

蓄電池電極反応の時間・空間分解解析

稲田康宏、片山真祥
立命館大学生命科学部

試料の微小領域を分析する場合、解析している領域が試料全体の中でどのような状況に置かれているかを把握することが重要である。リチウムイオン二次電池の電極は、活物質や導電材の混合物を集電体上に塗布したシート状であり、電極反応が不均一に進行するケースがある。シート状電極の面内での反応の不均一性を把握するためには、動作中の電池内部で電極活物質がどのような化学状態であるかを追跡する必要がある。我々は、電極の広い領域（可能な場合は全領域）を観察することを目的に、二次元検出器と非集光 X 線を用いたイメージング XAFS システムの開発を行った[1]。本手法では、一般的なコイン型セル電極の全面解析を数回の測定で行うことが可能である。リン酸鉄リチウムを活物質として用いた電池では、正極中の導電パスが反応チャンネルとなる不均一な反応分布が観測されており[2]、ニッケル酸リチウム正極では表面堆積物によるリチウムイオンの拡散経路が反応チャンネルとなるという結果が得られている。イメージング XAFS による反応分布解析は、活物質の反応特性や電池作製方法の評価などに広く利用されてきている。

また、電極反応分布の詳細な時間変化を解析することにより、電池駆動下で生じる分布の発生、伝播、緩和過程を明らかにすることができると期待される。不均一な化学状態の時間分解測定は、これまでの手法の延長線では達成できず、波長分散型 XAFS (DXAFS) に一次元の空間分解能を付与した鉛直方向波長分散型 XAFS (VDXAFS) 装置の開発を行った[3]。VDXAFS は円筒型湾曲結晶を分光に用い、放射光の水平方向の広がりや二次元検出器で一次元の空間分解に利用するものであり、数 10 μm の空間分解能と 10 ms オーダーの時間分解能を両立させることに成功した。VDXAFS 法を用いてリチウムイオン二次電池の正極反応を追跡した結果、これまでの静的イメージング XAFS 法による観察では均一に反応が進行すると考えられていたマンガン酸リチウム正極でも、不均一に反応が進行する様子が捉えられた。不均一な電極反応のダイナミクスは、単純な電極反応モデルで説明されない位置ごとの電極反応速度定数を与えることができ、これは電極や電池の状態（不均一性）を評価する新たな指標として期待できる。

電極反応追跡への時間分解 DXAFS 法の応用は空間分解以外にも重要であり、活物質中に含まれる複数の遷移金属元素の化学状態を同時に追跡する二元素同時 DXAFS 法の開発も行っている。

References

- [1] M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta, and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 717–721 (2012).
- [2] M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **269**, 994–999 (2014).
- [3] M. Katayama, R. Miyahara, T. Watanabe, H. Yamagishi, S. Yamashita, T. Kizaki, Y. Sugawara, and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **22**, 1227–1232 (2015).