### 2011B3360

### **BL08B2**

# イオン液体前処理セルロースの微細構造解析

# Structural Analysis of Cellulose Pretreated with Ionic Liquids by Means of Small-Angle X-ray Scattering

荻野 千秋<sup>1</sup>, 桑本 滋生<sup>2</sup> Chiaki Ogino<sup>1</sup>, Shigeo Kuwamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>神戸大学,<sup>2</sup>兵庫県立大学放射光ナノテクセンター <sup>1</sup>Kobe University, <sup>2</sup>Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

**概要:** バイオマスを原料としたバイオエタノールの生産において,バイオマスの主成分である結晶性セルロースを効率良く酵素にて分解するための前処理溶媒としてイオン液体が注目されている.このイオン液体の前処理によってセルロースの結晶構造が破壊され,酵素による分解性向上に繋がると考えられるが,セルロース中の構造変化の詳細については分かってない.そこで本研究では,イオン液体による前処理によって生じるセルロース中の構造変化を小角X線散乱測定により検証した.

キーワード: イオン液体,バイオマス,セルロース,小角X線散乱

### 背景と研究目的

近年,化石燃料の枯渇や地球温暖化などの問題が深 刻化しつつあり、新たなエネルギーとしてリグノセル ロース系バイオマスを原料としたバイオエタノールの 生産に注目が集まっている. リグノセルロース系バイ オマスの主成分であるセルロースは、セルロース分解 酵素 (セルラーゼ) によってグルコースへと分解され、 酵母が発酵を行うことでエタノールが生産される.し かし、セルロースからのバイオエタノール生産におけ る問題点として、セルロースの結晶性の高さに起因す る難分解性が挙げられていた. そのため、セルラーゼ によるセルロース分解効率は極めて低く、これがバイ オエタノール生産における大きなボトルネックとなっ ている. そこで, セルロースの結晶構造を破壊して分 解効率を向上させるための前処理溶媒としてイオン液 体に着目した.イオン液体とは、100°C未満で液体と して存在する有機塩であり,熱安定性が高く,不揮発 性・不燃性を示す「グリーン」な溶媒である. イオン 液体がセルロースを溶解することが報告されて [1] 以 来,イオン液体はセルロースの前処理剤として注目を 集めている.しかしながら、イオン液体の前処理が、セ ルラーゼの分解性向上に繋がるセルロースのどのよう な構造変化を伴うのかについてはよく分かっていない. そこで本研究では, 異なるイオン液体により前処理し たセルロースの分子構造を小角X線散乱測定 (SAXS) により検証することを目的とした.

#### 実験

セルロースの前処理には、これまでにセルロース を溶解することが報告されている4種類のエチル-メチルイミダゾリウム系イオン液体([Emim][DEP], [Emim][OAc], [Emim][Cl], [Emim][EtSO<sub>3</sub>])を用い た.それぞれのイオン液体(4 mmol/l)に結晶性セル ロース(Avicel PH-101)100 mgを加え,加熱・攪拌 することで完全に溶解させ、室温で放冷後、貧溶媒を 添加することでセルロースを再生させイオン液体膨潤 セルロース(以下膨潤セルロース)を得た.得られた膨 潤セルロースを滅菌水で洗浄しイオン液体を洗い流し て測定に利用した.また、非晶性セルロースをリン酸 水溶液にて膨潤させたリン酸膨潤セルロース PASC も 同時に測定した.それぞれのセルロース濃度は10%と なるように調整した.

SAXS 測定は兵庫県ビームライン BL08B2 にて実施 した.利用X線波長は 0.10 nm, SAXS カメラ長 6,000 mm とし,検出器はイメージングプレート((株)リ ガク R-AXIX-IV++)を利用した.得られた二次元散 乱像は, Fit2Dを用いて円環平均し一次元散乱像とし 解析に使用した. 膨潤セルロースの測定には, 溶液散 乱用セル (窓材;合成石英, 光路長;3 mm)を利用し た. 膨潤セルロースを適当な大きさに切断し, 水で満 たした溶液散乱用セルへ挿入し浸水状態で測定した.

### 結果および考察

SAXS測定から得られたリン酸膨潤セルロース PASC と4種類のイオン液体で前処理した膨潤セルロースの 散乱曲線を Fig. 1 に示す.イオン液体で前処理した 膨潤セルロースの散乱曲線はそれぞれ異なっており, 膨潤セルロースの構造が前処理するイオン液体の種類 に依存して変化することが判明した.また, SAXS 測 定によって膨潤セルロース中の構造変化を明確に捉え ることができることが分かった.

イオン液体による前処理により,結晶性セルロー スの結晶構造が部分的に破壊されることが広角散乱 (WAXS) 測定の結果から報告されており [2], SAXS 散 乱曲線の差は,イオン液体による前処理によって生じ る膨潤セルロース中の微結晶ミクロフィブリル構造に 由来すると考える.そこで,得られた散乱曲線にランダ ム二相系の構造解析で用いられる Debye-Bueche(DB) 関数 [3] によるフィッティングを当てはめて解析を行 う.この際に,膨潤セルロース中のミクロフィブリル が膨潤網目の階層構造を形成することを想定し,二つ の DB 関数の和による下記の関数でフィッティングを 行った.

$$I(q) = \frac{I(0)_{DB1}}{(1+c_1^2 q^2)^2} + \frac{I(0)_{DB2}}{(1+c_2^2 q^2)^2}$$
(1)

(1) 関数中の相関長 c<sub>1</sub> ならびに c<sub>2</sub> は, それぞれ膨潤 セルロース中の微結晶ミクロフィブリルのサイズ (幅) とミクロフィブリル間距離の指標と考える. Fig. 2に 得られた散乱曲線の DB プロット (q<sup>2</sup> vs I(q)<sup>-1/2</sup>) な らびに DB フィッティングの結果を示す. DB プロッ トの結果, イオン液体で前処理した膨潤セルロースの 散乱曲線は, 広角度域で直線性を示し, (1) の関数によ り良いフィッティングを得られた. このことから, イオ ン液体で前処理した膨潤セルロースは, ミクロフィブ リルの膨潤網目による階層構造を形成していると考え る. これに対し PASC の散乱曲線は, 直線領域がなく (1) 関数によるフィッティングが不十分であった. これ は, PASC は完全な非晶構造であるため微結晶ミクロ



Fig. 1. SAXS profiles of celluloses pretreated with several ionic liquids.



Fig. 2. Debye-Bueche plot obtained from scattering of cellulose pretreated with ionic liquids.

フィブリル構造を形成していないためである.すなわ ち、イオン液体で前処理した膨潤セルロースのそれぞ れの SAXS 散乱曲線の差は、微結晶ミクロフィブリル 構造に由来することを示唆している. Fig. 2中の(1) 関数によるフィッティングから得られた相関長 c<sub>1</sub> と c<sub>2</sub> は、前処理イオン液体の種類により明確な差が観察 されており、膨潤セルロースのミクロフィブリル構造 と膨潤網目構造が前処理イオン液体の種類により異な ることが判明した.このことから、前処理イオン液体 の種類によって生じる膨潤セルロース中の微細構造の 変化によって、セルラーゼのセルロース内への透過性 が変化することが、セルロースの分解性の違いに関連 していると考える.

### 今後の課題

今回の SAXS 測定によって, イオン液体の前処理に よるセルロースのセルラーゼ分解効率の向上が, セル ロース中の微結晶性ミクロフィブリル構造と膨潤網目 構造の変化に関係していることが判明した. 今後は, セルラーゼ分解性に関係する物性データの取得を行い, 構造との相関性について考察を進めていくと共に, ブ チル-メチルイミダゾリウム ([Bmim]) 系イオン液体で の前処理についても検討を進めていく予定である.ま た,今回測定できなかった領域 (特に広角方向, Porod 領域) の SAXS 測定を行いミクロフィブリルの断面径 ならびに表面構造の検証を行うと共に, WAXS との同 時測定による結晶構造との同時解析を実施する.イオ ン液体の前処理によるセルロース構造の変化を更に詳 細に検証していく予定である.

- Y. Fukuya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno: Green Chem. 9, 44 (2008).
- [2] Uju, Y. Shoda, A. Nakamoto, M. Goto, W. Tokuhara, Y. Noritake, S. Katahira, N. Ishida, K. Nakashima, C. Ogino, N. Kamiya: *Biore-source Technology* **103**, 446 (2012).
- [3] P. Debye and A. M. Bueche: J. Appl. Phys. 20, 518 (1949).

### 2012A3365

### **BL08B2**

# 天然ゴム結晶の応力下での変形挙動の解析

# Studies on the Crystal Deformation under the Stress by Wide Angle X-ray Diffraction

中前 勝彦, 竹田 晋吾, 横山 和司, 松井 純爾 Katsuhiko Nakamae, Shingo Takeda, Kazushi Yokoyama, Junji Matsui

兵庫県立大学放射光ナノテクセンター Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

**概要:** 天然ゴムはその特異な特性のためにタイヤ,ベルトをはじめとして日常的にも工業的にも古くから幅 広く使用されているが,その結晶物性は必ずしも解明されているとはいえない.特に,引っ張り変形過程にお ける結晶化挙動はゴムの力学的物性に大きな影響を与えることは古くから知られているが結晶相の力学物性は 報告されていない.本実験では引っ張り応力下での結晶相の変形過程を WAXS 法により観察し,結晶弾性率 算出のための解析をおこなった.

キーワード: 天然ゴム, 延伸, WAXS (広角 X 線散乱), 結晶弾性率

### 背景と研究目的

天然ゴムは過去 100 年以上タイヤ,ベルトをはじ め数多くの産業において使用されている.天然ゴム は引っ張り応力下では結晶化することは古くから知ら れており,結晶化がゴムの物性に大きな影響を与える ことが推定されているが,応力下での結晶構造変化と 結晶相の弾性率の測定はまだ報告されていない.結晶 弾性率は結晶相と非結晶相からなる高分子材料では その材料の極限の弾性率を表すものであり,結晶相中 の分子鎖の骨格構造と密接な関係にある.われわれは これまで数多くの高分子の結晶弾性率を測定してき た [1,2].しかし,天然ゴムの延伸応力下でのみ発生 する結晶相の弾性率はまだ報告されていないので,専 用引っ張り装置を作製し,天然ゴム試料を延伸しなが ら結晶相の変形を解析し,弾性率の算出を試みた.

### 実験

測定はビームライン BL08B2 においてエネルギー 12 keV の X 線をもちいて行った.

天然ゴムから厚さ1 mm のシートを作製し,延伸 器に幅2 mm,厚さ1 mm の天然ゴム試料を試料長 10 mm にセットし,15 mm/分の速度で延伸しながら (040)面間隔を算出し,延伸と共にどの様に結晶相が 変形するかを観察した.

#### 結果および考察

Fig. 1 には延伸中に得られた (040) 反射の散乱パ ターンを示した. 延伸するにつれて (040) 面の 2 $\theta$  は 低角度側に移動して結晶相が引き伸ばされていること が明らかである.



Fig. 1. Diffraction patterns and peak shift by different stress.

この延伸器には延伸中の力を測定するためにロード セルをセットしており WAXS 測定と同時に試料にか かる応力を連続的に検出した. Fig. 2 には (040) の 2θ と測定位置を表す番号 (位置によって応力が異なる)を示した.番号が大きくなるにつれて延伸倍率が増大し,大きな応力になる.



Fig. 2.  $2\theta$  of (040) and different numbers which mean the different stress.

Fig. 2の測定番号は各々異なる延伸倍率と延伸ゴム に掛かる応力を現している。本実験で使用した天然ゴ ムは約5倍延伸までは非結晶性であるが、それを過ぎ て結晶化が始まると共に延伸には大きな力が必要にな る。同時に測定した応力とその時の散乱曲線の(040) 反射のピーク位置から求めた結晶の歪を Fig. 3 に示 した.

Fig. 3の結果は延伸試料に掛かる応力とその時の (040)面間隔の歪みを示している.この勾配が延伸に より発生した配向結晶が更に大きな応力で引っ張られ る時の弾性率(約10 GPa)を意味している.今回の 測定では延伸試料の断面積を正確に計測することがで きずに、ゴムの変形において仮定される等体積変化を 仮定したので正確な弾性率を決定するには再度形状測 定を正確に計測することが必要であると考えられる.



Fig. 3. Stress-strain curve along to the c-axis of natural rubber crystal.

#### まとめと今後の課題

今回の実験に於いて最も問題になった点は試料に掛 かる応力の算出である.ゴムは5倍10倍と応力下で 大変形が可能であり,かかる力は計測できるが,応力 に換算するには断面積が必要になる.今回はこの天然 ゴムの変形には等体積変化を仮定して応力を算出し た点が問題として残った.計測中試料の断面積変化を 計測する手法の導入が必要であることが結論として言 える.

- I. Sakurada, T. Ito and K. Nakamae: J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symposia 15, 75-91 (1966).
- [2] T. Nishino, N. Miki, Y. Mitsuoka, K. Nakamae, T. Saito and T. Kikuchi: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 37, 3294-3301 (1999).

2012B3220, 2013A3220

BL24XU

# 各種材料のX線イメージングによる機構の解明

# Investigation of Materials and Devices by X-ray Imaging

高原 達夫,高橋 照央,福満 仁志,木村 宏,東 遥介,中津 和弘

Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Yousuke Azuma, Kazuhiro Nakatsu

株式会社住化分析センター 技術開発センター Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

**概要:** リチウムイオン電池電極断面における充放電の分布を,マイクロビーム X 線を利用した蛍光 X 線マッ ピングと XAFS 測定により評価した.急速放電後の電池電極では,正極活物質中のニッケルの価数が集電体か らの距離により異なる様子が観測された.

キーワード: リチウムイオン電池,マイクロビーム X 線, XAFS

### 背景と研究目的

リチウムイオン電池 (LIB) はリチウムイオンの移動 により特性を発揮することから,高性能電池の開発に はリチウムイオンの移動・貯蔵の把握,制御が重要で ある.リチウムイオン電池の充放電時には,電極構造 や導電ネットワークの影響により不均一に充放電反応 が進行すると考えられる.反応の均一性はレート特性 や電池容量といった電池性能に大きく影響すると考え られており,反応制御のためには充放電の不均一を把 握する分析手法が必要である.

LIB 電極面内における不均一の把握には2次元 XAFS が頻繁に利用されている [1]. 一方で電極断面の不均 一の観察についてはその数は少ないが,実際にリチウ ムイオン,電子の移動が起こる断面方向の不均一の観 察も重要であると考えられる.そこで本課題では LIB 電極断面の不均一を把握するためマイクロビーム X 線を利用した XAFS 測定による検討を行った.

### 実験

測定に利用する電極試料は以下の手順にて作製を行 った. 正極には NCA(Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>), 負極 には天然黒鉛, 電解液に非水系電解液 (電解質 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> を含むエチレンカーボネート (EC) とジエチル カーボネート (DEC) の体積比 1:1 混合溶液) を用い たコインセルを製作した.充放電は理論容量に対して 3 C(理論容量を有する電池が 20 分で充放電終了とな る電流値)の条件で実施した.放電後すぐにグローブ ボックス内部にてコインセルを解体し,電極を DEC で洗浄した.その後,アルゴンイオンリミングにより 電極断面を加工し,測定に供した.

マイクロビーム XAFS 実験は SPring-8 兵庫県ビー ムライン BL24XU にて実施した.ビームサイズ縦1 µm×横2µmのX線を試料に照射し,ライトル検出 器を利用して蛍光X線マッピングと蛍光XAFS 測定 を行った.蛍光X線マッピングはニッケルのK吸収 端付近の異なる2つのエネルギーで実施し,蛍光X線 強度の比を取ることでニッケル酸化状態を把握した. 蛍光XAFS 測定はマイクロビームX線を電極断面の 目的の位置に固定し,ニッケルのK吸収端における XANES 測定も実施した.

#### 結果および考察

Fig. 1 に 3 C で放電した NCA 正極断面の分析結 果を示した.マイクロビーム X 線を利用し,ニッケ ルの吸収端前後のエネルギー (8342 eV, 8353 eV) で 試料断面の蛍光 X 線マッピング像を取得した.2つの マッピング像を演算処理して得た蛍光 X 線強度比率 を Fig. 2(a) に示した.蛍光 X 線マッピングの強度比 率が面内で異なっていることから,試料断面で充放電



Fig. 1. Fluorescence X-ray (Ni K $\alpha$ ) images of the cross section of NCA cathode after the discharge at 3 C rate (a) E = 8342 eV (b) E = 8353 eV.



Fig. 2. (a) Fluorescence X-ray (Ni K $\alpha$ ) intensity ratio image. (E = 8353 eV / E = 8342 eV) (b) Ni K-edge XANES spectra obtained at designated positions in Fig. 2(a).

深度に不均一が生じていると考えられる.集電体に近い領域は放電状態の活物質が多く,集電体から離れた 領域は充電状態を維持した活物質が残っている様子が 確認された.

電極断面の指定した位置においてマイクロビーム X線を利用して得られた XANES スペクトルを Fig. 2(b) に示した. 蛍光 X線マッピングの強度比率が不 均一であった結果と対応して吸収端がシフトしたスペ クトルが得られた. 特にポイント①の活物質において はマクロ的には放電後にもかかわらずニッケルの価数 が高価数であること, つまり充電状態が残っている状 態であると考えられる.

#### まとめと今後の課題

SPring-8 の高輝度 X 線の特徴を活かしたマイクロ ビーム X 線によるリチウムイオン電池断面のマッピ ング測定を行い,充放電不均一に関する情報を得るこ とができた.今後は面内における 2 次元的な充放電の 不均一を捉えるイメージング XAFS も実施すること で,リチウムイオン電池の充放電反応の不均一性を総 合的に分析する予定である.

### 事業への貢献

# 参考文献

本課題で得られた成果は電極材料の微小領域におけ る化学状態解析に利用することが可能であり,蓄電池 開発における評価手法として利用されている. [1] 山重 他: 第53回電池討論会要旨集 2C19, (2012).

# 2012B3325 2013A3325 2013B3325 2014A3325

#### **BL08B2**

# XAFS によるエネルギーデバイス材料の局所構造解析 Structure Analysis of Energy Device Materials by XAFS

高原 達夫, 高橋 照央, 福満 仁志, 木村 宏, 東 遥介, 藤本 智成, 中津 和弘 Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Yousuke Azuma, Tomonari Fujimoto, Kazuhiro Nakatsu

> 株式会社住化分析センター 技術開発センター Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: ガス雰囲気下における排ガス浄化触媒の価数変化を *in situ* XAFS 測定により評価した. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を試料として酸化,還元反応を QXAFS(Quick XAFS) により時間分解測定した. その結果,酸化,還元過程 で反応次数が異なることが確認できた.

**キーワード:** 排ガス浄化触媒, in situ XAFS

### 背景と研究目的

排ガス触媒をはじめとする不均一系触媒は,活性の 向上や貴金属低減などを目指して活発に研究開発が行 われている.近年では資源リスクに対応するために代 替材料を開発する必要性が高まっている.このような 課題を解決する手段の一つとして,触媒が利用される 実駆動環境における活性発現や構造変化などの挙動を 把握することが有効と考えられる.

X 線吸収微細構造 (XAFS) は着目元素の価数や元 素周辺の局所構造が観察できる手法である. X 線の高 い透過能力を活かした *in situ* XAFS 実験も盛んに行 われており,ガス雰囲気や温度を制御した環境下で, 価数や局所構造と活性の相関について議論されてい る [1].

in situ 実験で重要なポイントの一つとして, in situ セルのデッドボリュームの少なさが挙げられる. デッ ドボリュームの大きいセルを用いた場合, 流入させる ガスが切り替わる際にかかる時間が長くなってしまい, 速度論的議論が難しくなる可能性がある. そこで本課 題では, デッドボリュームが少ない in situ セルを利用 した in situ XAFS 実験系を構築し, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を対象 試料として酸化、還元反応の QXAFS(Quick XAFS) 測定を実施した.

### 実験

試料として Pd(5w%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた. 粉末試料約 200 mg をペレット成形し, ガスのデッドボリューム が少ない *in situ* XAFS セルに導入した. セル内部を He ガスでパージしながら 400°C まで加熱した. 温度 を一定に保ち, O<sub>2</sub>(5%) / He もしくは H<sub>2</sub>(1%) / He ガスをセルに導入して Pd の酸化, 還元反応過程を時 間分解測定した.

QXAFS 測定は兵庫県ビームライン BL08B2 で Pd のK吸収端を利用して実施した.測定はスキャン時間 10秒,測定インターバル(測定を始めてから次の測定 が開始されるまで)を 20秒と設定した.検出器には イオンチャンバー(IC)を利用した.QXAFS 測定の 際のエネルギー軸校正には PdO 粉末を BN(窒化ホウ 素)に希釈した試料を利用した. $I_0$  チャンバーと $I_1$ の 間に *in situ* セル, $I_1$  チャンバーと  $I_2$  チャンバーの間 に PdO を入れて測定した.得られたデータは Athena により解析した.

### 結果および考察

Fig. 1 に 400°C で酸化状態にある Pd 触媒が水素 により還元されていく過程の XANES スペクトルの 変化を示した.また Fig. 2 には還元状態にある Pd 触 媒に酸素を導入した時の XANES スペクトルの変化を



Fig. 1. A series of Pd K-edge XANES under the reaction of  $Pd/Al_2O_3$  and  $H_2(1\%)/He$ .



Fig. 2. A series of Pd K-edge XANES under the reaction of  $Pd/Al_2O_3$  and  $O_2(5\%)/He$ .

示した. それぞれの XANES スペクトルにおいて, 変 化量が大きい X 線エネルギーにおける吸光度 (図中に 点線で表示)を時間に対してプロットすると, ガス導 入直後の吸収スペクトルの経時的変化を確認できた.

これら時間に対するプロットによると、還元過程で は直線的に変化しているが、一方で酸化過程では曲線 的な吸光度の変化を示した。Pd の酸化反応は1次反 応であり、一方の還元反応は触媒表面への吸着過程が 律速にはならない0次反応であることを反映している と考えられる [2]. デッドボリュームの少ないセルを 利用して *in situ* 実験を行うことで、反応次数に関す る情報を取得できることが確認できた.

## まとめと今後の課題

ガス雰囲気下における触媒の価数変化について, in situ XAFS を利用して解析を実施した. ガス雰囲気に おける測定系の構築を行い, SPring-8 BL08B2 で利 用できる高強度 X 線を用いた時間分解測定により,反 応次数に関する知見を得ることができた. 今後は Q-MS(四重極質量分析計) を利用したガス分 析を組み合わせることで, 価数と反応活性の詳細を把 握する測定を計画している.

#### 事業への貢献

本課題で得られた技術の利用により,触媒反応において最も重要な因子の一つである価数がガス雰囲気, 温度によりどのような影響を受けるのかについて明らかにできる.この技術は弊社の触媒開発支援において 重要な役割を担う技術として利用されている.

- [1] 例えば、Y. Nagai, K. Dhomen, Y. F. Nishimura, H. Kato, H. Hirata, N. Takahashi: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 8461 (2013). など
- M. Katayama, K. Doi, S. Yamashita, Y. Niwa, Y. Inada: *Photon Factory Activity Report 2012* 30 (2013) B.

# 2013A3373 2013B3373 2014A3373

### **BL08B2**

# 放射光XRDによる機能性材料の精密構造解析

# Structure Analysis of Functional Materials by X-ray Diffraction

高原 達夫, 高橋 照央, 福満 仁志, 木村 宏, 東 遥介

Tatsuo Takahara, Teruo Takahashi, Hitoshi Fukumitsu, Hiroshi Kimura, Yousuke Azuma

株式会社住化分析センター 技術開発センター

Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要: 充放電中のリチウムイオン電池活物質の結晶構造を *in situ* XRD 測定により評価した.得られた XRD プロファイルを解析した結果,充放電レートにより生成される結晶構造に差異が生じていることが明らかになった.

キーワード: リチウムイオン電池, in situ XRD

### 背景と研究目的

再生エネルギーに対する社会的背景から,エネル ギーデバイスとしてリチウムイオン2次電池(LIB)に 対する期待・要望が高まっている.LIBの性能向上に は,電極材料の構造変化と電池性能の相関を理解する ことが重要と考えられる.詳細な構造変化を把握する ためには電池を解体することなく,駆動状態で材料の 変化を捉えることのできる *in situ*分析・解析技術が 必要不可欠である.そこで本課題では充放電中の電極 活物質の結晶構造変化を SPring-8 の高輝度 X 線を利 用した *in situ* XRD により解析した.

### 実験

測定に利用するラミネート電池は以下の手順にて 作製した. 正極には NCA(Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>), 負極には天然黒鉛,電解液に非水系電解液(電解質 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>を含むエチレンカーボネート(EC)と ジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1混合溶 液)を用いたラミネートセルを製作した. XRD 測定 は兵庫県ビームライン BL08B2にて大型デバイシェ ラーカメラを利用し,透過法で実施した. X線のエネ ルギーは16 keVとし,検出器には2次元半導体検出 器(PILATUS)を利用した. ラミネート電池の充放電 は理論容量に対して 0.5 C(理論容量を有する電池が 2時間で充放電終了となる電流値),もしくは2 C(0.5 時間で充放電終了となる電流値)にて実施した.充放 電中に XRD 測定を連続的に行い,電極活物質の結晶 構造変化を評価した.

### 結果および考察

#### (1) 0.5 C 充電時

充電過程の XRD プロファイルの変化および充電 カーブを Fig. 1 に示した. 13° 付近に負極のカーボン に由来するピークが現れた. このカーボン (002) ピー クは充電に伴い低角側にシフトしており, リチウムの 挿入に伴うステージ構造の変化を確認することがで きた.

次に正極活物質の構造変化について考察する.高角 側のXRDプロファイル変化をFig.2に示した.(110) ピークの回折角度から,充電に伴い層状構造を持つ活 物質は面内方向(a,b軸)に収縮していることがわかる. 層に対して垂直な c 軸方向の変化については,9°付 近に現れる(003)ピークから解析できる.この(003) ピークは初期状態では1本であったが,充電開始後, 低角側と高角側の2本に分裂した.このような挙動は ニッケルを主体とした正極活物質において,同じ結晶 系(六方晶)であっても異なる結晶相を生成すること が原因との報告例がある[1-3].c 軸とa,b 軸にそれ ぞれ異なった格子定数を持つ3つの相の存在が示され ている[2].これらの報告を参考にすると,今回の実 験では(003)ピークの低角側のピークは Hexagonal 2



Fig. 1. in situ XRD patterns of (003) region of an NCA cathode and carbon anode during the charge at 0.5 C rate.



Fig. 2. in situ XRD patterns of (018) (110) region of an NCA cathode during the charge at 0.5 C rate.



Fig. 3. in situ XRD patterns of (003) region of an NCA cathode and carbon anode during the charge at 2 C rate.

相 (H2 相),高角側に分裂するピークは元の格子定数 に近い Hexagonal 1 相 (H1 相) であると考えられる. 充電終了後は,面内方向には収縮し面外方向にはほぼ 同じ格子定数を持つ H2 相に変化していると考えられ る [2].

### (2) 2 C 充電時

充電過程の XRD プロファイルの変化を Fig. 3 に 示した. NCA(003) ピークは充放電に伴いピークシフ トが生じた. 0.5 C 条件 (Fig. 1) ではピークは 2 つに 分裂していたが, 2 C 充電では 1 つのピークのままで あった. 充放電レートにより観測される正極結晶相が 異なる研究例が報告されており [4],実験結果はこれ に類似した現象をとらえている可能性がある.

負極のカーボンに由来するピークでは、高レート充 電に伴い LiC<sub>6</sub> に帰属される 12° 付近のピーク強度が 0.5 C 条件に比べ増加した.一方で LiC<sub>12</sub> に帰属され る 12.7° 付近のピーク強度は、0.5 C 条件に比べ低下 した.高速充電により活物質の一部が優先的に反応し、 LiC<sub>6</sub> がより多く生成したと考えられる.

### まとめと今後の課題

充放電レートが電池活物質の結晶構造に及ぼす影響について, *in situ* XRD を利用し解析を実施した. SPring-8 BL08B2 で利用できる高強度 X 線や 2 次元 検出器を用いることで,高レート充放電の *in situ* 実験 でも極めて良好なデータを得ることが可能であった.

# 事業への貢献

本課題において得られた技術を利用することで,負 極にカーボンを利用した場合には正極,負極両方の挙 動を同時に把握することができた.両極の結晶構造変 化や劣化の進行を同時に把握することが可能となり, 蓄電池開発において重要な知見を得ることのできる ツールとして有効に活用されている.

- G. X. Wang, Z. P. Guo, X. Q. Yang, J. McBreen, H. K. Liu, S. X. Dou: *Solid State Ionics* 167, 183 (2004).
- [2] X. Q. Yang, J. McBreen, W. S. Yoon, C. P. Grey: *Electrochemistry Communications* 4, 649 (2002).
- [3] W. S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, X. Q. Yang: *Electrochemistry Communications* 8, 1257 (2006).
- [4] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimono, Z. Ogumi: *J. Am. Chem. Soc.* 15, 135 (2013).