

リチウムイオン電池正極の三次元 XAS 計測 3D XAS Measurement of Positive Electrodes in Lithium Ion Battery

平野 辰巳^a, 高松 大郊^a, 小西 宏明^a, 梶原 堅太郎^b
Tatsumi Hirano^a, Daiko Takamatsu^a, Hiroaki Konishi^a, Kentaro Kajiwara^b

^a(株)日立製作所 日立研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aHitachi Ltd., Hitachi Research Lab., ^bJASRI

次世代リチウムイオン電池の開発には、リチウムイオンの挿入脱離反応を三次元で可視化する評価法が要望されている。そこで、二次元 XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)、および不完全 CT 法を応用した三次元 XAS による遷移金属の価数分布の可視化計測法を検討した。二次元 XAS から LiFePO₄ 正極断面において、リチウムイオンが正極から負極に移動する充電では、Al 集電体に比べて正極のセパレータ側でリチウムイオン移動が進行しているのが判明した。LiFePO₄ 正極の三次元像の構築には成功したが、不完全 CT 法では、電極断面の Fe 価数分布の識別が困難であることが判明した。

キーワード： リチウムイオン電池、反応分布、XAS、三次元、不完全 CT

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池(LIB)はラップトップ PC、携帯電話などの民生機器から車載応用まで幅広く利用されている。特に、エネルギー・環境問題などの社会的要請から、高容量、長寿命、安全、低コストな産業用二次電池の開発が要望されている。

LIB においてはリチウムイオン (Li⁺) が正極-負極間を移動することで機能するため、1)電解液中の Li⁺移動、2)電解液と正極活物質界面での Li⁺移動、3)正極活物質内での Li⁺移動、4)正極活物質と導電助材間の電子移動、5)導電助材と集電体間の電子移動など、多くの反応経路が存在し、反応律速による不均一な反応分布が生じる。この反応分布の状態で充放電を繰り返すと、1)過充電による安全性、2)劣化促進による寿命低下、3)高抵抗化による出力低下などの問題が発生する。この解決のため、充放電できる汎用電池セルにおいて反応を三次元で可視化する評価が要望されている。また、LIB 正極材では、Li⁺移動による電荷を補償するため、正極材の遷移金属の価数が変化する。このため、Li⁺移動の反応分布を遷移金属の価数分布で評価することが可能であり、XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) や TEM-EELS (Electron Energy Loss Spectrum) などにより Li⁺の反応に分布が存在することが報告されている^[1-4]。そこで、三次元 XAS (3DXAS) による可視化計測法を検討した。2012A 期の課題において、ラミノグラフィ法による 3DXAS を検討したが、電極厚み方向の価数分布は識別できなかった^[5]。そこで、本課題では二次元 XAS (2DXAS) および、不完全 CT 法による 3DXAS を検討した。

実験：

正極材は、オリビン系の LiFePO₄である。電極は、正極合材：75 μm 厚、Al 集電体：15 μm 厚から構成されている。所定の SOC (充電状態) に調整した電極を評価した。SOC：0%は正極材を塗布したのみの電極で様な価数分布となる。電極を SOC：50%および 100%に調整した後、アルゴングローブボックス内で簡易電池セルを解体、アルミラミネートで封止し、その状態の電極を XAS 測定した。SOC の調整は、電圧範囲：2~4 V、電流値：0.2 C (1 C は 1 時間で全容量を充電もしくは放電する電流レートに相当)、容量：160 Ah/kg である。SOC:50%につい

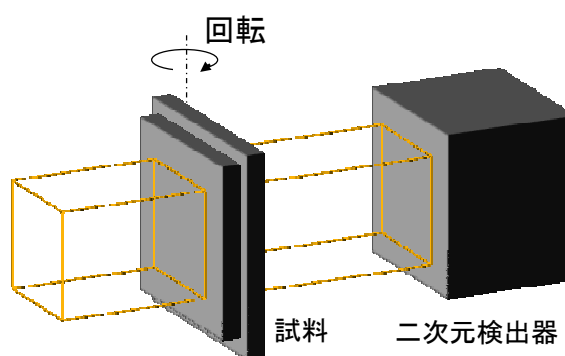


図 1 不完全CT計測の概要図。

ては、充電（0%→50%）方向で調整した。また、電極（SOC : 50%、1 C）を切り出し断面 XAS（100 μm 厚）も測定した。

電極の 2DXAS/3DXAS 測定（Fe-K 端）には、SPring-8 の BL19B2 に設置してあるイメージング装置を利用した。測定の模式図を図 1 に示す。可視光変換に $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^+$ 、光学倍率：10 倍、CCD 型二次元検出器の実効素子サイズ：1.4 μm、視野：1.4 mm（水平）×0.9 mm（垂直）とした。2DXAS は、7100～7150 eV、ステップ：1 eV、露光時間：50 秒/点、測定時間：1 時間の条件で測定した。3DXAS は、7114～7129 eV の範囲を 5 点、回転角度：±60 度、ステップ：1 度毎、露光時間：50 秒/点、測定時間：9.5 時間の条件で測定した。

2DXAS 測定により各エネルギー毎に電極の二次元透過像が得られる。透過像の各点毎に解析した Fe 吸収スペクトルのピークエネルギー値を二次元像として再表示したエネルギーマップは Fe の価数分布を反映する。これは、 Li^+ 移動に伴う電荷補償から、Li 分布像に相当する。不完全 CT 法による像再構成には、透過電子顕微鏡（TEM）で多用されている計算コード：eTomo^[6]を使用した。

結果および考察：

イオンチェンバーで測定した Fe の XAS の結果を図 2(a) に示す。SOC が大きいほど、吸収スペクトルは高エネルギー側にシフトしており、Fe 価数が高くなっていることがわかる。

二次元検出器で測定した X 線テストチャートの透過像から、～2 μm まで識別できることを確認した。図 2(b) に 2DXAS による電極の Fe 吸収ピークエネルギーの分布を示す。この分布は、Fe 価数分布や Li 分布に比例する。SOC : 0% は塗布のみの電極であり、Fe の価数は 2 価で一様な分布である。SOC : 100% では、Fe 価数はほぼ 3 価で一様な分布となっている。一方、SOC : 50% では、Fe 価数は 2.5 価程度で、 Li^+ 移動が遅延している島状の分布が存在する。これは、電極内部の非一様な空隙に浸透する電解液分布に起因する Li 反応分布と考えられる。図 2(c) に SOC : 50% の電極断面の結果を示す。LIB は正極/セパレータ/負極で構成されるが、正極のセパレータ側は Al 集電体側に比べて Fe 価数が高くなっている。即ち、 Li^+ が正極から負極に移動する充電では、Al 集電体に比べて正極のセパレータ側で Li^+ 移動が進行しているのがわかる。

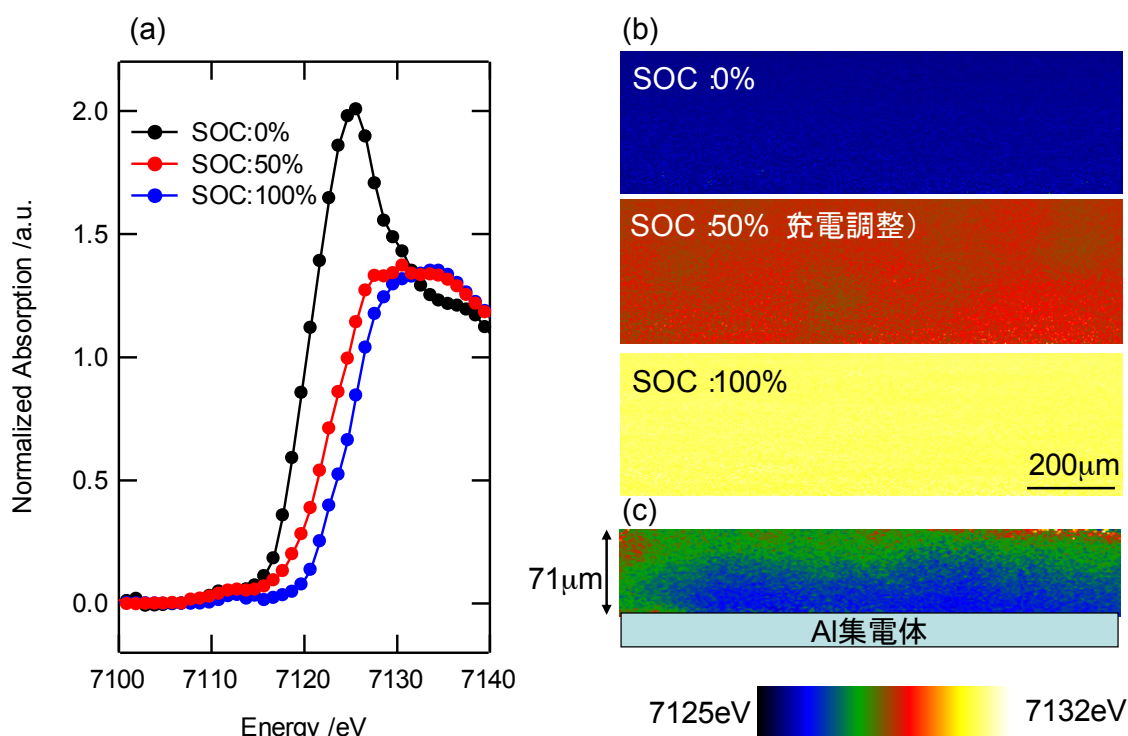


図 2 (a)Fe の XAS の測定結果、(b)二次元 XAS による LiFePO_4 電極平面の Fe 吸収ピークのエネルギー分布 (Fe 価数分布 \propto Li 分布)、(c)電極断面 (SOC : 50% の充電調整) の Fe 吸収ピークのエネルギー分布。

図3に不完全CT法によるX線吸収係数の三次元像の平面像(a)および断面像(b)を示す。充電方向でSOC:50%に調整した電極である。X線エネルギー:7123 eVで、吸収量が急激に変化するX線エネルギーのため、Feの価数変化が識別しやすい(図2(a)参照)。画像から、不完全CT法による三次元像の構築までは成功した。平面像における中央部、縦状にみえるコントラストはCT画像再構成における偽像である。X線吸収係数はグレースケールで表示しており、白色は大きなX線吸収係数に対応する。平面像においてグレースケールの濃淡部が存在し、 Li^+ 移動に分布が生じていることがわかる。一方、断面像において、Al集電体部や正極部端面の識別が困難であり、分解能が不十分であることがわかる。即ち、不完全CT法では、電極断面のFe価数分布の識別が困難であることが判明した。

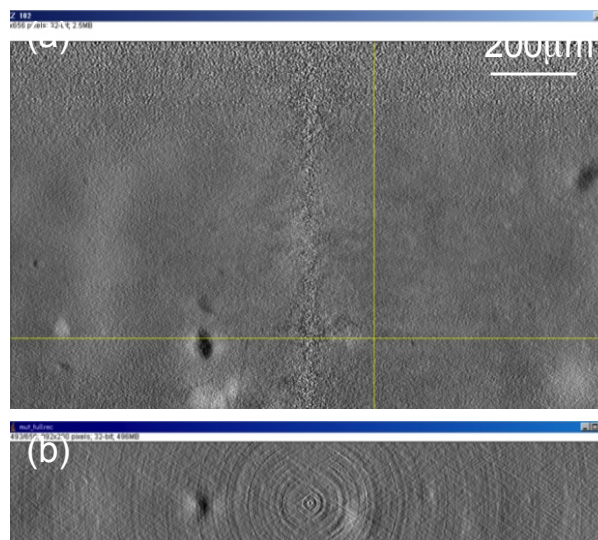


図3 不完全CT法によるX線吸収係数の三次元像の平面像(a)および断面像(b)。充電方向でSOC:50%に調整した正極。X線エネルギー:7123eV。

今後の課題:

今回、高位置分解能な2DXAS/3DXAS測定を実現するために、高分解能であるが感度の低い可視光変換板を用いた。このため、露光時間が長くなり三次元測定に長い時間を要した。三次元XASには、挿入光源ビームラインを利用したラミノグラフィ法が有効と考えられる。

参考文献:

- [1] 平野辰巳他、第28回PFシンポジウム、FI-05(2011).
- [2] 寺田尚平他、第67回日本顕微鏡学会学術講演会、LP-M-53(2011).
- [3] 平野辰巳他、サンビーム年報・成果集、Vol.2、Part 2、89-91(2012).
- [4] 山重寿夫他、第52回電池討論会予稿集、4A08(2011).
- [5] 平野辰巳他、SPring-8利用研究成果集2012A1167、Vol.2、No.1、40-43(2014).
- [6] <http://bio3d.colorado.edu/imod/>

©JASRI

(Received: April 22, 2014; Early edition: July 30, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)