

圧粉体セルを用いた全固体 Li イオン電池のオペランド XAFS 計測(1) *Operando X-ray absorption spectroscopy study of all-solid-state Li-ion battery (1)*

内山 智貴, 山本 健太郎, 内本 喜晴
Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、新規に開発した全固体電池用のオペランドセルを用いた XAFS 測定手法を確立し、典型的な構成の全固体 Li イオン電池の充放電と XAFS の同時測定を行った。その結果、全固体電池中の LiCoO_2 の XAS スペクトルの収集に成功した。

キーワード： Li イオン全固体電池、XANES、EXAFS

背景と研究目的：

現在開発されている最も高性能な蓄電池はリチウムイオン電池 (LIB) であり、車載用としての利用展開が進んでいる。更なる社会的普及のためには、エネルギー密度、出力密度、高低温特性、安全性、寿命を大幅に向上させる必要がある。申請者らの研究グループは、負極にリチウム金属、電解質に固体電解質を用い、飛躍的にエネルギー密度を向上させた全固体 Li イオン二次電池の開発を行っている。本電池系は、既存の LIB と比較して有機電解液を用いないことから、発火の危険性が抑えられ高い安全性を確保できる。日本は現在、全固体電池分野で世界をリードしているが、欧米の自動車会社における研究が近年加速しており、日本の電池産業の地位を死守するためにも、本課題の提案は重要であると考えられる。

Li イオン全固体電池の解決すべき代表的な課題としては、主に下記の 2 点であり、本課題は①を解決するための提案である。

① 正極における反応抵抗の軽減[1]

全固体 Li イオン二次電池の高出力密度化のためには、正極/固体電解質の界面で生じる電気化学反応を円滑に進行させる必要があるが、粉体同士が複雑に接触した固体-固体界面では様々な因子が反応を阻害するため、従来の液系 LIB とは全く異なる設計指針が必要とされる。

② 固体電解質の化学的安定性の向上

現在検討されている固体電解質は大気・水蒸気に対する化学的安定性が低く、有害なガスを発生するものもある。

Li イオン全固体電池の研究では、粉末試料をセルに充填し、セルを加圧した状態で電気化学測定を行っている。しかし、電池のセル内部で起きる電気化学反応と電気化学測定から予測される反応が一致しているかどうかを検証する手段がなく、材料開発にフィードバックできる信頼性の高い解析手法が望まれている。この「電池のセル内部で起きる現象の直接観察」は、産業界からの要請が強い一方で、世界で未だ誰も達成していない。特に、セルを加圧する圧力によって電気化学特性が異なることが知られており、その本質の解明には、正極材料中の金属イオンの価数や結晶構造を追跡し、Li イオンの移動を圧力に対して定量的に評価することが必要である。

そこで 2017B 期の本申請では、新規に開発した全固体電池用のオペランドセルを用いた XAFS 測定手法の確立を第 1 目的とし、典型的な構成の全固体 Li イオン電池の充放電と XAFS の同時測定を行った。

実験：

図 1 に全固体電池用のオペランドセルの構成図を示す。内径 3 mm の電極カバー内に電池を組み、鉛直方向からボルトの軸力により加圧できるようになっている。正極活物質には、 LiCoO_2

を用い、固体電解質と混合したものを正極とした。負極にはLiを用い、正極と負極の間は固体電解質を充填し、全体で約1 mmとした。

図2に実験配置図を示す。ボルトの間を通してX線を試料に入射し、19素子SSD(Feフィルター付)を用いてCo K-edgeのXASスペクトルをEXAFS領域まで収集した。モノクロメータはSi(111)を用い、高調波抑制ミラーにはRh(5.5 mrad)を使用した。

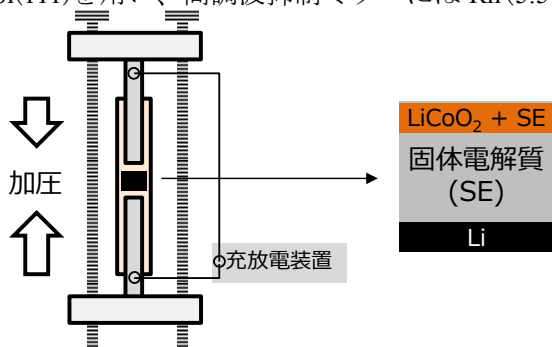


図1. 全固体電池用のオペランドセルの構成

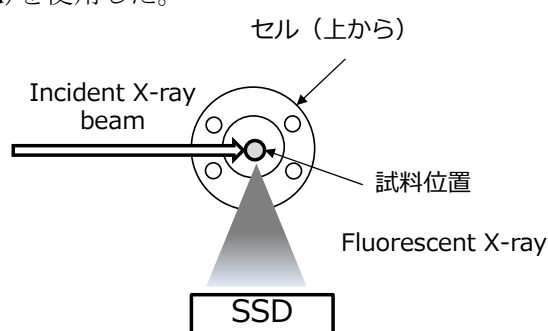


図2. 実験配置

結果および考察：

図3, 4は得られた結果の一部であり、それぞれXANESスペクトルとF.T. EXAFSプロファイルである。透過法(黒実線、LiCoO₂をBNで希釈したペレット)と比べ、セル(赤実線)のXANESはホワイトラインの強度が低下し、EXAFSではピーク強度が低下している。これは蛍光法特有の自己吸収効果によるものと考えられる。これを回避するためには、LiCoO₂量を低減することが必要であるが、自己吸収効果が無視できるまで低減してしまうと、電池としての評価ができなくなるため、ある程度のLiCoO₂量で妥協する必要があると考えられる。透過法によるセルの測定も試したが、電極カバーと試料によるX線の吸収が大きく、計測は困難であった。

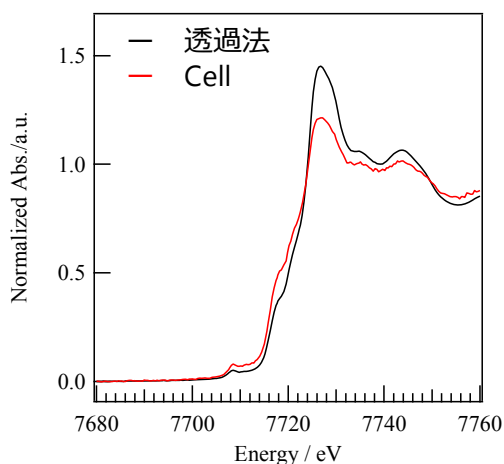


図3. XANES スペクトル

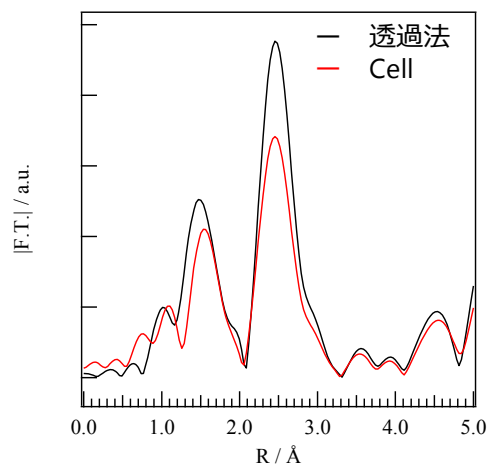


図4. F.T. EXAFS プロファイル

今後の課題：

今回のセルの拘束圧では、極低レートでしか充放電測定ができなかったことから、さらに高い圧力が加えられるようにセルの部材を変更する必要がある。また、自己吸収の効果については電気化学的評価が可能なLiCoO₂量の下限を見出し、次回の測定に適用する。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 大淵博宣様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。

参考文献：

[1] T. Okumura et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 10051-10060 (2011).

ワユール天然ゴムの加硫の研究 –非ゴム成分の影響– Study on Vulcanization of Guayule Natural Rubber: Effect on the Non-Rubber Components

池田 裕子^a, Junkong Preeyanuch^a, 榎 優太^a, 佐藤 智之^a, 宮地 皓佑^a, 橋爪 慎治^b
Yuko Ikeda^a, Preeyanuch Junkong^a, Yuta Sakaki^a, Tomoyuki Sato^a, Kosuke Miyaji^a, Shinji Hashizume^b

^a京都工芸繊維大学, ^b有限会社エステリア
^aKyoto Institute of Technology, ^bEstia Inc.

世界中で汎用に用いられているヘベア天然ゴムの代替ゴムとして、最も注目されているワユール天然ゴムの高性能化への指針を示すべく、ワユール天然ゴムに含まれると考えられる非ゴム成分をイソプレンゴムに配合し、そのモデルゴム配合物を *in situ* 亜鉛 K 殻 X 線吸収微細構造測定に供した。その結果、ワユール天然ゴム中に含まれる非ゴム成分が加硫反応に影響を及ぼすことが示された。

キーワード： 加硫、ワユール天然ゴム、*in situ* XAFS 測定

背景と研究目的：

免震ゴムや航空機用タイヤ等の製品に代表されるように、硫黄架橋天然ゴムは我々の生活に必要不可欠である。約 175 年の歴史を有するゴムの加硫反応は、様々な製造法等の発展により[1]、目覚ましい発展を遂げてきた。しかし、その硫黄架橋構造形成の反応機構は未だ十分には明らかにされておらず、今後の低炭素化時代における安全で安心な社会の構築に役立つ高性能ゴム製品製造のため、その解明が急がれている。

一方、近年頻発している地球規模の異常気象等により、東南アジアで栽培されるヘベア天然ゴムの生産量の不足が世界的な社会問題ともなりうる状況にある[2]。その一つの解決案として、ヘベア代替天然ゴムの実用化が挙げられる。しかし、天然ゴム中には、多糖などの非ゴム成分が含まれていることから、それらの存在下における適切なゴム材料製造における配合技術の確立は、今後の天然ゴムの需要を満たすために極めて重要となる。

そこで本研究では、ヘベア天然ゴムの代替天然ゴムとして最も期待されているワユール天然ゴムに対する適切な加硫反応の条件の検討を行うことを目的として、先ず、合成天然ゴムとして知られるイソプレンゴム (IR) に多糖を添加することによる影響を検討したので報告する。

実験：

ワユール天然ゴムのモデルゴムは、室温下、二本ロールを用いて、IR に多糖 (以後、本報告書では PS と略す)、酸化亜鉛 (ZnO)、ステアリン酸 (StH) を混練して作製した。*in situ* 亜鉛 K 殻吸収端 X 線吸収微細構造 (Zn K-edge XAFS) 測定は、透過法でモノクロメーターとして Si(311)を用いた。測定は、配合物を加熱用セルに装填し、Spring-8 の BL14B2 にて 144 °C で測定を行った。また、IR に ZnO と StH を添加した系は、PS を添加したモデルゴムの参照試料として同様の方法により作製し、*in situ* Zn K-edge XAFS 測定に供した。各試料コードはそれぞれ IR-PS-ZnO-StH 及び IR-ZnO-StH である。得られたデータは、ソフトウェア Athena を用いて解析した。

結果および考察：

図 1 に *in situ* Zn K-edge XAFS 測定で得られた 144°C における IR-PS-ZnO-StH と IR-ZnO-StH の吸収端近傍領域の XAFS スペクトルを示す。点線で示す IR-PS-ZnO-StH のスペクトルの吸収端エネルギーと 9675 eV 付近のショルダーピーク形状は、実線で示す IR-ZnO-StH スペクトルとそれぞれ異なっていることが判った。この結果は、我々が報告している反応中間体“複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体” [3]の生成に PS が影響を及ぼしていることを示唆した。従って、加硫反応の鍵物質である反応中間体生成に関する探究は、ワユール天然ゴムを有用なゴム材料とし

て加工するために、必要不可欠であることが判った。

今後の課題：

得られた XAFS スペクトルについて、成分分離を行うなど、引き続き *in situ* Zn K-edge XAFS スペクトルのデータ解析を行う。そして、今回の実験結果から示された PS の反応中間体生成に対する影響を明らかにする。

また、他の非ゴム成分による影響や硫黄含有系における Zn K-edge XAFS 測定結果の検討を定量的に行う。そして、その結果を引張物性や動的粘弾性などの物性試験結果や、SPring-8 の BL-40XU ラインで行う伸長結晶化挙動分析結果と相関付ける。

結果の総括を行い、ヘベア天然ゴムの代替ゴムとなりうるワユレ天然ゴムの高性能化につながる知見を提出する。

参考文献：

- [1] Coran, A. Y. *The Science and Technology of Rubber*, 2nd ed.; Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R., Eds.; Academic Press: San Diego, 1994.
- [2] Ikeda, Y.; Tohsan, A.; Kohjiya, K.: Renewed Consideration on Natural Rubber Yielding Plants: A Sustainable Development Standpoint, in “Sustainable Development: Processes, Challenges and Prospects”, Nova Science Publishers, New York, Chapter 3, pp. 65-85, 2015.
- [3] Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Ohashi, T.; Yokohama, H.; Minoda, S.; Kobayashi, H.; Honma, T. *Macromolecules* **2015**, *48*, 462–475.

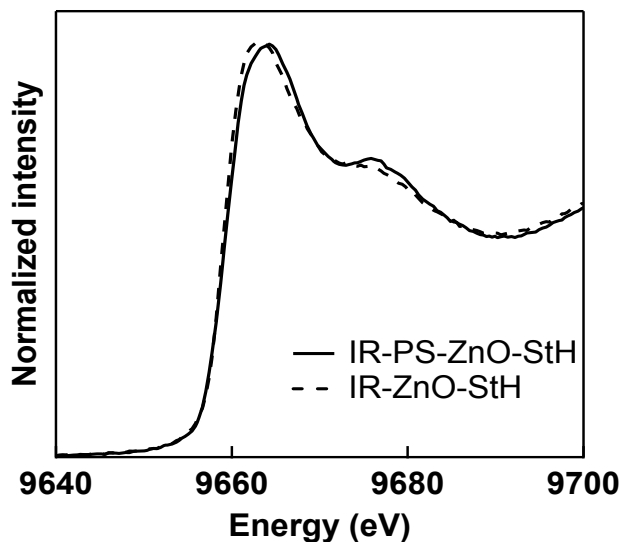


図 1. 144°C における IR-PS-ZnO-StH と IR-ZnO-StH の吸収端近傍領域の Zn K-edge XAFS スペクトル。