

放射光を利用した蓄電池反応の時間追跡 ～時空間分解 XAFS によるオペランド計測～

雨澤浩史

東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

中村崇司

東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

木村勇太

東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1



放射光を利用したさまざまな高度分析は、蓄電池研究の分野において、今や欠くことのできない解析ツールとなりつつある。なかでも、反応のオペランド時間追跡は、最近の大きなトレンドの一つである。本稿では、放射光 X 線吸収分光法を用い、リチウムイオン二次電池の充放電反応が合剤電極中を不均一に進行する様子を二次元、高位置分解で、かつ時間追跡することで、反応の律速過程について考察した研究を紹介する。

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度の蓄電池として、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器用電源として広く利用され、我々の生活に欠かせないものとなっている。リチウムイオン二次電池の実用化に多大な貢献をした吉野彰博士等が2019年のノーベル化学賞を受賞したのは記憶に新しいところである。さらに近年では、電気自動車やロボットなどの移動体用電源、再生可能エネルギー利用に伴う電力準化用大規模蓄電デバイスといった、さらに高出力、高容量が必要とされる用途へもリチウムイオン二次電池の利用が展開されている。このようなニーズを満たす性能を発揮するためには、大電流（高レート）条件においても安定的に動作する、いわゆる高速充放電特性に優れた電池を構築する必要がある¹⁻³⁾。

リチウムイオン二次電池では、一般に、電極活物質、導電助剤、結着剤からなる多孔の合剤電極が使用され、この多孔体の隙間に有機電解液が満たされた状態にある。期待される性能通りに電池を作動させるには、合剤電極に含まれる電極活物質を過不足なく利用する必要がある。しかし、特に高レートで電池を作動させた場合、合剤電極中の場所によっては、電極活物質へのイオンや電子の輸送が電極反応に追いつかなくなり、一部の電極活物質を十分に利用することができなくなる状況が発生し得る。このような合剤電極における不均一反応は、容量や出力といった性能の低下を引き起こすだけでなく、場合によっては、耐久性や安全性を損ねる要因となる。したがって、安定に高速充放電できる優れた電池の構築には、高レートでも反応分布が形成されにくい電極を用いることが必須である。このよ

うな電極を実現するには、経験則に基づいて試行錯誤的に電極を作製するのではなく、反応分布の形成メカニズムならびにその形成要因を理解し、基礎科学的な知見に基づいて電極を設計・作製することが望ましい。

このような現状を鑑み、筆者等は、リチウムイオン二次電池の合剤電極内部に生じる反応分布を直接観察し、その形成挙動を明らかにする研究に取り組んできた。合剤電極に生じる反応分布は、一旦充放電を止めると、時間と共に緩和してしまう可能性がある。そのため、仮に反応分布を計測できる手法であっても、電池を解体して取り出した電極を測定に供する *ex situ* の手法や、測定そのものに長時間を要する手法では、電池が作動している状態での反応分布を正確に評価できないことが懸念される。また、これらの手法では、充放電反応が合剤電極内を進展する様子を時間経過と共に計測することができない。これらの課題を解決すべく、筆者等は、放射光 X 線吸収分光法を用い、蓄電池合剤電極中の反応分布を 2 次元で、かつ、数 μm の位置分解能、数 10 秒の時間分解能で、評価できる手法の確立に努めてきた⁴⁻⁶⁾。この手法をリチウムイオン二次電池合剤正極に対して適用することで、合剤電極内のどの部位において、どのような不均一反応が生じるか、また、それが時間とともにどのように進展するかを、直接オペランドで観測することに成功した。さらに、得られた結果から、反応分布の形成メカニズムならびにその形成要因を明らかにした。本稿では、この研究を取り上げて紹介し、放射光を利用した蓄電池反応の時間追跡の有用性を示したい。

2. 蓄電池合剤正極の二次元 X 線吸収分光測定

X線吸収分光と二次元 X 線イメージングを組み合わせた二次元 X 線吸収分光法は、測定試料内の化学状態の二次元分布を評価することのできる手法である。この手法は、小さく絞った X 線ビームをスキャンする二次元走査型 X 線吸収分光法などに比べ、比較的大い領域における化学状態の分布を、比較的短時間で評価できる⁴⁻⁷⁾。特に、高輝度の放射光を使用すれば、計測時間を劇的に短縮することができる。また、透過力の高い硬 X 線を測定に用いることができれば、電池のようなデバイス内にある材料のオペランド分析も可能となる。筆者等は、放射光を用いた二次元 X 線吸収分光法のこれらの特徴を活かし、リチウムイオン二次電池合剤正極内の反応分布のオペランド評価に適用することとした。

Fig. 1 に、二次元 X 線吸収分光測定の実験および解析手順の概略を示す。測定は、SPring-8 のビームライン BL28XU あるいは BL37XU において行った。Si(1 1 1) 二

結晶分光器で単色化したアンジュレータ光を試料に照射し (Fig. 1(a)), その透過 X 線を単結晶シンチレータで可視光に変換した。可視光を光学レンズで拡大した後、二次元検出器で記録することで、試料の二次元 X 線透過像を得た。この X 線透過像と、別途取得された入射 X 線像、ダーク像から、試料の二次元 X 線吸収係数像を得た。さらに、測定対象元素の吸収端近傍において入射 X 線のエネルギーを変化させながら二次元 X 線吸収係数像の取得を繰り返した (Fig. 1(b))。得られた一連の二次元 X 線吸収係数像の各ピクセルにおける X 線吸収係数を、入射 X 線のエネルギーの関数としてプロットすることで、ピクセルごとの X 線吸収スペクトルを得た (Fig. 1(c))。なお、後述の測定に用いた装置やセットアップによって決まる X 線透過像のピクセルサイズは約 $1.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ であった。ただし、スペクトルのノイズを低減するため、 5×5 ピクセルごとに信号を積算したため、X 線吸収スペクトルを得た時点での位置分解能は、後に結果を示す測定では、約 $6.5 \mu\text{m}$ であった。

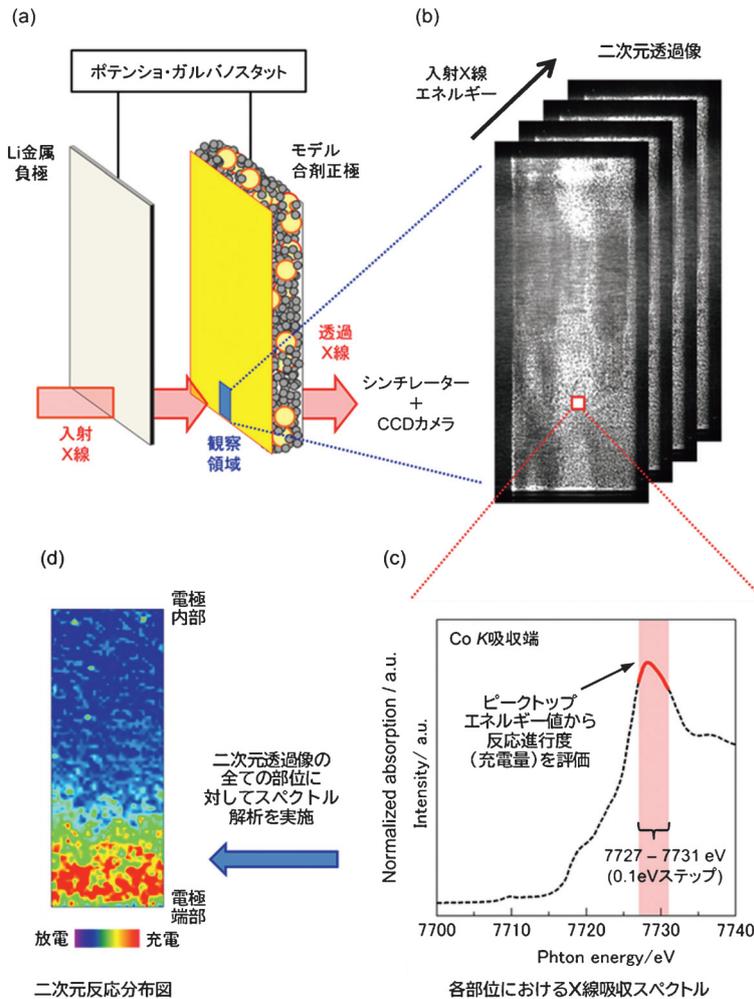


Fig. 1 (Color online) Schematic illustration of *operando* observation of reaction distribution in composite positive electrodes of lithium ion secondary batteries by using two-dimensional X-ray absorption spectroscopy.

本稿で紹介する研究では、リチウムイオン二次電池用正極活物質として、最も代表的な材料であるコバルト酸リチウム LiCoO_2 を用いた。この正極活物質では、充電により Li が脱離、放電により Li が挿入される ($\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$)。 Li の脱離/挿入は、活物質中の Co イオンの連続的な酸化/還元を伴う。このような電極活物質に含まれる金属イオンの化学状態(形式酸化数)の変化は、金属元素の X 線吸収スペクトルの変化(典型的には吸収端エネルギーのシフトや吸収ピークの増減)として観測されることが知られている。このことは、活物質に含まれる金属元素の X 線吸収スペクトルを測定すれば、測定部位に含まれる活物質の充電率(State of charge, SOC)あるいは Li 量 ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ での $(1-x)$) が評価できることを意味している。本稿で紹介する測定では、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の Co K 吸収端 X 線吸収スペクトルのピークトップエネルギーが充電率に応じてシフトすることを考慮し、二次元 X 線吸収分光法から得られた X 線吸収スペクトルから合剤正極中における充電率の二次元分布を評価した (Fig. 1 (d))。充電率の変化に伴う X 線吸収スペクトルの変化の様子は、活物質の種類によって違いは見られるものの、多くの場合、それらの間には何らかの 1 対 1 対応が見られる。本稿では LiCoO_2 を活物質に用いた測定例を紹介するが、 LiCoO_2 以外の活物質に対しても、類似の測定は可能である。

なお、本研究では、 Co K 吸収端の X 線吸収スペクトル全体を測定するのではなく、入射 X 線エネルギーの走査範囲を、 Co K 吸収端 X 線吸収スペクトルのピークトップ近傍の 7727–7731 eV に限定し、その間を 0.1 eV 刻みで変化させた。このように、X 線吸収スペクトルの測定エネルギー範囲を限定することで、1 枚の反応分布を得るために要する時間を 1 分以内に抑え、1 回の充電あるいは放電時間(数10分から数100分)に対して十分に高い時間分解能を達成し、反応の時間追跡を可能とした。

3. 蓄電池合剤電極における反応分布のオペランド計測

合剤電極において高速充放電を阻害する要因としては、活物質や電解液中におけるイオン輸送の可能性が指摘されている。獨古等は、典型的ないくつかの活物質に対し、それらが単粒子であれば高速放電が可能であることを報告している。また、この結果をもとに、合剤電極において高速充放電を阻害する要因が、活物質バルクの Li イオン拡散や、活物質/電解液界面での電荷移動反応ではなく、電解液中の Li イオン輸送である可能性を示唆している⁸⁾。この知見を踏まえ、筆者等の研究では、合剤内部の電解液におけるイオン輸送が反応分布形成に及ぼす影響を検証するため、Fig. 2 のようなモデル合剤電極を提案し、作製した。通常の合剤電極 (Fig. 2(a)) では、電極の厚み方向に

イオン輸送が生じるため、これに由来する反応分布も電極厚み方向に形成される。このような反応分布のオペランド評価は、通常の計測手法では容易ではない。例えば、先述の二次元 X 線吸収分光法の場合、X 線が試料を透過する必要があるため、合剤電極の厚み方向の評価には使えない。一方、Fig. 2(b) に示したモデル合剤電極では、電解液におけるイオン輸送が主として面内方向に生じる。そのため、これに伴う反応分布の評価も面内方向に対して行えばよい。電極厚みは、硬 X 線であれば十分に透過し得る数 10–100 μm 程度であることが一般的であるため、二次元 X 線吸収分光法の適用が可能となる。また、モデル合剤電極に含まれる全ての活物質が反応するためには、通常の合剤電極における電解液経路(数10–100 μm 程度)よりも長い距離(数100 μm 以上)をイオンが移動する必要がある。そのため、モデル合剤電極を用いることで合剤電極中のイオン輸送が反応分布形成に及ぼす影響をより明確に評価できることも期待される。

モデル合剤電極を作製するために、まず、正極活物質： LiCoO_2 粉末、導電助剤：アセチレンブラック、結着剤：PVDF を、重量比 80:10:10 で混合し、少量の 1-メチル-2-ピロリドンを加えることでスラリーを準備した。これを Al 金属箔上に塗布し、上部にカプトン膜を被せた。100°C で真空乾燥後、ロールプレスを施すことで、多孔度約 40%、厚さ約 50 μm のモデル合剤電極を得た。正極にモデル合剤電極、対極にリチウム金属、電解液に 0.3–2.0 mol·L⁻¹ の LiPF_6 を含む EC–DMC (3:7 v/v%)、セパレータにセルガードを用い、ラミネート型セルを構築し、オペランド 2 次元 X 線吸収分光測定に供した。充放電は、合剤

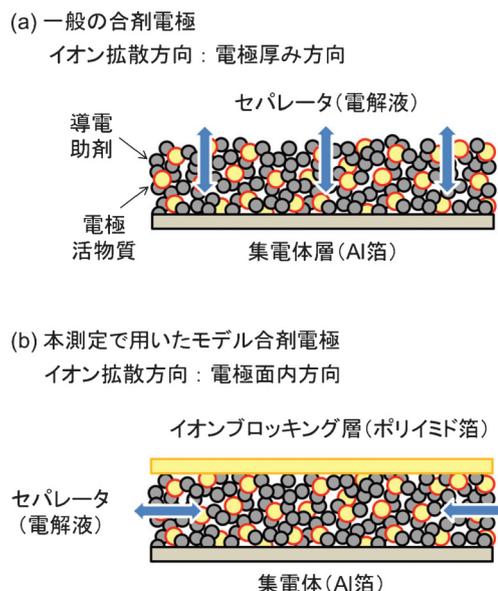


Fig. 2 (Color online) Composite electrodes of lithium ion secondary batteries; (a) practical composite electrode and (b) model composite electrode used in this work.

モデル電極端部の断面積に対して4.5, 6, 8 mA·cm⁻²の各電流密度で行った。カットオフ電圧は、充電時4.3 V, 放電時3.2 Vとし、充放電前後あるいは充放電途中のモデル合剤電極面内方向に生じる反応分布を評価した。測定領域は、モデル電極端部の合剤露出部近傍の600×1200 μmとした。

Fig. 3(a), (b), (c)に、それぞれ電流密度4.5, 6, 8 mA·cm⁻²で充放電を行った際の反応分布の経時変化をオペランド計測した結果を示す。これらの図では、下端がモデル合剤電極端部に相当し、この位置でフリーな電解液と接している。これらの結果から、カットオフ電圧が4.3 Vに達したとしても、モデル合剤電極内部の活物質は十分に反応せず、反応が電極全体で均一には進行しなかったことが分かる。いずれの場合も、充電反応は電極端部より始まり、時間とともに電極内部へと進行した。充電反応に寄与できる領域は、ゆっくりと充電するよりも急速に充電する方が狭くなる傾向を示した。つまり、電流密度4.5 mA·cm⁻²の場合で端部から200–250 μm程度以内であったのに対し、電流密度8.0 mA·cm⁻²の場合で端部からおよそ100 μm程度以内であった。実用電池で使われる一般的な合剤電極の厚みが数10–100 μm程度であることを考えると、Fig. 3の結果は、電流密度が4.5 mA·cm⁻²程度であれば反応分布形成による容量低下はほとんど生じないが、電流密度が6–10 mA·cm⁻²程度になると問題となり始め得ることを示唆している。紙面の都合上、詳しい結果の記載ならびに議論は省略するが、放電時においても、モデル合剤電極端部から反応が進行する様子が観測された。また、特に大きい電流密度による充放電サイクルでは、放電終了時にも電極内部に未反応部位が残る様子が観測され、これが蓄電池の不可逆容量の一因となることも明らかにされた。

Fig. 3(c)には、充電終了後、開回路状態で長時間保持した際の反応分布の経時変化も示した。開回路での保持時間とともに、電極端部に急峻に付いていた反応分布が徐々に緩和され、より電極内部においても充電された活物質が見られるようになることが分かる。このような反応分布の緩和は、充電状態の異なるLi_{1-x}CoO₂粒子間に生じるLiの化学ポテンシャル勾配によって引き起こされると考えられる。しかしながら、Fig. 3(c)からは、このような反応分布の緩和が数時間のオーダーで比較的ゆっくりと進行することも分かる。このことは、合剤電極中に一旦反応分布が生じてしまうと、その状態は容易には解消されないことを意味している。

以上の通り、リチウムイオン二次電池の合剤正極では、充放電反応に伴い反応分布が形成されること、また、充放電反応はフリーな電解液に接している部位ほど深く進行することが明らかにされた。これらの結果は、反応分布の形成が、合剤正極内に充填されている電解液中におけるイオン輸送の遅れに因るという推論を裏付けている。一般に、リチウムイオン二次電池の合剤電極における反応は、Fig. 4で表される等価回路を用いて考えられることが多い⁹⁾。ここで、 R_{ion} , R_{ele} , R_{CT} , C_{AM} は、それぞれ、合剤電極に充填されている電解液におけるイオン伝導抵抗、合剤電極における電子伝導抵抗、充放電反応における電荷移動抵抗、充放電反応に伴う活物質の化学容量を表す。図の左端が合剤電極端部（セパレータ内のフリーな電解液と接している部位）に、図の右に行くほど合剤電極内部に、図の右端が集電体に対応している。本研究で用いた合剤電極も含め、通常合剤電極には導電助剤が含まれているため、合剤電極内における電子伝導抵抗は、イオン伝導抵抗に比べて無視できるほど小さいと見なせる ($R_{ion} \gg R_{ele}$)。したが

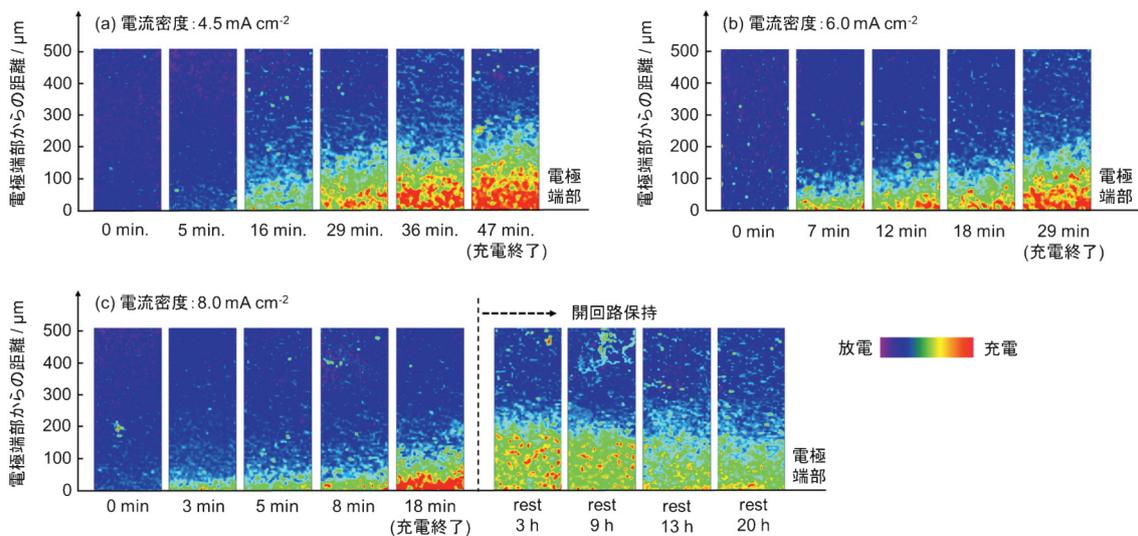


Fig. 3 (Color online) Two-dimensional map of charging state in LiCoO₂ composite electrode under charging and open circuit condition investigated by using *operando* two-dimensional X-ray absorption spectroscopy. Charging current density; (a) 4.5 mA·cm⁻², (b) 6.0 mA·cm⁻², and (c) 8.0 mA·cm⁻².

って、Fig. 4 に示した回路が適切な等価回路だと仮定すれば、反応の駆動力となる電圧が電極に印加された際、合剤電極端部から距離が離れた部位ほど、また、流れる電流密度が大きいほど、イオン伝導抵抗による電圧ロス（イオン伝導抵抗 R_{ion} とイオン電流の積を電極端部からその部位まで足し合わせたもの）が大きくなる。印加電圧からイオン伝導抵抗による電圧ロスを差し引いた電圧が、電極反応に寄与できる実効的な電圧（電荷移動抵抗 R_{CT} とその部位における反応電流の積）に相当することから、合剤電極端部からの距離が離れた部位ほど、その部位における反応電流が小さくなる、すなわち、活物質における充放電反応は進行しにくくなる。Fig. 3 で観測された、電流密度による反応分布形成の違いも、定性的にはこのように解釈することができる。

しかしながら、我々の反応分布のオペランド計測では、単純に Fig. 4 の等価回路を仮定するだけでは説明できない現象も観測されている。Fig. 5 には、電解液中の電解質塩 (LiPF_6) 濃度を变化させて充電を行った際の、合剤電極における反応分布を示した。本研究で電解液として用いた LiPF_6 を含む EC-DMC では、塩濃度が $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の時にイオン伝導抵抗が最小になることが知られている¹⁰⁾。電解液のこのような性質を考慮すると、電解液中の塩濃度が $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の時に最も広い範囲で反応が進行すると考えられる。しかし、Fig. 5 より明らかな通り、塩濃度が $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の時よりも $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の時により広い範囲で反応が進行し、塩濃度が大きくなるにしたがって反応分布がより急峻になった。 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の時と $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の時とでは、イオン伝導抵抗だけを比べるとほぼ同程度であるはずであるが、反応分布形成の様相は全く異なっていた。これらの結果は、反応分布の形成が、単に電解液におけるイオン伝導抵抗だけに依らないことを示唆している。

このような、合剤電極における反応分布の塩濃度依存性は、反応進行に伴う電解液中の塩濃度変化によると解釈される。リチウムイオン二次電池の正極では、充電反応によ

り活物質からリチウムイオンが電解液中に放出される。放出されたリチウムイオンは、電解液中を負極へと伝導する。しかし、電解液中におけるリチウムイオンの輸率（全電流のうち、リチウムイオン伝導による電流の割合）は1ではなく、むしろアニオン (PF_6^-) の輸率の方が大きいケースも多い¹⁰⁾。さらに、合剤電極中の電解液は、活物質や導電助剤、結着剤で構成される細孔内に存在するため、フリーな電解液よりもさらにイオン伝導が起りにくい状況にある。以上を考えると、充電時における電解液中の塩濃度は、特に高レートで動作させるほど、正極活物質近傍において局所的に大きくなると想定される。すなわち、電解液中の塩濃度が $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下の場合、電解液のイオン伝導抵抗は、充電開始直後には大きいものの、充電が進行するにつれて、電解液中の塩濃度が $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ に近づくため、小さくなる。一方、電解液中の塩濃度が $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の場合には、これとは逆の現象が起こり、充電の進行と共にイオン伝導抵抗が大きくなる。このように、蓄電池合剤電極における反応を考える場合は、単に Fig. 4 に示す等価回路を考えるだけでは不十分で、反応進行に伴って生じる塩濃度変化が電解液のイオン伝導抵抗に及ぼす影響（言い換えると、等価回路における R_{ion} が一定ではなく、反応進行とともに変化すること）も考慮する必要がある。なお、ここでは深くは触れないが、充放電反応における電荷移動抵抗 R_{CT} も電解液中の塩濃度に依存すると想定される。したがって、合剤電極における反応分布を考える際には、この点についても Fig. 4 に示した等価回路の改良が必要である。

以上で述べてきた通り、二次元 X 線吸収分光測定による反応の時間追跡により、蓄電池の出力特性、レート特性、サイクル特性などに影響を及ぼすとされる、合剤電極における反応分布の形成の様子が明らかにされた。また、合剤電極におけるイオン伝導の遅れ（イオン伝導抵抗）および充放電に伴うその変化が反応分布形成の主要因であることが示された。これらの知見は、放射光を用いたオペラ

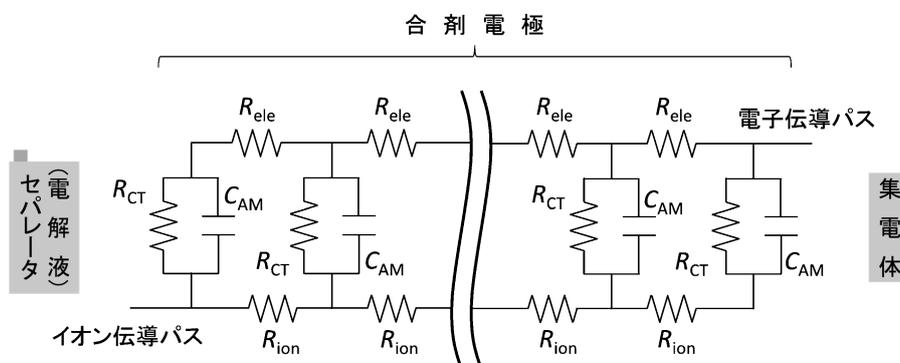


Fig. 4 Equivalent circuit for the electrode reaction in a composite electrode of lithium ion secondary batteries. R_{ion} ; resistance for ionic conduction of liquid electrolyte in composite electrode, R_{ele} ; resistance for electronic conduction in composite electrode, R_{CT} ; resistance for charge transfer at electrode active material, C_{AM} ; chemical capacitance of electrode active material accompanied by charge/discharge reaction.

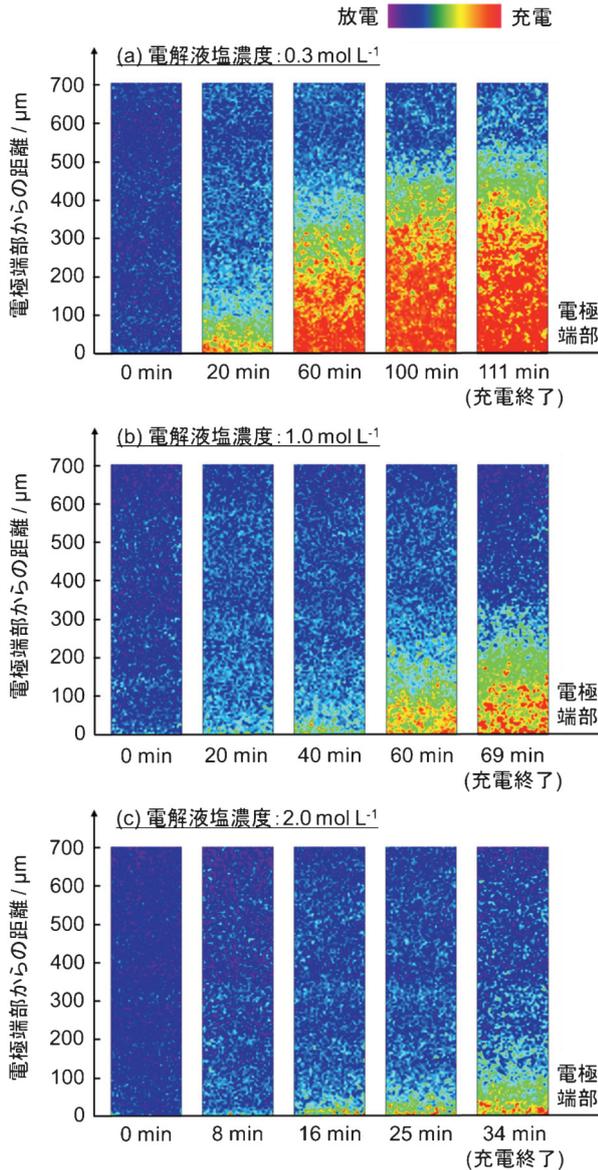


Fig. 5 (Color online) Two-dimensional map of charging state in LiCoO₂ composite electrode under charging investigated by using *operando* two-dimensional X-ray absorption spectroscopy. LiPF₆ concentration; (a) 0.3 mol·L⁻¹, (b) 1.0 mol·L⁻¹, and (c) 2.0 mol·L⁻¹.

ンド計測によって初めて得られたものであり、放射光を利用した時間追跡の有用性を示す好例であると言えよう。合剤電極におけるイオン伝導は、電解液の種類はもちろん、合剤に含まれる活物質や導電助剤、結着剤の種類や組成、それらのマクロ・ミクロな構造に強く依存する。安定に高速充放電できる高性能電極を設計・作製するには、これらを最適化することが必要となるが、本稿で紹介したような時間追跡計測は、このための基礎科学的知見を与えるものであり、今後、より詳細な計測、解析が期待される。

4. まとめ

近年、放射光施設へのアクセシビリティの向上、放射光および計測技術の発展に伴い、放射光を利用した蓄電池反応の様々な時間追跡が可能となりつつある。また、本稿で紹介した高位置・高時間分解の二次元イメージング X 線吸収分光計測のように、単なる高時間分解計測ではなく、複数の手法を組み合わせた高度計測も可能となってきている。これらの計測により、汎用的な電気化学計測からだけでは得られなかった情報が明らかになり、蓄電池反応への理解も格段に進んできている。現状では、時間分解のスケールの多くはサブ秒から分単位であるが、今後さらに高速の計測も可能となり、それとともに、例えば電極活物質上での電荷移動反応など、未だブラックボックスのまま取り残されている蓄電池反応の素過程のより詳細な理解にも繋がることを期待される。本稿が、放射光を利用した時間追跡計測の一層の発展と、今後の蓄電池開発の一助になれば幸いである。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業 (RISING) の助成のもと得られたものである。また、研究実施にあたっては、京都大学内本喜晴氏、小久見善八氏、高輝度光科学研究センター谷田肇氏 (現日本原子力研究開発機構)、尾原幸治氏、新田清文氏、寺田靖子氏ならびに東北大学大学院工学研究科の大学院生諸氏に多大なご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach: *Energy Environ. Sci.* **4**, 3243 (2011).
- 2) K. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey and G. Ceder: *Science* **311**, 977 (2006).
- 3) J. Fergus: *J. Power Sources* **195**, 939 (2010).
- 4) T. Nakamura, T. Watanabe, K. Amezawa, H. Tanida, K. Ohara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *Solid State Ionics* **262**, 66 (2014).
- 5) T. Nakamura, T. Watanabe, Y. Kimura, K. Amezawa, K. Nitta, H. Tanida, K. Ohara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *J. Phys. Chem. C* **121**, 2118 (2017).
- 6) T. Nakamura, K. Chiba, M. Fakkao, Y. Kimura, K. Nitta, Y. Terada, Y. Uchimoto and K. Amezawa: *Batteries & Supercaps* **2**, 1 (2019).
- 7) 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).
- 8) K. Dokko, N. Nakata and K. Kanamura: *J. Power Sources* **189**, 783 (2009).
- 9) J. Newman and E. K. Thomas-Alyea: *Electrochemical Systems*, 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc. 517 (2004).
- 10) L. O. Valoen and J. N. Reimers: *J. Electrochem. Soc.* **152**, A882 (2005).

著者紹介



雨澤浩史

東北大学多元物質科学研究所 教授
E-mail: koji.amezawa.b3@tohoku.ac.jp
専門：固体イオニクス，電気化学

【略歴】

1994年，京都大学工学研究科博士前期課程修了。1998年，京都大学博士（工学）。1994年-2007年，京都大学人間・環境学研究科助手・助教。2007年-2012年，東北大学環境科学研究科・准教授。2012年より現職。



木村勇太

東北大学多元物質科学研究所 助教
E-mail: yuta.kimura.b2@tohoku.ac.jp
専門：固体イオニクス，材料強度学

【略歴】

2015年，東北大学環境科学研究科博士課程後期課程修了，博士（環境科学）取得。2015年-2016年，東北大学多元物質科学研究所産学官連携研究員。2016年より現職。



中村崇司

東北大学多元物質科学研究所 准教授
E-mail: takashi.nakamura.e3@tohoku.ac.jp
専門：固体イオニクス，固体電気化学

【略歴】

2010年，東北大学工学研究科博士課程後期課程修了，博士（工学）取得。2010年-2012年，住友金属鉱山株式会社。2012年-2019年，東北大学多元物質科学研究所・助教。2019年より現職。

Tracking battery reactions using synchrotron radiation —*Operando* measurements using time- and space-resolved XAFS—

Koji AMEZAWA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, 980-8577 Miyagi, Japan

Takashi NAKAMURA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, 980-8577 Miyagi, Japan

Yuta KIMURA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, 980-8577 Miyagi, Japan

Abstract Advanced analytical techniques using synchrotron radiation are now indispensable tools in the field of battery research. In particular, time-resolved *operando* measurements recently become one of popular research trends to investigate battery reactions. In this paper, our recent researches on time- and space-resolved *operando* observation of two-dimensional reaction distribution in lithium-ion secondary battery composite cathodes by applying synchrotron X-ray absorption spectroscopy are reviewed.