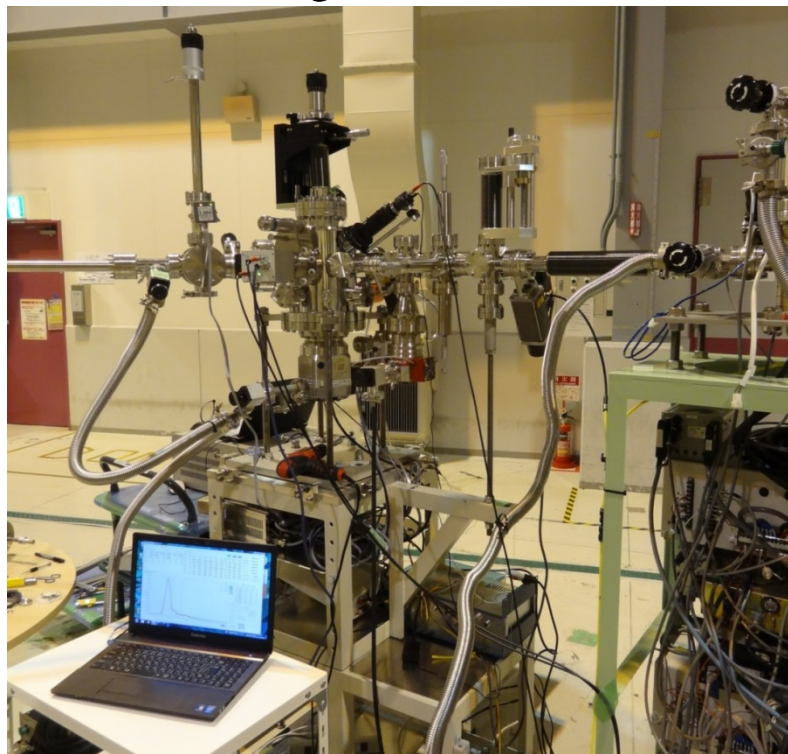


スペクトル変化が同様に見えませんか・・・？

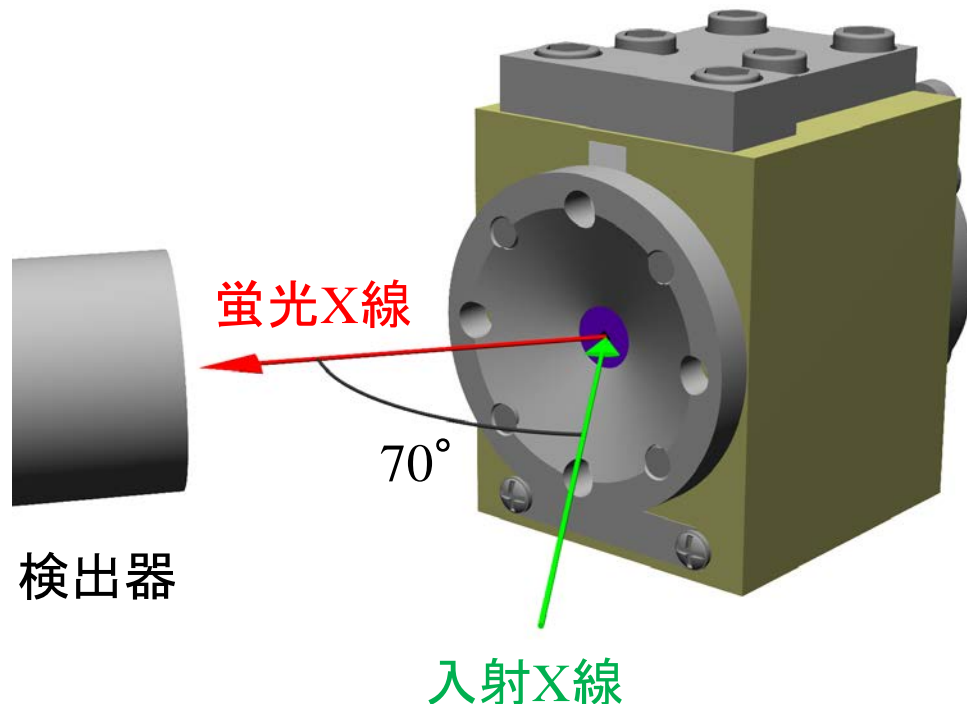


K吸収端で解析困難ならばL吸収端ではどうか？

SPring-8 BL27SU

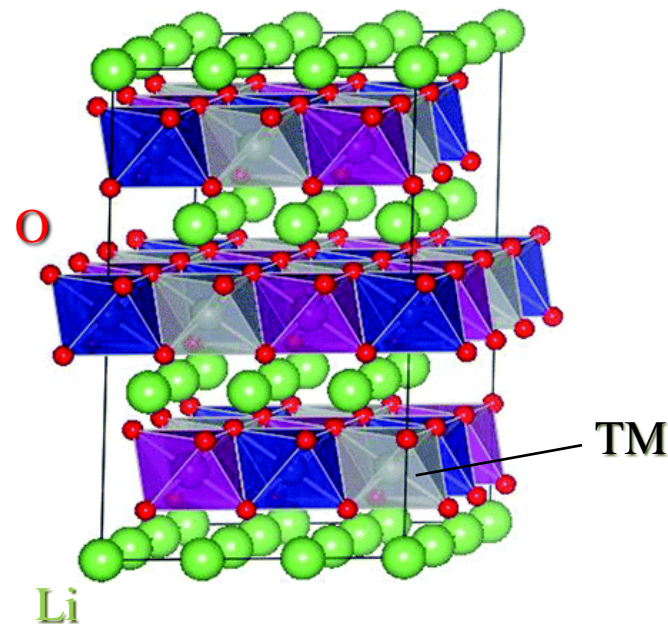


XAFS測定配置(高真空中)



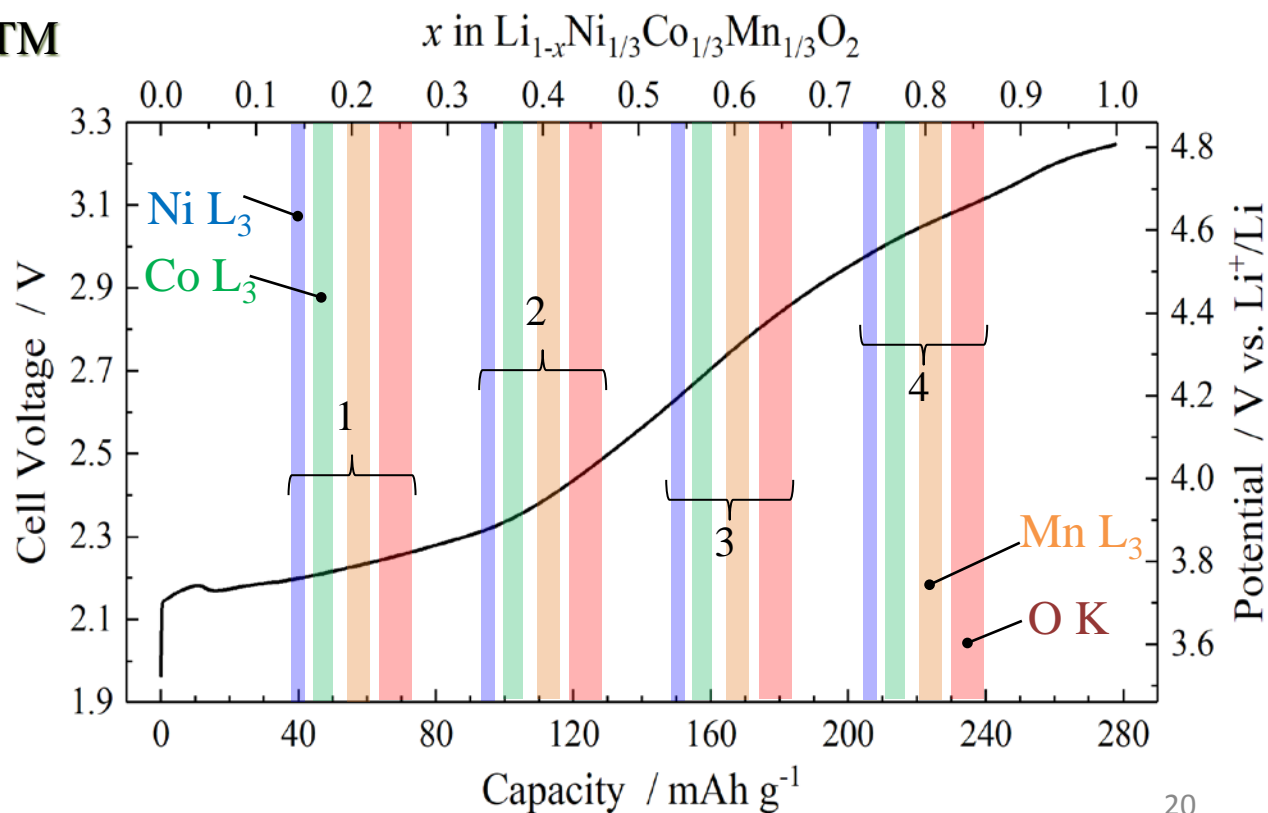
- [チャンバ] 持ち込みチャンバ、トランスファーベッセル付き、真空度:  $\sim 10^{-4}$  Pa
- [ビームサイズ]  $0.3^H \times 0.4^V$  mm程度 (非集光X線をスリットで整形)
- [検出系] シリコンドリフト検出器 (非密封素子 & 100 nm厚パリレンN窓※)
- [安全対策] 2段オリフィス式差動排気系  
→窓が破れても、ビームラインの真空度に影響なし。

※与儀千尋 et al., X線分析の進歩43 (2012) 147.



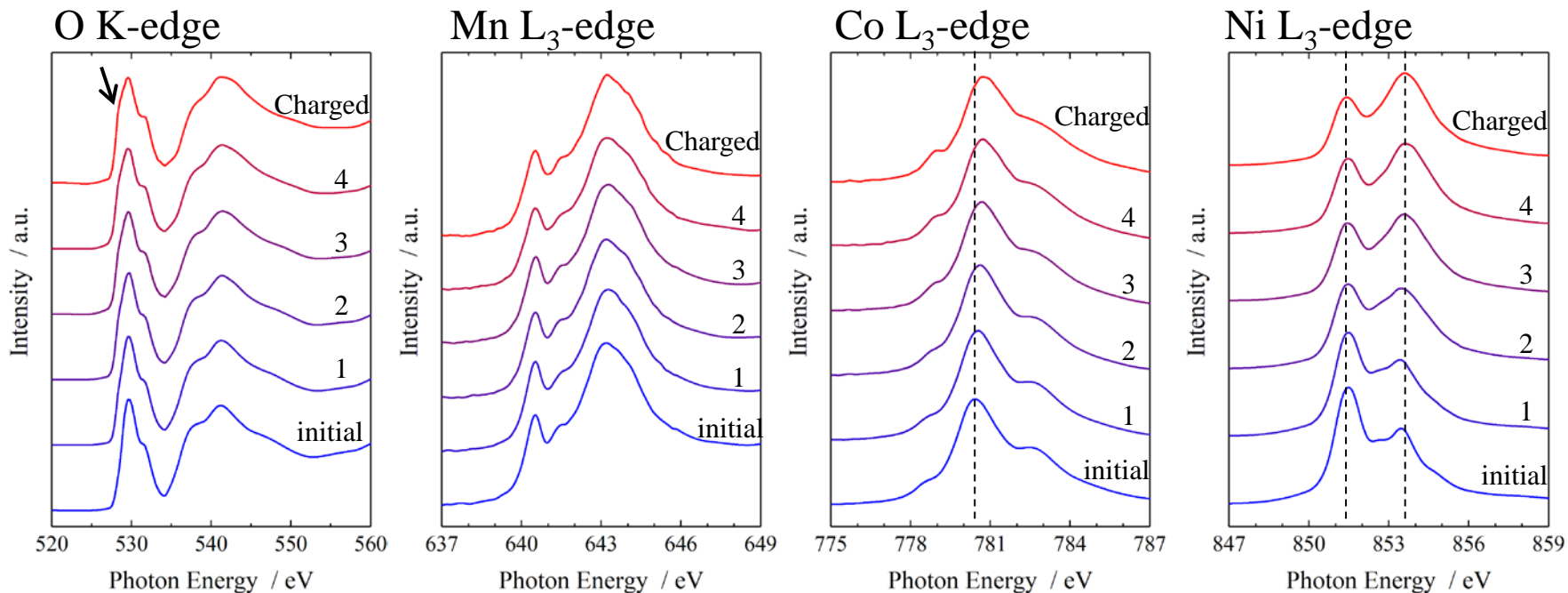
[ワーキング] LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 合剤  
 [カウンター] Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 合剤  
 [電解質溶液] 1M-LiPF<sub>6</sub> / Acetonitrile  
 [充電] 低電流モード 0.15C

operando XAFS中に得られた充電プロファイル

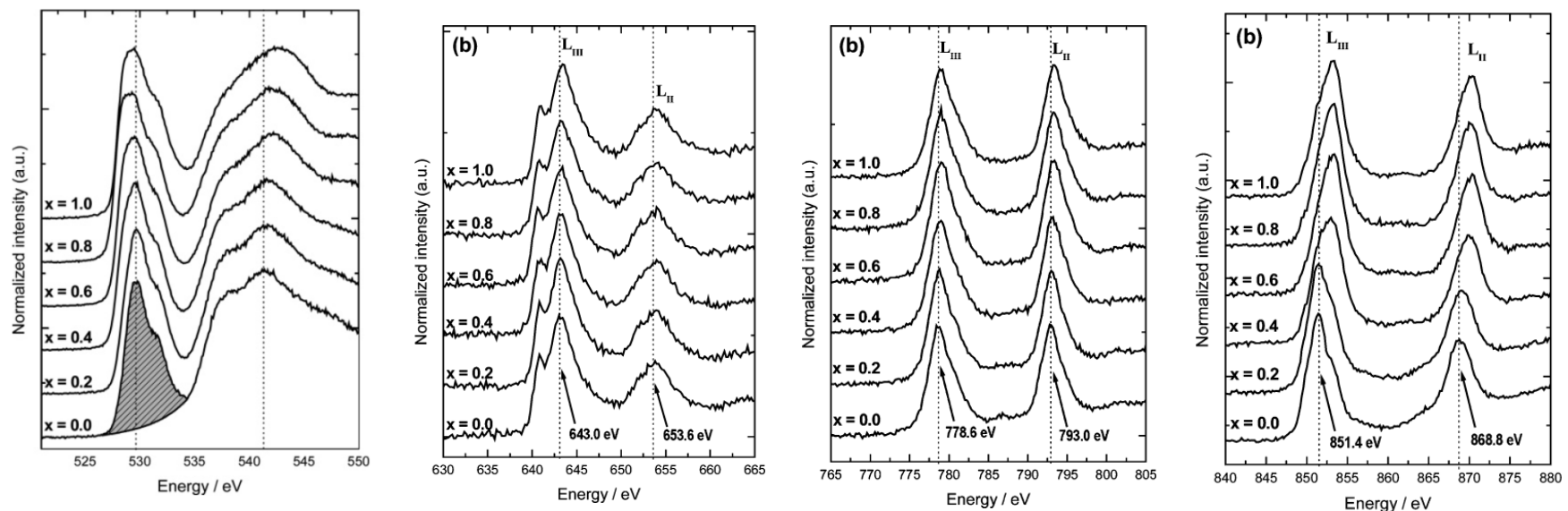


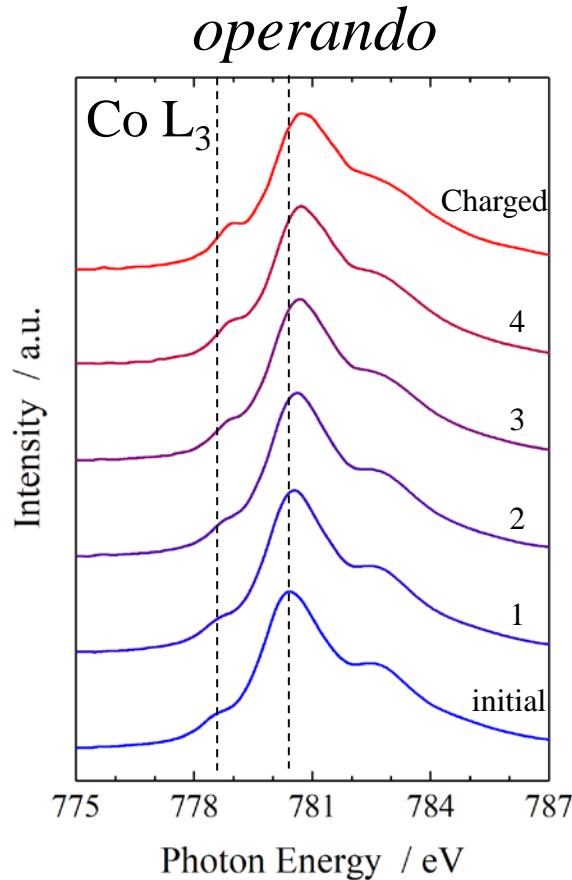


*operando*

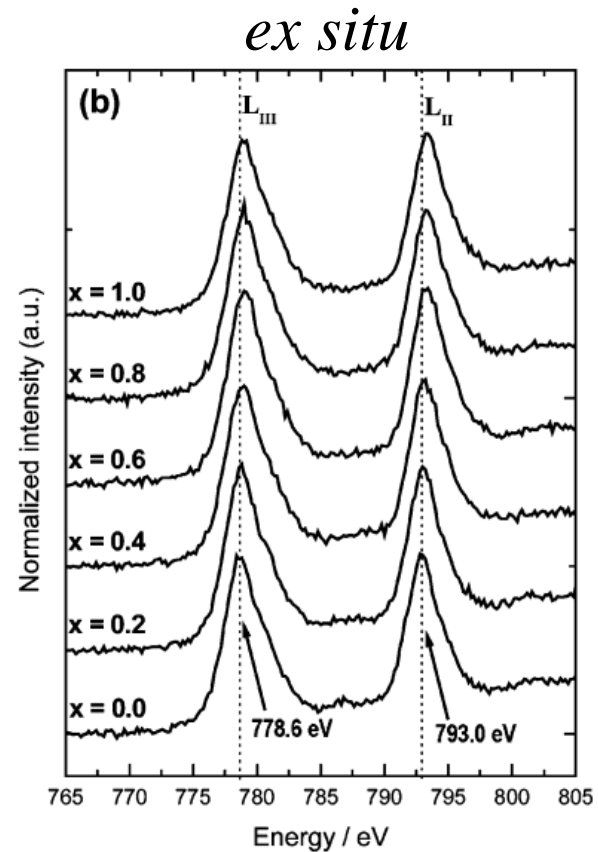


*ex situ*





主ピークのシフトが明瞭。  
価数変化に由来。



スペクトルに変化が見られず  
価数変化(電荷補償)無しと  
筆者らは主張。

➡ *operando*と*ex situ*の違いであれば面白い結果。  
(*ex situ*で)異なる電極、電極反応ムラによる測定精度の問題?



---

# *operando*軟X線XAFSの課題

---

*operando*軟X線XAFSはまだまだこれから新規の蓄電池解析手法。

⇒活物質中軽元素成分の未知の知見を得られる可能性。



*operando*硬X線XAFSのように汎用技術となり得るか？

## 【課題】

- ①汚い試料の利用可能な軟X線XAFSビームラインが少ない。
  - 窓破損で液がチャンバ内に噴射
  - ⇒ チャンバ汚染 & 検出器破損。
- ②活物質を基板に埋め込めないため、電極がすぐに剥がれる。
  - 体積膨張／収縮の大きなコンバージョン系電極では顕著。
- ③軟X線による試料への照射ダメージが無視できない系も。



## 【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



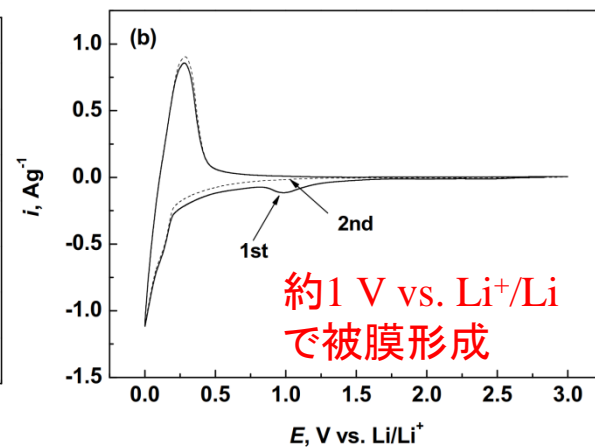
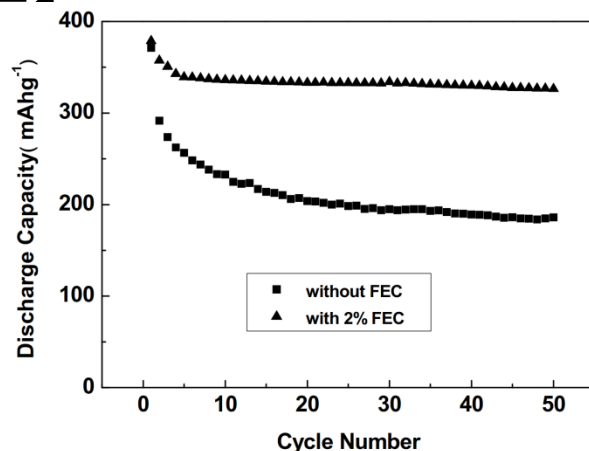
電極に被膜を形成することで劣化防止、蓄電池性能向上。

## [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

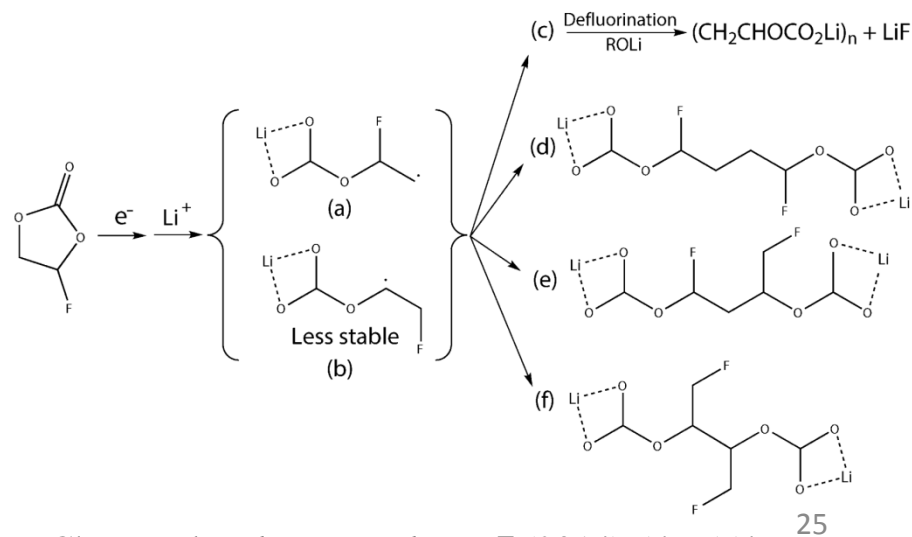
(有機)電気化学反応により被覆  
→各種添加剤(正極・負極)

## [FECの特性]



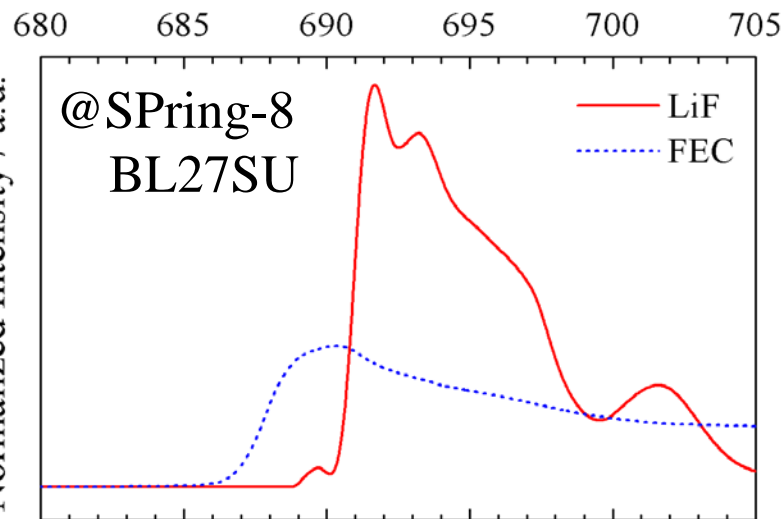
Z. Wang et al., ECS Transactions 41 (2012) 29.

## [FECの分解モデル]



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

## 充電過程の負極のF K吸収端XAFS



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<sup>+</sup>/Li

↕ 分解電位が異なる

*in situ* F K吸収端XAFSではFECは  
充電初期から分解、LiF形成。

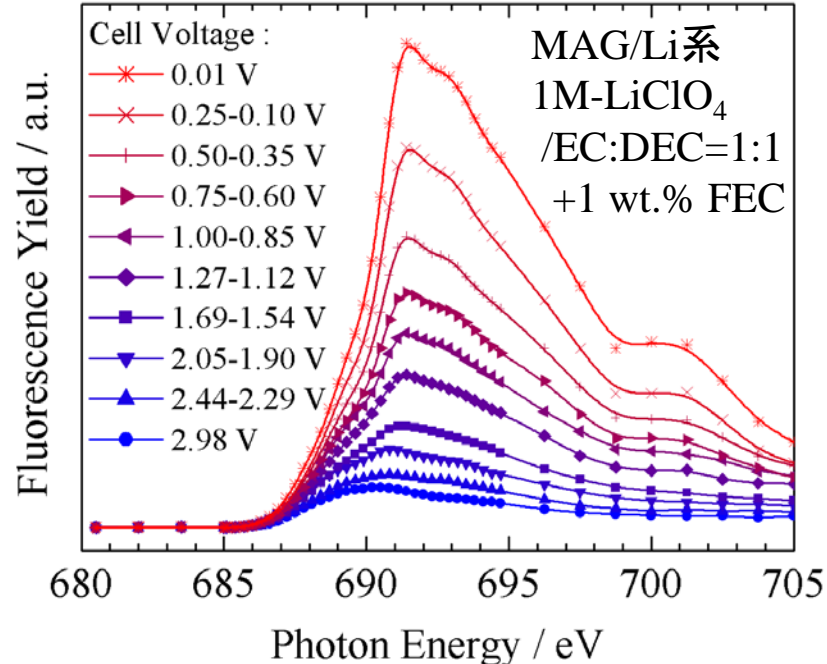
⇒ **充放電反応現象を観ていない?**

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。



動作中LIB中軽元素成分の*operando*軟X線XAFS観察のため、

① *in situ* 軟X線XAFS用電気化学セルを開発。

② 開発したセルを用いて、*operando*軟X線XAFS観察を実施。

- $\text{LiFePO}_4$ 正極 → リン(リン酸)の充電反応挙動
- a-Si薄膜負極 → ケイ素の合金化反応と反応生成物観察
- $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正極 → *ex situ*との比較
- FEC添加剤 → 蓄電池反応ではなくX線ダメージ観察

今後、必要なこと！

- 汚い試料を平然と測定可能なビームラインを増やす。
- 電池屋 × ビームライン屋 × 理論解析屋の『密なコラボ』

で次世代蓄電池開発は加速する...かもしれない。