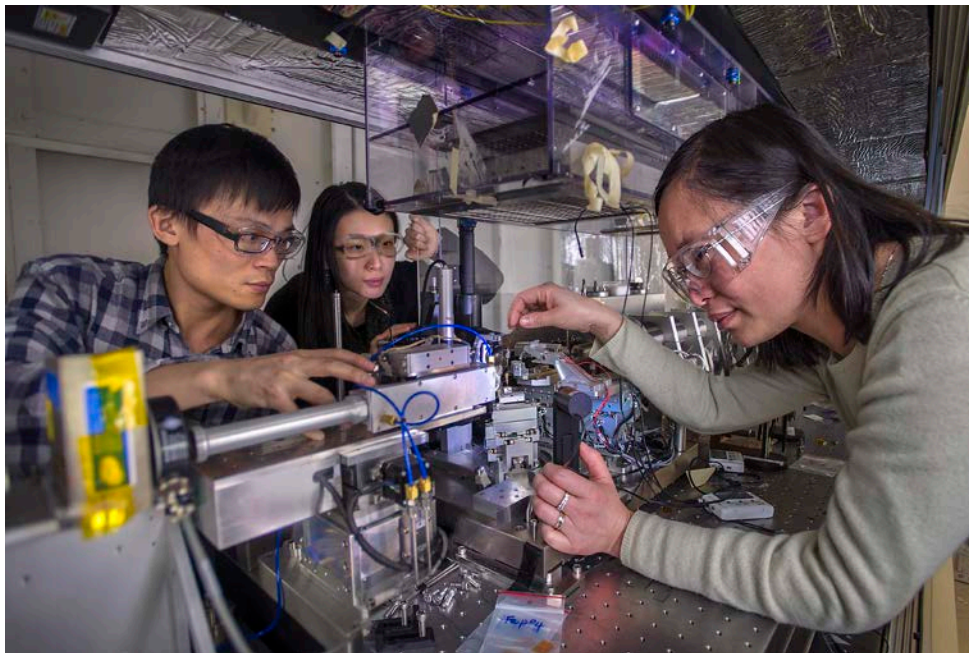


【蓄電池・エネルギーシステム分野（蓄電池）】

仮訳

電気自動車の蓄電池材料の電気化学反応を新手法により  
ナノスケールで詳細に解明（米国）

2014年8月4日



Jiajun Wang 氏、Karen Chen 氏及び Jun Wang 氏が NSLS ビームライン X8C で研究用サンプルの準備をしている。

ニューヨーク州、アプトン-米・エネルギー省(DOE)のブルックヘブン国立研究所の研究者たちが、稼働状態の一般的な電気自動車の蓄電池材料の電気化学反応を追跡するための新しい方法を使って、急速充電がなぜ本材料の性能を低下させるのかについての新たな見識を明らかにした。さらに、この研究は電気化学反応の特定のモデルを裏付ける初めての直接的な実験による証拠をもたらした。2014年8月4日に *Nature Communications* 誌で公表された本研究結果が、急速充電用のより高容量な蓄電池材料の最適化に取り組む蓄電池製造業者へのガイダンスとなる。

「私たちの研究は、蓄電池材料の充電時に、ナノスケールで構造的かつ電気化学的变化を追跡する手法の開発に焦点を当てたものでした。」と語るのは本研究をリードしたブルックヘブンの物理学者である Jun Wang 氏。彼女のグループは、蓄電池の充電時に、一般に電気自動車の蓄電池のカソード（正極）に使用される材料である、リン酸鉄リチウムに何

が生じているかを化学的にマッピングすることに特に関心があった。「私たちは、リチウムイオンがカソードからアノードに移動する際、カソードで生じる相転移（又は相変態）を捉え、観察したかったのです。」と彼女は言った。

脱リチウム化として知られる本プロセスを通して、リチウムイオンをできる限り多くカソードからアノードへ移動させることが、蓄電池を最大容量まで再充電するための鍵となり、可能な限り長時間、電力を供給することができる。なぜこれが常に起こらないのか細部を理解することが、最終的に蓄電池の性能を向上させる方法を見つけることにつながり、1回の充電で電気自動車をより遠くまで走行させることが可能となる。

「急速充電状態下の電極の様々な空間的位置で、脱リチウム化が異なって起きているのを誰もが見ることができたのは、これが初めてです。」

ブルックヘブンの物理学者  
Jun Wang 氏

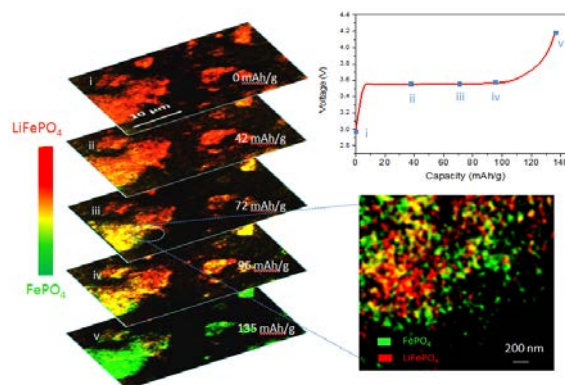
### X線像と化学的な指紋

このような蓄電池材料の分析に使われた以前の手法の多くは、全電極にわたる効果を平均したデータを出していた。これらの手法は化学的マッピング又はナノスケール画像化に必要な空間分解能が欠けており、サンプル内部の可能性のある小規模な効果や局所的な差異を見落としがちであった、と Wang 氏は説明した。

これらの手法を改善するため、ブルックヘブンのチームは、多くの科学分野の研究用に高強度 X 線ビームを提供している

DOE の科学局の User Facility である、国立シンクロトロン光源研究所

(National Synchrotron Light Source : NSLS) のナノスケール分解能透過 X 線顕微鏡(TXM)と X 線吸収端近傍分光法(XANES)の両設備を組み合わせ使用した。これらの X 線は材料を貫通して、高解像画像と分光データの両方を得ることができる。これらのデータは、画素毎に、材料中のリチウムイオンが残っている場所やリチウムイオンが移動してリン酸鉄だけが残っている場所、その他の興味深い電気化学的な詳細を明らかにする電気化学



急速充電中の複数粒子のリン酸鉄リチウムカソードの *In operando* 2D 化学マッピング（上から下）。拡大フレームが、サンプル充電中に、ある領域が完全に脱リチウム化（緑）している一方、別の領域が完全にリチウム化（赤）したままであることを示している。この不均一が、脱リチウム化が電極全体に均一に起きる低速充電に比べて、低い全蓄電池容量の原因となる。

的「指紋」のようなものである。

科学者たちは稼働中(*in operando*)の実際の蓄電池電極の複数のナノスケール粒子でできたサンプルを分析するためにこれらの手法を使った。しかし、これらのサンプルには多数の粒子の重複が起り得たため、標準的な蓄電池よりも少量の電極材料を使って同じ *in operando* 研究を行った。この方法により、科学者たちは重複のない個別の粒子内部における脱リチウム化反応の進行について、さらに進んだ見識を得ることができた。彼らは、2つの異なる充電シナリオ、つまり急速充電（電気自動車の充電ステーションで行われるもの）と低速充電（夜通しで家庭で自動車にコンセントを繋いで行われるもの）における、それぞれのシステム（複数の粒子と単体の粒子）を調査した。

### 充電速度がなぜ問題となるかについての見識

詳細な画像と分光情報により、急速充電がなぜ蓄電池容量を低下させるのかについての前例のない見識が示される。急速充電の速度では、画素毎の画像からリチウム化から脱リチウム化リン酸鉄への変換が不均一に進行することが分かる。つまり、電極のある範囲では全てのリチウムイオンが移動し、後にはリン酸鉄だけが残されている一方、他の場所の粒子には全く変化がなく、リチウムイオンを保持したままである。「フル充電」状態でさえ、幾つかの粒子はリチウムを保持し、電極容量は最大レベルを大きく下回る。

<http://www.youtube.com/embed/7V5U6ItohoY?rel=0&fs=0&wmode=transparent&showinfo=0&hd=1>

電極が充電されている間に撮影された個別粒子の動画には、個別粒子内部にリチウム化（赤）及び脱リチウム化（緑）されたリン酸鉄の相が共存している。この発見は、中間相が存在せず、ある相から別の相へ相転移が進行するとするモデルを直接裏付ける。

「急速充電状態下の電極の様々な空間的位置で、脱リチウム化が異なって起きているのを誰もが見ることはできたのは、これが初めてです。」と Jun Wang 氏は言った。

その一方、低速充電では均一な脱リチウム化が起り、電極全体にわたって (*throughout the electrode*) のリン酸鉄リチウム粒子が徐々に純粋なリン酸鉄に転換し、その結果、電極は高容量となる。

## より良い蓄電池設計への影響

科学者たちは以前から、低速充電がこの材料にとってより良いものだとわかっていた。「しかし、誰もゆっくり充電したがりません。」と言うのは論文の主執筆者である Jiajun Wang 氏。「それよりも、私たちはなぜ急速充電が低容量になるのかを知りたいのです。私たちの研究結果が、その理由を説明する手掛かりとなり、将来の急速充電／高容量蓄電池の開発を助ける産業界向けのガイダンスを提供できるでしょう。」

例えば、厚さや多孔性といった物理的構造又は電極の構成の不整合により、相転移が電極のある部分では他よりも効率良く起こる場合がある。「ですから、製造業者は、蓄電池材料の個別の特性のみに焦点を当てるのではなく、全部分が均一で、部分的でなく、全ての粒子が反応に関わる電極を作る方法に目を向けたいのです。」

また、個別粒子の研究において、単一粒子内に 2 つの異なった相、つまり、リチウム化リン酸鉄と脱リチウム化した、すなわち純粋なリン酸鉄が共存することを、初めて発見した。この発見は、脱リチウム化の相転移のモデル、つまり、中間相が存在せず、ある相から別の相に進むことを認めるものである。

「これらの発見は蓄電池材料の改善を進めるための根本的な基礎を提供します。」と Jun Wang 氏。「さらに、この研究は実際に蓄電池が稼働している状態で複雑な働きをする蓄電池材料を理解するためにナノスケール画像と分光技術を利用するというユニークな能力を明示しています。」

論文では、この *in operand* アプローチが燃料電池や触媒のような他分野及び環境やバイオ科学で応用できると言及している。

NSLS よりも 10,000 倍も強力な X 線を放射する [NSLS-II](#) での、これらの手法を用いたさらなる研究は、さらに高い解像度を得て、材料の物理的、電気化学的特性についてより深い見識をもたらし、これらの特性が性能に与える影響を科学者たちがより一層明確にすることを可能にするだろう。

Yu-chen Karen Chen-Wiegart 氏も本研究に貢献した。本研究は、ブルックヘブン国立研究所の研究所特定研究(Laboratory Directed Research & Development: LDRD)による支援を受けた。NSLS の使用は DOE 科学局の支援による。

ブルックヘブン国立研究所は DOE の科学局(Office of Science)の支援を受けている。科学局は、米国における物理科学の基礎研究の最大のサポーターであり、現在の最も喫緊の課題に取り組んでいる。詳しくはウェブサイト [science.energy.gov](http://science.energy.gov) を参照のこと。

## 関連リンク

[学術論文：「In operando tracking phase transformation evolution of lithium ion phosphate with hard X-ray microscopy」 DOI: 10.1038/ncomms5570](#)

翻訳：NEDO（担当 技術戦略研究センター 勝本 智子）

出典：本資料は、ブルックヘブン国立研究所の以下の記事を翻訳したものである。  
“New Method Provides Nanoscale Details of Electrochemical Reactions in Electric Vehicle Battery Materials”  
<http://www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=11655>