

# 蓄電池電極反応の時間・空間分解解析

片山真祥

立命館大学生命科学部 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

稲田康宏

立命館大学生命科学部 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

## 要旨

蓄電池電極反応の空間分布を時分割で追跡するために、鉛直方向波長分散型 XAFS 法を開発した。マンガン酸リチウム正極を用いたリチウムイオン電池において、低レートでの低電流充電過程では見られない不均一な反応分布が、電位ジャンプ後の定電圧充電過程では出現することを明らかにした。また、リン酸鉄リチウム正極における反応チャンネルから周囲へと広がる分布の時間変化を、反応開始因子の拡散を考慮したモデル関数で再現することに成功した。

## 1. はじめに

電極反応をリアルタイムで追跡することは、実用化されている蓄電池の性能の向上や新規電池材料の特性評価にはもちろんのこと、固体電池に代表されるような新しいタイプの電池内部で起こる現象を知る上でも重要なステップである。放射光や中性子をプローブとする分光法や回折法は、そのための中心的な役割を果たしている。X線回折法は高速充放電過程での結晶相の変化を追跡することができるため、これまで存在が明らかではなかった中間状態の観測にも成功している<sup>1)</sup>。X線吸収微細構造 (XAFS) 法は、非晶質も含めた系内の吸収原子の化学状態を捉えることができるため、電子状態の変化を伴う電極反応の解析には有効な手法である。遷移金属元素に対しては以前から適用されているが<sup>2)</sup>、電極反応に軽元素が重要な役割を果たす事も多く、軟 X線領域での XAFS も重要性を増してきている<sup>3,4)</sup>。

XAFS では一定の X線エネルギー範囲を測定することが不可欠であり、時間分解測定に適用するには、エネルギースキャンにかかる時間をどのように克服するかが課題である。一般的な硬 X線領域の XAFS ビームラインは二結晶分光器を備えており、この動作速度の向上が図られてきた<sup>5,6)</sup>。分光器の高速掃引による測定は、電極反応や化学反応の追跡に十分なほど高速化されてはいるが、エネルギーごとに異なる時刻の測定であることは留意すべきである。波長分散型 XAFS (DXAFS) 法は分光器の掃引をせず、一定のエネルギー範囲の光を同時に試料に照射するという発想から生まれた手法である<sup>7)</sup>。湾曲結晶を白色光の分光に用いて、結晶の位置ごとに連続的に異なる角度で入射・回折した光を試料上に集光させ、試料からの透過光強度を位置敏感検出器で測定する。反応の連続的な追跡や、

ポンプ-プローブ実験を 1パルスの放射光で行うことも可能である。DXAFS の詳細や時間分解解析への応用については、これまでの記事を参照されたい<sup>8,9)</sup>。

リチウムイオン電池 (LIB) は、携帯型デバイスの電源として広く普及しており、近年では、電気自動車に向けた大容量で高出力な LIB の開発も進められている。電気自動車用途には、LIB の特徴である高いエネルギー密度だけではなく、レート特性、温度特性、安全性のさらなる向上が求められている。電池特性の向上には、新規材料の開発はもちろん必要であるが、実用化されている系についてもその反応機構を十分に理解し、最適化することが重要である。実電池のその場観察は、電池を解体して行った分析やモデル系の分析では見えてこなかった現象を見出す可能性がある。電極反応のその場観察により明らかになった現象の一つに、電極反応の不均一な分布がある。LIB のように活物質が粒子状で、導電助剤と混合して作製する合剤電極では、微視的には各々の活物質粒子が異なる反応環境に置かれている。Fig. 1 に模式的に示すように、LIB 正極には一般的にリチウムと遷移金属の複合酸化物が活物質として用いられ、導電性炭素材料および高分子の結着材と混合し、集電体上に塗布して作製される。このような合剤電極は複雑な三次元構造と種々の界面を持っており、集電体までの導電パスや電解液の浸みこみなど、電極構造に由来するパラメーターが電池の充放電特性に寄与していると考えられる。シート状の正極はセパレーターや負極シートと共に電池内に効率よくパッキングされるが、電極シート中央部と端部あるいは円筒形電池での外縁部と芯部など、電池構造に由来する要因も反応分布に寄与する可能性がある。LIB の電極反応の空間分布に関しては、以前から XAFS や X線回折を用いた研究で報告されており<sup>10,11)</sup>、不均一性を生じる原因が検討されてきた。筆者らのグループで

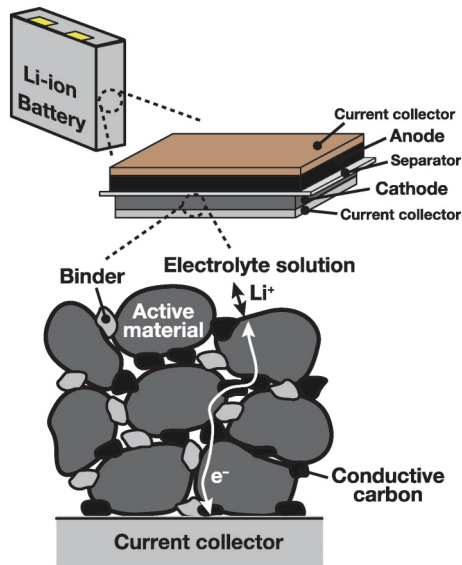


Fig. 1 (Color online) Schematic image of electrode reaction in lithium ion battery.

は、電池の構造に由来する反応の分布だけではなく、活物質の特性に由来する特徴的な分布の発生とその詳細を明らかにしてきた<sup>12,13</sup>。電極反応の空間的な偏りは、長期の使用による劣化や局所的な大電流による事故を引き起こす可能性もあり、その原因や発生メカニズムを十分に理解しておく必要がある。

LIBの正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状岩塩型構造を持つ化合物が代表的であるが、充電状態での構造安定性や資源の観点からリン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )やスピネル型マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )が注目されている。鉄系活物質であるリン酸鉄リチウムは電気伝導性が低く、当初は電池材料への適用が難しいと考えられていたが、粒子の微細化と炭素コーティングにより性能が大きく向上することが明らかになった。 $\text{LiFePO}_4$ 正極では、 $\text{LiFePO}_4$ と $\text{FePO}_4$ の二相共存で反応が進行すると考えられ、粒子レベルの反応メカニズムはドミノカスケードモデルによって説明されている<sup>14</sup>。これは、充放電過程でリチウムの割合が連続的に変化する層状化合物とは大きく異なり、興味深い系である。また、電極反応が均一に進行しない現象が $\text{LiFePO}_4$ 正極を用いた系で報告されており<sup>10,11</sup>、セルの形状や充放電レートが関与していると指摘されたが、詳細は明らかになっていなかった。

筆者らは、空間分解XAFS法を用いて種々の正極活物質を用いたLIBについて反応分布を解析し、特徴的な分布を示す $\text{LiFePO}_4$ <sup>12</sup>や $\text{LiNiO}_2$ <sup>13</sup>がある一方、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や $\text{LiCoO}_2$ では顕著な面内方向の分布が生じないことを突き止めた。これらの結果は、マクロな電極反応の特性を理解する上で極めて重要な知見である。反応分布が異なるこれらのLIB正極は、活物質の物性こそ違おうが、やはり微視

的に不均一な状態である。すなわち、活物質粒子ごとの反応と巨視的な電極での反応分布を結びつける明確な説明は、まだ得られていない。そこで、電極内に巨視的な反応分布が現れる過程や、優先的に反応した部位から周囲への反応が伝播する動的過程を詳細に解析することで、活物質粒子(ミクロ)から電極(マクロ)の時間的・空間的な反応機構が理解できると考えられる。このトピックスでは、LIB正極に注目して進めている最近の研究の中から、独自に開発を行った時間・空間分解XAFS法<sup>15</sup>を取り上げ、その正極反応解析で得られた研究の結果について紹介する。

## 2. 二次元イメージングXAFS法による電極反応分布解析

通常の透過型XAFS測定と同様の配置で、試料を透過したX線像を二次元検出器で測定することにより、一連の入射X線エネルギーについての画像データを元に、試料の各位置に対応するXAFSスペクトルを得ることができる。この手法を二次元イメージングXAFS法と呼ぶ<sup>16</sup>。エネルギーによる入射ビーム内の空間的な強度分布がX線エネルギーの掃引で変化しない場合は、入射X線強度( $I_0$ )は電離箱検出器で測定することができる。ビーム内の強度分布を考慮する場合には、二次元検出器によるブランクの測定データを用いる必要がある。イメージングXAFS測定に用いる光は、平行光もしくは発散光であることが望ましく、そのためのXAFSビームラインとしてPF-AR NW2Aや立命館大学SRセンターBL-4がある。本研究では、二次元検出器に可視光変換型CMOS検出器(ORCA-Flash 2.8, 浜松ホトニクス)を用いた。検出器素子サイズと光学レンズの倍率から見積もられる空間分解能は $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ である。この手法では、X線はシート状の試料に対して垂直に入射するため、厚み方向の情報は平均化されている。本稿で紹介する電極反応分布は数 $100 \mu\text{m}$ から $\text{mm}$ のオーダーで生じており、統計精度を上げるため $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の領域で積算した強度を用いて解析を行った。二結晶分光器へ発散光が入射するNW2AやBL-4では、分光後のX線ビーム内にエネルギーのずれが生じるが、ビームラインの幾何学的構造から算出したパラメータを用いることで、素子ごとに補正することができる。電極反応分布は、遷移金属元素のK吸収端のエネルギー $E_0$ を用いて評価した。 $E_0$ はXANESスペクトルの一次微分が極大となるエネルギーとした。 $E_0$ および吸収端前後での吸光度差を用いて、吸収原子の化学状態とその存在量の分布を可視化する二次元マップが作成できる。

Alラミネートフィルムを外装に用いた*in situ* XAFS測定用LIBを作製し、イメージングXAFS法による反応分布の解析を行った。正極活物質に $\text{LiFePO}_4$ を用いた電池では、導電助剤としてアセチレンブラック、結着材にポリ

フッ化ビニリデンを、活物質、導電助剤、結着材の重量比が8:1:1となるように、*N*-メチルピロリドンを分散媒として混合し、正極合剤スラリーを作製した。スラリー状の合剤を集電体であるAl箔上に均一な厚みで塗布し、80°Cで乾燥した後40 MPaでプレスし、正極シートを得た。切り出した正極にAl集電タブを超音波溶着し、負極にリチウム箔、セパレーターに多孔質ポリプロピレンフィルム、電解液には1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> 溶液 (炭酸エチレン-炭酸エチルメチル 3:7 vol% 混合溶媒) を用いて、LIBを作製した。作製した電池はエージング充放電をした後で、XAFS解析に用いた。カットオフ電圧は充電で4.2 V、放電で2.5 Vとした。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極も同様の手順で作製した。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 電池でのカットオフ電圧は、充電で4.3 V、放電で3.0 Vとした。

LiFePO<sub>4</sub> 正極の充放電過程について、充電前、50%充電、100%充電、50%放電で電流を停止し、それぞれの状態でイメージング XAFS 解析を行った結果を Fig. 2(a) に示す。Fig. 2の化学状態マップは、FeのK吸収端でのXANES測定から得られたものであり、充電前は正極全体がFe(II)のLiFePO<sub>4</sub>であるが、充電によって全てがFe(III)へと変化する。充電途中や放電途中の化学状態マップは一樣ではなく、位置によりFe(II)あるいはFe(III)のみ、または、Fe(II)とFe(III)の線形結合により再現される状態であることが分かる。LiFePO<sub>4</sub>の充放電過程には準安定相が存在することが報告されているが<sup>1)</sup>、イメージング XAFS による反応分布解析では、充放電のための電流を停止した後、数分経過した状態を観測しているため、安定相のみが現れている。より詳細な充放電状態での解析からは、特定の反応チャンネルから反応が広がっていく様子が観測された。マイクロビームを用いたXRD測定を試料位置をスキャンして行った実験により、集電タブの位置に由来する不均一な反応分布が報告されている

が<sup>10)</sup>、本研究では、集電タブの位置とは無関係に面内にスポット状に現れる反応分布を観測した。充電途中と放電途中での分布を比較すると、充電過程で見られるFe(III)の領域と、放電過程で見られるFe(II)の領域がおおよそ一致している。これは、充電で先に反応が進行する部分で、放電反応も優先的に進行することを意味する。また、連続したサイクルでの反応分布には再現性があることも明らかにした。反応チャンネルが繰り返し充放電により維持されることと、その位置が充電と放電で共通であることから、電極自身のもつ内部抵抗の空間的なパターンが反応チャンネルを生み出していると考えられる。LiFePO<sub>4</sub>の粒径は1 μm以下であり、それぞれの活物質粒子界面の抵抗の差では、数百 μm から mm の反応分布は説明できない。また、活物質と電解液の界面や液相でのLi<sup>+</sup>拡散が充放電反応の抵抗として存在するが、合剤電極自体の構造は数百 μm から mm のスケールで均一であるため、イオンの拡散が本研究で観察された反応分布の起源とは考えにくい。残された可能性として、電子伝導の経路がある。炭素のつくる導電パスが電極中で複雑なネットワーク構造を形成していると仮定すると、そのネットワーク構造の発達の方によって、場所により異なった内部抵抗を持つと考えても良い。位置により異なる抵抗は、定電流充放電での局所的な反応の電位に影響を及ぼすことになるため、充放電途中で不均一な反応分布を生み出すと考えられる。導電助剤による分布への影響を確かめるために、導電助剤を20%に増量した正極について分布解析を行った結果を Fig. 2(b) に示す。正極合剤中の導電助剤の増加は反応分布の均一化をもたらし、これは、正極中の導電パスがより密に形成された効果であると考えられる。

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極の充電過程について、反応分布の有無を二次元イメージング XAFS 法により解析した結果を Fig. 3 に示す。充放電途中に明らかな化学状態の偏りが観測されたLiFePO<sub>4</sub> 正極とは対照的に、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極では充電途中の化学状態マップが一樣であるという結果が得られた。素子ごとのスペクトルから求めた吸収端エネルギーの値は、測定エネルギー間隔による誤差を含むため、化学状態マップが完全に一色であるかどうかを均一・不均一の基準とすることはできない。充電前、充電後と比較して充電途中の化学状態の分布に広がりがあるかどうかを、吸収端エネルギーのヒストグラムを用いて評価した。Fig. 3(c)において、充電途中の吸収端エネルギーは充電前後と同程度の広がりであるため、この系では正極面内の不均一な反応分布が生じないと結論づけた。LiFePO<sub>4</sub> 正極では導電助剤として添加される炭素材料が反応分布に大きな影響を持つ一方で、活物質以外の材料が同じであるにもかかわらず、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極では反応分布を生じないという事実は、LIBの正極反応を理解する上で極めて重要な知見である。

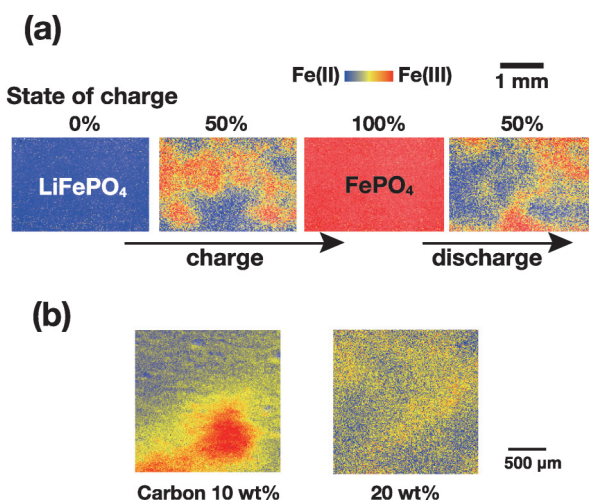


Fig. 2 (Color online) Chemical state maps of LiFePO<sub>4</sub> cathode obtained by means of XAFS imaging technique.



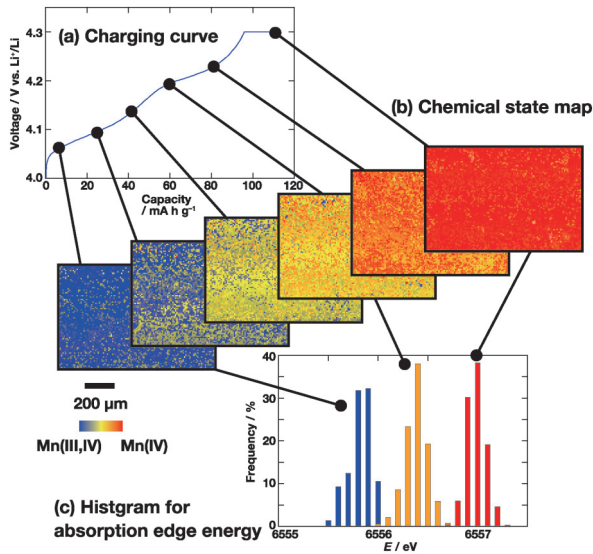


Fig. 3 (Color online) Chemical state maps and histogram of absorption edge energy for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode.

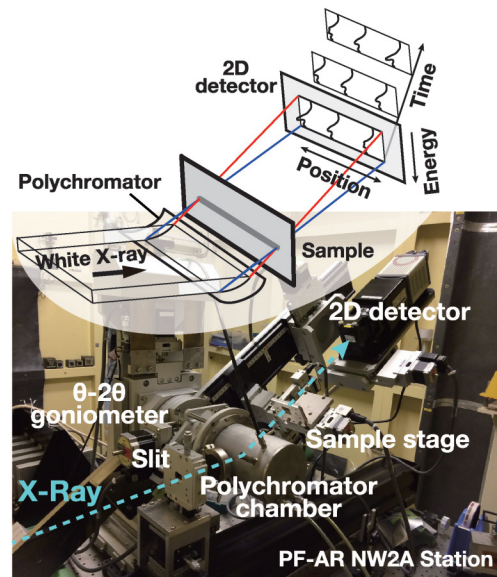


Fig. 4 (Color online) Concept of vertically dispersive XAFS technique and the apparatus constructed at NW2A station.

### 3. 鉛直方向波長分散型 XAFS 法による充電過程の追跡

二次元イメージング XAFS 法は、電極面内の不均一な反応を可視化する極めて有効な手法であるが、X 線エネルギーごとに異なる時刻での測定となることが避けられない。すなわち、高速な充放電反応についての反応分布を追跡するには限界がある。そこで、波長分散型 XAFS (DXAFS) 法に空間分解能をもたせ、電極反応の時間・空間分解測定を可能にする鉛直方向 DXAFS (VDXAFS) 法の開発を行った<sup>15)</sup>。VDXAFS 法の概略と開発した装置の写真を Fig. 4 に示す。VDXAFS では、白色 X 線を円筒型湾曲結晶を用いて鉛直方向に分光し、広い発散角が利用できる放射光の水平方向を空間分解軸として用いる。発散の小さな鉛直方向に波長分散の軸をとるため、水平方向を波長分散に用いる通常の DXAFS に比べてエネルギー範囲が制限されることになるが、湾曲半径 1 m の Si(111) 結晶をポリクロメーターとして採用することで十分なエネルギー範囲を達成した。X 線は円筒型湾曲結晶により水平方向に伸びたライン状に集光し、サンプル透過後の発散した矩形の光を二次元検出器で観測する。時間分解能は DXAFS 法と同様に検出器の繰り返しレートにより決まるが、CMOS 検出器を用いた場合、10 ms オーダーでの反応の追跡が可能である。空間分解能は試料から検出器までの距離や検出器の分解能、鉛直方向の集光サイズに依存し、数十  $\mu\text{m}$  程度である。

$\text{LiFePO}_4$  正極および  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極を用いて Al ラミネート型 LIB を作製し、電位ジャンプ後の定電圧充電過程を VDXAFS 法により追跡した。二次元検出器には CMOS 検出器 (ORCA-Flash4.0, 浜松ホトニクス) を用い、 $\text{LiFePO}_4$  正極については立命館大学 SR センター

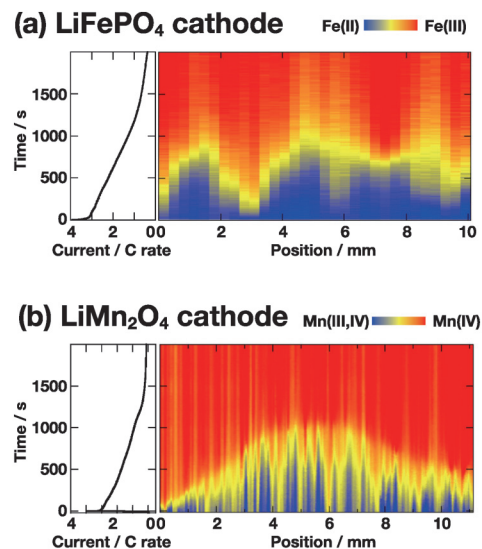


Fig. 5 (Color online) Time change of one-dimensional distribution of chemical state during charging process after potential jumping for (a)  $\text{LiFePO}_4$  and (b)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes.

BL-5 で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極については PF-AR NW2A で測定を行った。充電電位が異なるため、 $\text{LiFePO}_4$  電池については 4.2 V、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  電池については 4.3 V を印加し、その後の約 30 分間の充電過程について測定した。得られた結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は空間軸と時間軸に対して、化学状態に対応する吸収端エネルギーを色で表現したものである。図の左側には、電池全体に流れた電流をプロットした。Fig. 5 (a) に示すように、 $\text{LiFePO}_4$  正極では、反応の進行が位置により大きく異なっており、電圧印加直後に反応が進行する反応の起点 (反応チャンネル) がある一方、チャンネルから離れた領域では一定時間反応が開始し

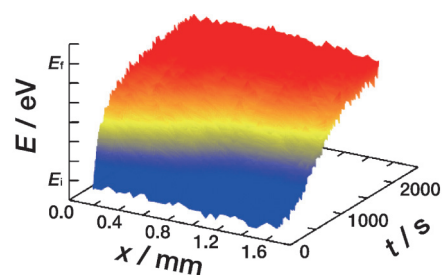
ない誘導期の存在が観察された。反応の進行状況のずれは数100  $\mu\text{m}$  から mm にわたって生じており、二次元イメージング XAFS 法で観察された電極面内の反応分布と一致している。

一方で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  についての電位ジャンプ後の定電圧充電過程では、二次元イメージング XAFS 法では観測されなかった不均一な反応の進行が明らかになった。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  では電位ジャンプ充電でのみ不均一な反応の進行が観測された理由は、その充電方法によるものと考えられる。すなわち、電位ジャンプ充電では完全に充電反応が進行する電位である4.3 V を電池に印加し、電池に流れる電流は充電の進行とともに減少する。充電初期ではその電流値は大きく、後半では低レートとなる。VDXAFS 法による分布解析の結果から、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極では高レートでの充放電で、顕著な不均一反応が生じることが明らかになった。すなわち、低レートで定電流充放電した場合には、反応の進行に差異を生じない程度の内部抵抗が、高レートでは電極面内の不均一な反応分布を生じさせていると考えられる。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で観測された反応分布の空間スケールに注目すると、 $\text{LiFePO}_4$  正極に比べて密に反応チャンネルが存在していることがわかる。低レートでは分布を生じないこと、高レートでの分布では反応チャンネルの密度が高いことは、活物質自体の電気伝導性が低く導電助剤の役割が大きい  $\text{LiFePO}_4$  正極に比べて、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極では反応時に活物質粒子自体も電気伝導に寄与しているためと考えられる。固体の電気伝導率は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  でも炭素材料ほどには大きくはないが、電解液に満たされた LIB 内部では活物質粒子の  $\text{Li}^+$  伝導が容易に起こる。スピネル結晶構造中に  $\text{Li}^+$  の三次元拡散経路をもつ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  では、一次元拡散経路しかもたない  $\text{LiFePO}_4$  に比べて、合剤電極中で活物質粒子界面を経由した連続的な  $\text{Li}^+$  伝導が可能であり、これが電気伝導へ大きく寄与すると推測される。そのため、電極中の位置による抵抗の差が小さく、またそのわずかな差が顕著に現れる電位ジャンプ充電において、高密度の反応チャンネルとして観測されたものと考えられる。

#### 4. 電極反応の時間・空間分解解析

VDXAFS 法で得られた時間・空間軸に対する化学状態の情報は、時間軸についての速度論的な意味合いと空間軸についての分布の伝播をあわせ持っている。反応分布の時間変化、あるいは、反応速度の位置による違い、とも表現できるこの三次元情報を十分に理解するために、 $\text{LiFePO}_4$  正極での測定結果をモデル関数で再現することを試みた。Fig. 6(a)には、Fig. 5の横軸の3 mmの位置を  $x=0$  mm として抽出した実験データを、Fig. 6(b)には実験データの三次元プロットを再現することに成功した関数を示す。充電反応の進行は、図に示すように指数関数のみで表現される

#### (a) Experimental



#### (b) Calculated

$$E = \Delta E \times \{1 - \exp(-kt)\} \times \left\{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{Dt}\right)\right\}$$

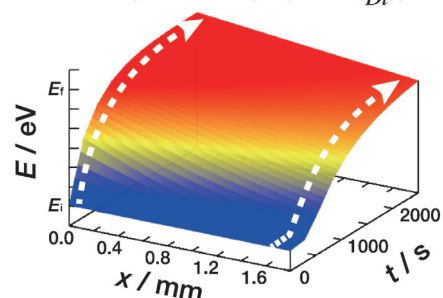


Fig. 6 (Color online) Three-dimensional plot of time and space resolved analysis result for  $\text{LiFePO}_4$  cathode. (a) Experimental data and (b) calculated one and applied formula.

反応チャンネルでの反応と、そこからの距離  $x$  に従って一定の反応開始遅れを持つ一連の反応であると解釈できる。すなわち、反応開始を許容する何らかの因子が空間方向に伝播する挙動を表現する必要がある。このような空間的に移動する反応開始のタイミングは、拡散係数  $D$  を含む誤差関数  $\operatorname{erf}$  を導入することで、よく再現することができた。筆者らは、拡散係数  $D$  は物質の拡散を意味するのではなく、反応開始因子が反応チャンネルから周辺部へ伝播する様子が、拡散現象として表現できているものと捉えている。このような反応開始因子の物理的な意味は、Fig. 7に示すように反応チャンネル位置での電極反応が一定量進行すると、その領域で流れる電流密度が低下し、周辺部での反応を許容することに対応していると考えている。この説明は、周辺部での電流が反応チャンネルを経由して流れることを前提としているが、反応が遅れる領域の直下の集電体への接触が完全に絶たれている訳ではない。抵抗の大きさに応じた経路を電流（電子）が選択した結果、流れやすい反応チャンネル経路のルートが充電反応の大部分をまかなくなったと考えている。

#### 5. まとめ

蓄電池反応の時間・空間分解解析を可能にする鉛直方向波長分散型 XAFS 法を開発し、二次元イメージング XAFS 法により顕著な分布が明らかになった  $\text{LiFePO}_4$  正

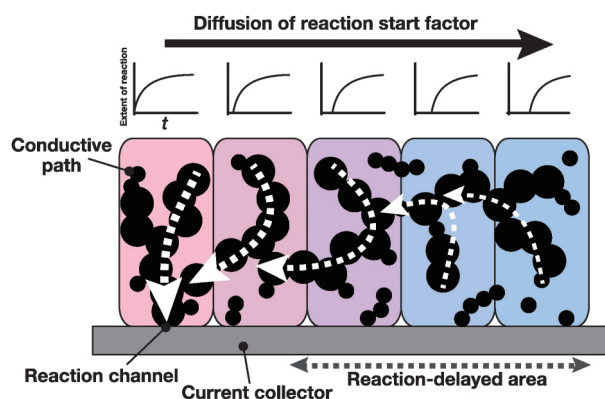


Fig. 7 (Color online) Model of diffusion of reaction start factor in composite electrode.

極と反応が均一に進むと考えられた  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極について、充電反応の進行を動的に解析した。電位ジャンプ後の定電圧充電過程で、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極においても反応チャンネルが存在する様子が観察され、その数は  $\text{LiFePO}_4$  正極に比べて密であった。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極の反応分布がレートにより変わること、反応チャンネルの密度が  $\text{LiFePO}_4$  正極に比べて高いことは、合剤電極内の電気伝導に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粒子が関わっていることを示唆している。また、時間・空間分解された  $\text{LiFePO}_4$  正極での充電反応を、拡散現象を表現する項を含むモデル関数により再現することに成功した。他の手法では得られない時間・空間分解反応解析法を確立した。

#### 謝辞

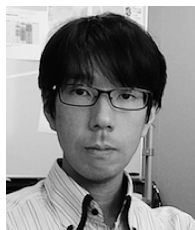
イメージング XAFS 装置および VDXAFS 装置は、NEDO RISING プロジェクトの支援を受けて開発した。解析は文部科学省科研費若手研究 (B) 15K17924 の支援を受けて遂行した。PF-AR での XAFS 測定は、共同利用実

験 2012G020 および 2014G542 で実施した。

#### 参考文献

- 1) Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5497 (2013).
- 2) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi: *J. Power Sources* **68**, 536 (1997).
- 3) Y. Uchimoto, H. Sawada and T. Yao: *J. Power Sources* **97-98**, 326 (2001).
- 4) M. Oishi, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, Y. Orikasa, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *J. Power Sources* **276**, 89 (2015).
- 5) H. Bornebusch, B. S. Clausen, G. Steffensen, D. Lutzenkirchen-Hecht and R. Frahm: *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 209 (1999).
- 6) M. Richwin, R. Zaeper, D. Lutzenkirchen-Hecht and R. Frahm: *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 354 (2001).
- 7) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 8) 鈴木あかね, 丹羽尉博, 稲田康宏, 野村昌治: *放射光* **19**, 178 (2006).
- 9) 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治: *放射光* **20**, 242 (2007).
- 10) J. Liu, M. Kunz, K. Chen, N. Tamura and T. J. Richardson: *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2120 (2010).
- 11) G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, S. Belin, A. M. Flank and F. Baudelet: *J. Power Sources* **229**, 16 (2013).
- 12) M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada and Z. Ogumi: *J. Power Sources* **269**, 994 (2014).
- 13) T. Uenoyama, M. Ryota, M. Katayama and Y. Inada: *J. Phys. Conf. Ser.* in press.
- 14) C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill: *Nat. Mater.* **7**, 665 (2008).
- 15) M. Katayama, R. Miyahara, T. Watanabe, H. Yamagishi, S. Yamashita, T. Kizaki, Y. Sugawara and Y. Inada: *J. Synchrotron Radiat.* **22**, 1227 (2015).
- 16) M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta and Y. Inada: *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 717 (2012).

#### 著者紹介



#### 片山真祥

立命館大学生命科学部 講師  
E-mail: katayama@fc.ritsumei.ac.jp  
専門: 無機化学, 電気化学, X線吸収分光  
【略歴】  
2007年立命館大学理工学研究科博士課程修了, 博士(理学)。2012年立命館大学生命科学部助教。2014年より現職。



#### 稲田康宏

立命館大学生命科学部 教授  
E-mail: yinada@fc.ritsumei.ac.jp  
専門: 無機化学, 分析化学, 触媒化学, X線吸収分光  
【略歴】  
1992年名古屋大学大学院理学研究科博士課程修了, 博士(理学)。1992年名古屋大学理学部助手, 1998年名古屋大学物質化学国際研究センター助手。2004年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所准教授, 2009年より現職。

---

# Time- and space-resolved analysis of electrode reaction for rechargeable battery

**Misaki KATAYAMA** College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577, Japan  
**Yasuhiro INADA** College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577, Japan

**Abstract** A time- and space resolved technique, vertically dispersive XAFS (VDXAFS), was developed to analyze the spatial dynamics of electrode reaction. Inhomogeneous reaction distribution of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode during the charging process at a high rate was observed by means of the VDXAFS technique. It was found that a model function including the diffusion term agrees with the experimental value for the charging reaction of  $\text{LiFePO}_4$  cathode.