

# 革新型電池研究における XAFS を中心とした放射光研究

内本 喜晴

京都大学大学院人間・環境学研究科

近年、環境・エネルギー問題の解決に向けて電気自動車やスマートグリッドの本格普及に向けた研究が行われている。これらの実現には大型蓄電池が必要不可欠である。本講演では、主にリチウムイオン二次電池の反応の考え方について XAFS を中心とした放射光を用いた計測を適用した例について紹介する。

リチウムイオン二次電池の電池パックは正極・負極と電解質を含んだセパレーターを積層して構成している。リチウムイオン二次電池の正極・負極には活物質、導電材、結着剤からなる合剤が用いられており、複雑な 3 次元構造を有している。リチウムイオン二次電池はパックレベルでは cm のオーダーであり、合剤電極の厚みは数十~100  $\mu\text{m}$  程度である。一方、活物質は、数十 nm ~ $\mu\text{m}$  オーダーであり、電極・電解質界面の反応は、数 nm のオーダーで形成している界面相で進行する。このようなリチウムイオン二次電池の時間的・空間的階層構造を的確に解明することが性能向上のキーポイントである。放射光 X 線の強い透過能、高い時間・空間分解能を利用して、リチウムイオン二次電池の時間的・空間的階層構造を、蓄電池反応進行時のその場測定をすることが可能である。

## 1. 電極/電解質界面挙動<sup>1-3)</sup>

リチウムイオン二次電池の反応場は、電極/電解質界面である。電極/電解質界面の情報を得ることは、今後の蓄電池の発展において非常に重要である。それ故に、電極/電解質界面を直接観察できる新しい手法の開発が求められている。我々は、放射光 X 線を用いた全反射蛍光 X 線吸収分光法等を適用して界面の構造を得た。

## 2. 活物質内の非平衡相変化挙動<sup>4-6)</sup>

リチウムイオン二次電池はさらなる出力特性が求められており、電極活物質も高速に反応が進行しうる活物質を設計することが望まれる。リチウムイオン二次電池の作動条件下では継続的なイオン・電子のやりとりにより、電極活物質は相変化を示す。高速充放電下相変化では、平衡状態の相変化と異なった挙動が起こる可能性があるにもかかわらず、従来は平衡状態での相状態、電子状態の解析を主として行われてきており、デバイスの性能に直接関わる非平衡構造変化の情報すら得られていないのが現状である。モデル材料として  $\text{LiFePO}_4$  を取り上げ、非平衡状態における相変化の経時変化を明らかにし、高速反応の起源の解明を試みた研究例を紹介する。

## 3. 放射光 X 線を用いた合剤電極反応分布計測

リチウムイオン二次電池の電極には合剤電極が用いられている。合剤電極はリチウムイオンを貯蔵する活物質、電子パスを有する導電材、それらを結合させる結着剤で構成されており、この空隙にイオン導電パスを持つ電解液が存在する極めて複雑な構造である。電極内では多数の抵抗成分が存在し、その中でも、イオン抵抗と電子抵抗のバランスによって、反応分布が生じる。放射光 X 線を用いた解析例を紹介する。

## 参考文献

1. D. Takamatsu, S. Mori, Y. Orikasa, T. Nakatsutsumi, Y. Koyama, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3054 (2013).
2. D. Takamatsu, T. Nakatsutsumi, S. Mori, Y. Orikasa, M. Mogi, H. Yamashige, K. Sato, T. Fujimoto, Y. Takanashi, H. Murayama, M. Oishi, H. Tanida, T. Uruga, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 2511 (2011).
3. D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *Angewandte Chemie-International Edition*, **51**, 11597 (2012).
4. Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, T. Minato, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3061 (2013).
5. Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5497 (2013).
6. Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *Chem. Mater.*, **25**, 1032 (2013).