

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19123

研究課題名(和文)オペランド電気化学CT-XAFS法の確立とこれを用いた蓄電池反応分布の3次元追跡

研究課題名(英文)Development of operando electrochemical CT-XAFS technique and its application for three dimensional analysis of reaction distribution in secondary batteries

研究代表者

雨澤 浩史(Amezawa, Koji)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90263136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リチウムイオン二次電池に代表される蓄電池電極における充電反応の分布およびその進展を、電池作動下で実験的に3次元追跡できる手法として、「オペランド電気化学コンピュータ断層撮影X線吸収微細構造(オペランド電気化学CT-XAFS)法」の開発に取り組み、その確立に成功した。また、この計測技術をバルク型全固体リチウムイオン電池に適用し、同電池の合剤正極における充放電反応の進展評価を行うことで、その有効性を実証した。これは、実用に近い蓄電池電極における反応分布を3次元で実験的に評価した、世界で初めての研究例である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された「オペランド電気化学CT-XAFS法」は、実用に近いリチウムイオン二次電池電極における反応の分布およびその進展を、3次元かつ非接触・非破壊で評価できる、現状では唯一の新規計測手法である。これにより、これまでブラックボックスであった蓄電池内の反応をリアルタイムで追跡することが初めて可能となり、憶測に頼るしかなかった電極設計・開発指針を大きく転換させることができる。さらに同手法は、他のさまざまな電気化学デバイスへの適用も可能な、有用性と汎用性を兼ね備えた反応評価手法であり、今後のさらなる展開・発展も期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we succeeded to develop "operando electrochemical CT-XAFS (computed tomography X-ray absorption fine structure) technique", which enables to 3-dimensionally investigate the reaction and its propagation in battery electrode under operation. This technique was applied to investigate the distribution of charge-discharge reactions in a composite cathode for all-solid-state lithium ion secondary battery in real time. This was the first report to experimentally evaluate the 3-dimensional reaction distribution and its temporal change in a practical battery electrode, and therefore the validity of the methodology was confirmed.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：CT-XAFS オペランド 蓄電池

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度および高容量という特長から、携帯機器用電源として既に幅広く利用されている。さらに近年では、電気自動車用電源や再生可能エネルギー発電（太陽光発電や風力発電）の平準化用蓄電デバイスなど、更なる高出力、高容量用途への導入が図られている。これらの用途では、大電流（高レート）での充放電においても安定かつ安全に動作する電池が必要とされる。しかしながら、既存のリチウムイオン二次電池では、高レート充放電時に著しい容量劣化が起こり、意図した性能が発揮できないことも多い。このような高レート充放電時の容量劣化の一つの主要な要因として、電極内における反応分布形成（イオンや電子が届かずに、使えない活物質が発生する）が挙げられる。電極内における反応分布形成は、容量低下だけに留まらず、特定部位の局所的な過充電・過放電に繋がるケースも想定され、蓄電池の耐久性（サイクル性）、安全性に致命的な影響を及ぼすことも懸念される。このように、リチウムイオン二次電池における反応分布形成のメカニズムおよびその要因の究明は、高性能・高耐久性・高信頼性電池開発のために必要不可欠な課題と言える。

この課題を解決するためには、ある条件で作動させた場合に、電極内において反応分布がどのように発生し、それが時間と共にどのように変化するかを評価しなければならない。反応分布の評価には、これまで、作動後の電池を解体し、電極内の活物質の化学状態分析を行うことがなされてきた。しかし電極内の反応分布は、電池が作動していない状態でも刻々と変化することが知られており、解体分析後に得られた分布は電池作動時のそれと必ずしも一致しない。分光学的手法を用いて、電池作動時の反応分布を直接観察する試みもなされているものの、その多くは特殊なセルを用いた“測定のための測定”であったり、位置分解能や時間分解能が十分でなかったりし、反応分布形成の詳細な理解には至っていなかった。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、蓄電池の電極内における反応進行を、非接触・非破壊、リアルタイムで評価できる「オペランド電気化学 CT-XAFS 法（コンピュータ断層撮影 X 線吸収微細構造法）」計測技術を確認することを目的とした。XAFS 法は物質の化学状態を評価する手法の一つとしてよく知られており、透過力の強い（比較的エネルギーの高い）硬 X 線を用いることにより、電池活物質の充電状態を作動状態でオペランド評価することができる。本研究で開発した CT-XAFS 法は、測定対象の CT スキャン像を取りながら、この XAFS 測定を行う手法であり、測定対象における化学状態分布を 3 次元で可視化することが原理的に可能である。CT-XAFS 法の電気化学デバイスへの適用例としては、名大・唯等による、固体高分子形燃料電池の電極触媒解析に関する研究例がある。しかし、この CT-XAFS 法をリチウムイオン二次電池など蓄電池における反応分布評価に適用した例はこれまでにない。そこで、本研究では、蓄電池内の 3 次元反応分布のリアルタイム評価を CT-XAFS 法を適用して行うことを試みた。

3. 研究の方法

CT-XAFS 測定の一連の流れを図 1 に示す。測定対象には、バルク型全固体リチウムイオン電池 LiCoO_2 (LCO)- $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (LCBO) | LCBO | poly (ethylene oxide) (PEO) - based polymer | Li の合剤正極 (LCO-LCBO) を用いた。測定は、SPring-8 のビームライン BL37XU で行なった。単色化したアンジュレータ光を試料に照射し、その透過 X 線を単結晶シンチレータ ($\text{Ce:Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) で可視光に変換した。これを光学レンズに通したのち、CCD カメラで記録（露光時間：20ms）することで、試料の二次元 X 線透過像を得た。試料を $-70\sim 70^\circ$ の角度範囲で回転させ、 0.2° ごとに二次元 X 線透過像の取得を繰り返した。一回の試料回転ならびに投影像測定に要した時間は約 20 秒であった。得られた二次元投影像を再構成することで、X 線吸収係数の三次元再構成像を得た。入射 X 線のエネルギーを Co-K 吸収端近傍において 0.1 eV 刻みで変化させて、以上の一連の操作を繰り返すことで、各 X 線入射エネルギーにおいて X 線

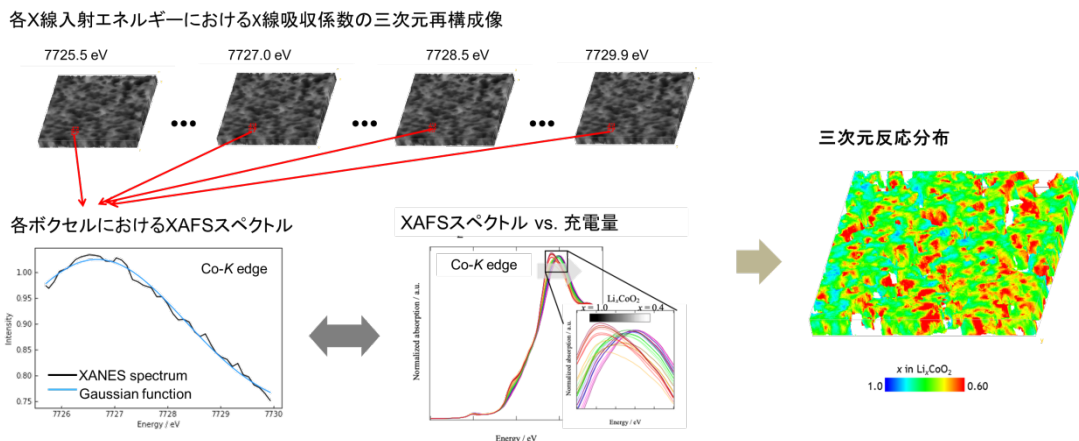


図 1. 本研究で用いた CT-XAFS 法による蓄電池反応の三次元解析の流れ

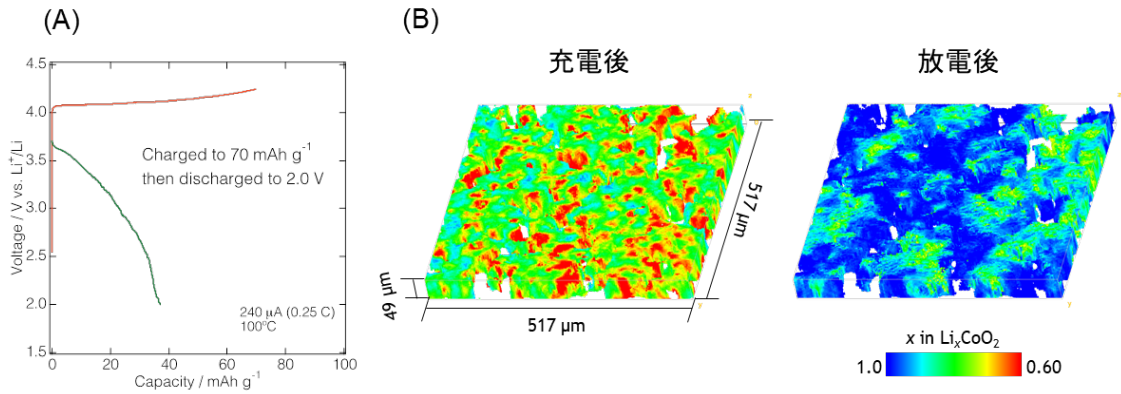


図2. (A) CT-XAFS 測定に用いたバルク型全固体リチウムイオン電池の充放電曲線。(B) CT-XAFS法を用いて得られた全固体リチウムイオン電池合剤電極における充放電後の三次元反応分布図。

吸収係数の三次元再構成像を得た。取得した三次元再構成像の各ボクセルに対し、X線吸収係数を入射X線のエネルギーに対してプロットすることで、各ボクセルにおけるLCOのCo-K吸収端XAFSスペクトルを得た。このXAFSスペクトルのピークトップエネルギーより、各ボクセルに存在するLCOの充電深度を評価した。以上の操作により、合剤電極における三次元反応分布図を得た。測定された領域は、電極面内方向に $517 \times 517 \mu\text{m}$ 、電極厚さ方向に $49 \mu\text{m}$ であった。この厚みは、測定に用いた合剤電極の平均厚さ($48 \mu\text{m}$)とほぼ同等であった。1回のCT-XAFS測定に要した時間は、約25分であった。

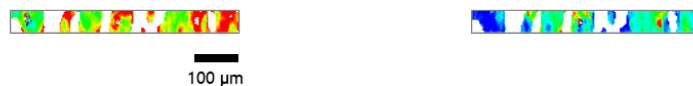
全固体電池を、電流 $100 \mu\text{A}$ で、充電容量が 70 mAh/g に達するまで充電し、その後、電圧が 2.0 V になるまで放電した。その間、40分おきにCT-XAFS測定を行なった。これにより、充放電時の合剤電極内における三次元反応分布をオペランドで評価した。

4. 研究成果

CT-XAFS測定を行った際の全固体電池の充放電曲線を図2(A)に示す。この時の充電および放電容量は、それぞれ $70, 37 \text{ mAh/g}$ であった。これらの充電および放電容量に対応する平均Li量は、それぞれ $x = 0.74$ および 0.88 であった。図2(B)には、本研究により開発されたCT-XAFS法を用いて得られた、合剤電極における三次元反応分布図を示す。測定は充放電中に連続して行ったが、ここでは、充電後および放電後の結果のみを示す。図中の色は、青・赤がそれぞれ充電状態の低い・高い領域を表す。このCT-XAFS測定の結果から見積もられた平均Li量は、それぞれ $x = 0.73$ および 0.85 であった。これらの値は、充放電曲線から見積もられた値と概ね一致した。以上より、リチウムイオン二次電池における反応分布を三次元かつオペランドで、しかも高い定量性をもって評価することができる、CT-XAFS法の開発に成功したことが明らかとされた。

図2(B)に示すような三元反応分布図が得られれば、ある充電状態を持つ活物質が、充放電過程のどの時点で、どの程度の割合で、存在しているかを評価することが可能となる。例えば、充電終了時において、充電状態が極端に低い($0.9 < x \leq 1.0$)活物質の割合を求めてみたところ

(A) 電極厚さ方向の反応分布



(B) 電極面内方向の反応分布

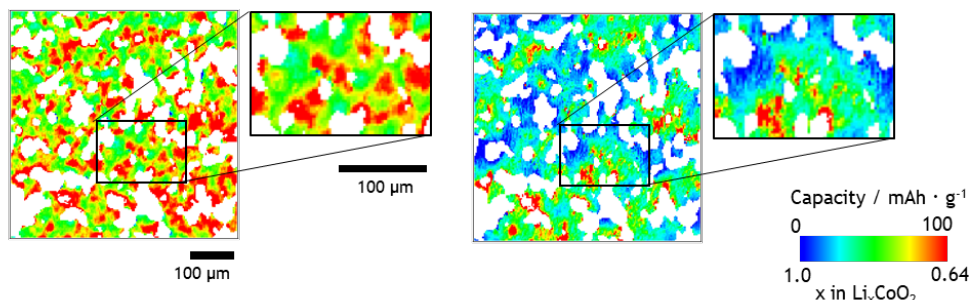


図3. CT-XAFS測定から得られた三次元反応分布から切り出した、任意の断面における二次元断面反応分布図：(A) 電極厚さ方向断面、(B) 電極面内方向断面。

ろ、全体のわずか 3%程度に過ぎなかった。このことは、今回測定に供した合剤電極の内部には、電子の伝導パスが完全に途切れており、充放電反応に全く寄与できない活物質（“孤立した”活物質）がほとんど存在しないことを示している。言い換えると、本測定で用いた全固体電池で十分な充電容量が得られなかったとしても、その要因は孤立した活物質が存在したためではないと言える。あるいは、ある充電状態を持つ活物質が、充放電過程のどの時点で、どのような部位に存在しているかを評価することも可能となる。図 3(A), (B)に、CT-XAFS 測定から得られた三次元反応分布から、電極厚さ方向および面内方向のある特定の断面を切り出した二次元断面反応分布図をそれぞれ示す。これらより、充電あるいは放電後、電極の厚さ・面内のいずれの方向においても、不均一に反応が進んでいる部位が存在することが明確に見て取れる。しかし、電極厚さ方向の二次元断面反応分布図では、充電状態の分布に系統的な変化は見られなかったのに対し、電極面内方向の二次元断面反応分布図では、電解質と思われる部位（色付けなされていない部位）から離れた活物質ほど、充電状態が低い傾向が見られた。この二次元断面反応分布図と類似の二次元反応分布図は、これまでも報告例がある二次元 XAFS 法や顕微ラマン分光法などの二次元観察手法によっても得られる。しかし、これらの観察手法によって得られる二次元反応分布図では、分布に関する情報が観察方向に平均化されてしまったり、観察面表面に限定されてしまう。それに対し、CT-XAFS 法では、電極厚さ方向、面内方向の任意の断面における二次元反応分布を任意に評価することができる。このように、本研究で開発された CT-XAFS 法は、リチウムイオン二次電池における反応分布を評価する上で、三次元の直接観察だけでなく、正確な二次元観察も可能、という点でも、既存手法にはない優位性をもつ有効な評価手法と言える。

以上で述べた通り、本研究を通し、蓄電池反応分布の三次元追跡を可能とする「オペランド電気化学 CT-XAFS 法」を確立することに成功した。本研究では、バルク型全固体リチウムイオン電池を測定対象としたが、この手法は他の蓄電池反応はもちろん、さまざまな電気化学デバイスへの適用も可能であり、汎用性の高い、有用な反応評価手法であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kimura Yuta, Tomura Aina, Fakkao Mahunnop, Nakamura Takashi, Ishiguro Nozomu, Sekizawa Oki, Nitta Kiyofumi, Uruga Tomoya, Okumura Toyoki, Tada Mizuki, Uchimoto Yoshiharu, Amezawa Koji	4. 巻 11
2. 論文標題 3D Operando Imaging and Quantification of Inhomogeneous Electrochemical Reactions in Composite Battery Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3629 ~ 3636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00876	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Takashi, Chiba Kazuki, Fakkao Mahunnop, Kimura Yuta, Nitta Kiyofumi, Terada Yasuko, Uchimoto Yoshiharu, Amezawa Koji	4. 巻 2
2. 論文標題 Cover Feature: Operando Observation of Formation and Annihilation of Inhomogeneous Reaction Distribution in a Composite Electrode for Lithium Ion Batteries (Batteries & Supercaps 8/2019)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Batteries & Supercaps	6. 最初と最後の頁 661 ~ 661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/batt.201900101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 7件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 雨澤浩史
2. 発表標題 固体イオニクスデバイスの反応解析のための放射光X線オペランド計測
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 雨澤浩史
2. 発表標題 放射光を利用した燃料電池・蓄電池反応の時間追跡
3. 学会等名 SPRING-8 シンポジウム2018（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 雨澤浩史
2. 発表標題 蓄電池開発を加速する可視化技術
3. 学会等名 多元物質科学研究所放射光産学連携準備室第1回ワークショップ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koji Amezawa
2. 発表標題 Electrode Designs for high-Performance Batteries Based on Operand Analysis Using Synchrotron X-Ray ~Toward Efficient Uses of Sustainable Energy~
3. 学会等名 第9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koji Amezawa
2. 発表標題 Operando 3D observation of reaction distribution in all-solid-state lithium ion batteries by using CT-XAFS
3. 学会等名 Solid State Electrochemistry Workshop 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村勇太, 戸村愛菜, Mahunnop Fakkao, 中村崇司, 石黒志, 関澤央輝, 新田清文, 宇留賀朋哉, 奥村豊旗, 唯美津木, 内本喜晴, 雨澤浩史
2. 発表標題 オペランド CT-XAFSによるバルク型全固体リチウムイオン電池の合剤電極内反応分布形成 挙動の解析
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 雨澤浩史
2. 発表標題 放射光X線を用いた全固体リチウムイオン二次電池のオペランド解析
3. 学会等名 第74回固体イオニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸村 愛菜、木村 勇太、Mahunnop Fakkao、中村 崇司、石黒 志、関澤 央輝、新田 清文、宇留賀 朋哉、奥村 豊旗、唯 美津木、内本 喜晴、雨澤 浩史
2. 発表標題 CT-XAFSを用いたバルク型全固体リチウムイオン電池合剤電極内の不均一反応のオペランド可視化計測
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸村 愛菜、黄溯、木村 勇太、中村 崇司、石黒 志、関澤 央輝、新田 清文、宇留賀 朋哉、奥村 豊旗、唯 美津木、内本 喜晴、雨澤 浩史
2. 発表標題 オペランドCT-XAFSによるバルク型全固体リチウムイオン電池合剤電極内充電量3次元マッピングに基づく反応分布形成要因の解析
3. 学会等名 第15回固体イオニクスセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 雨澤浩史
2. 発表標題 放射光オペランド計測で迫る燃料電池・蓄電池反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸村 愛菜、黄溯、木村 勇太、中村 崇司、石黒 志、関澤 央輝、新田 清文、宇留賀 朋哉、奥村 豊旗、唯 美津木、内本 喜晴、雨澤 浩史
2. 発表標題 オペランドCT-XAFSおよびFIB-SEMを用いたバルク型全固体リチウムイオン電池合剤電極内反応分布の形成要因の解明
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Su Huang、Aina Tomura、Yuta Kimura、Takashi Nakamura、Oki Sekizawa、Kiyofumi Nitta、Nozomu Ishiguro、Toyoki Okumura、Tomoya Uruga、Mizuki Tada、Yoshiharu Uchimoto、Koji Amezawa
2. 発表標題 Influence of microstructure on electrode performance of bulk-tupe all-solid-state lithium-ion batteries
3. 学会等名 第32回電気化学会東北支部東北若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Kimura
2. 発表標題 Investigation of the Origin of Reaction Distribution in All-solid-state Lithium Ion Battery Cathode by Using CT-XAFS
3. 学会等名 The 1st Workshop of Reaction Infography (R-ing) Unit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koji Amezawa
2. 発表標題 Solid State Ionics Devices for Use of Renewable Energy -Device Developments Based on Synchrotron X-Ray Operand Measurements-
3. 学会等名 The 10th International Symposium of Advanced Energy Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koji Amezawa, Yuta Kimura, Mahunnop Fakkao, Aina Tomura, Takashi Nakamura, Toyoki Okumura, Oki Sekizawa, Kiyofumi Nitta, Nozomu Ishiguro, Mitsuki Tada, Yoshiharu Uchimoto
2. 発表標題 Operando Observation of Reaction Distribution in All-Solid-State Lithium Ion Battery Cathode by Using CT-XAFS
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Kimura, Mahunnop Fakkao, Aina Tomura, Takashi Nakamura, Nozomu Ishiguro, Oki Sekizawa, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, Toyoki Okumura, Mitsuki Tada, Yoshiharu Uchimoto, Koji Amezawa
2. 発表標題 Investigation of the Mechanism of the Reaction Distribution Formation in a Composite Positive Electrode for Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries by Using Operando CT-XAFS
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aina Tomura, Yuta Kimura, Mahunnop Fakkao, Takashi Nakamura, Nozomu Ishiguro, Oki Sekizawa, Kiyofumi Nitta, Tomoya Uruga, Toyoki Okumura, Mitsuki Tada, Yoshiharu Uchimoto, Koji Amezawa
2. 発表標題 Operando Visualization of Reaction Distribution in a Composite Electrode for Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries by Using CT-XAFS
3. 学会等名 9th Lithium Battery Discussions (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考