

## リチウムイオン電池正極の三次元反応分布計測 3D Reaction Distribution Imaging of Positive Electrodes in Lithium-Ion Battery

平野 辰巳<sup>a</sup>, 高松 大郊<sup>a</sup>, 小西 弘明<sup>a</sup>, 谷田 肇<sup>b</sup>, 星野 真人<sup>c</sup>, 上杉 健太郎<sup>c</sup>,  
内本 喜晴<sup>b</sup>, 小久見 善八<sup>b</sup>

Tatsumi Hirano<sup>a</sup>, Daiko Takamatsu<sup>a</sup>, Hiroaki Konishi<sup>a</sup>, Hazime Tanida<sup>b</sup>, Masato Hoshino<sup>c</sup>, Kentaro Uesugi<sup>c</sup>,  
Yoshiharu Uchimoto<sup>b</sup>, Zenpachi Ogumi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)日立製作所, <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Hitachi Ltd., <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>JASRI

リチウムイオン電池のレート特性を支配する現象の解明を目指し、リチウムイオン反応分布の二次元および三次元可視化計測法を検討した。LiFePO<sub>4</sub> 正極の二次元可視化から、集電体側に比べてセパレータ側で反応が進行していることがわかった。X線吸収分光法とラミノグラフィー法の併用による三次元可視化を検討し、電極断面毎のリチウムイオン反応分布の可視化に成功した。しかし、電極断面の上下におけるリチウムイオン反応分布の差異までは識別できていないことが判明した。

**キーワード：** リチウムイオン、反応分布、X線吸収分光法、ラミノグラフィー法、三次元

### 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<sup>+</sup>) 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<sup>+</sup> 移動、2)電解液と正極活物質界面での Li<sup>+</sup> 移動、3)正極活物質内での Li<sup>+</sup> 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を充放電を繰り返すと、1)過充電による安全性の低下、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<sup>+</sup> 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増える。このため、Li<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> の反応に分布が存在することが報告されている<sup>[1-4]</sup>。そこで、本報告では、XAS とラミノグラフィー法を利用した二次元 XAS (2DXAS) および、三次元 XAS (3DXAS) による可視化計測法を検討した。

### 実験：

正極には、オリビン系の LiFePO<sub>4</sub> を用いた。電極は、正極合材：75 μm 厚、Al 集電体：15 μm 厚から構成され、対極に Li 金属を用いた電池セルを作製した。所定の SOC (充電状態、State of Charge) 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一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、その状態の電極を測定した。SOC の調整は、電圧範囲：2~4 V、電流値：0.2 C (1C 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%については、充電 (0% → 50%) 方向で調整した。また、電極 (SOC：50%) 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BL47XUに設置してあるイメージング装置を利用した。測定の概要図を図1に示す。可視光変換にLuAG:Ce<sup>+</sup>、光学倍率:10倍、CMOS型二次元検出器(実素子サイズ:6.5μm)を用い、2DXAS(3DXAS)測定時の実効素子サイズ:0.6μm(1.2μm)、視野:1.2mm(水平)×1.0mm(垂直)とした。2DXASは測定試料に垂直にX線を照射し、7095~7145eV、ステップ:1eV、露光時間:0.2秒/点、測定時間:~15分の条件で測定した。

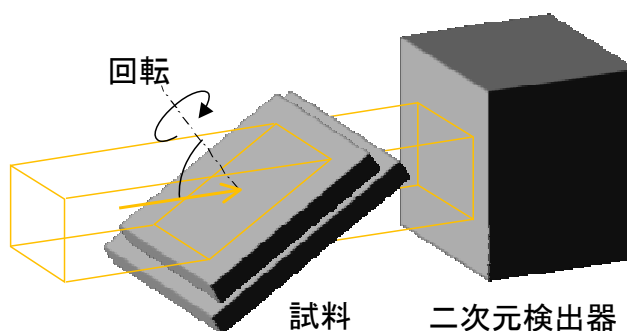


図1 ラミノグラフィー計測の概要図。

また、Fe価数の比較のために、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の標準試料も同様に測定した。ラミノグラフィー法を併用した3DXASは、7095~7100eV、7110~7130eVの範囲をステップ:1eV、回転角度:0~360度の範囲を600点、露光時間:0.2秒/点、測定時間:~2.5時間の条件で測定した。

2DXAS測定により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二次元エネルギーマップはFeの価数分布を反映する(2DXAS)。正極:LiFePO<sub>4</sub>の充電時の反応式は次式となる。



充電による正極から負極へのLi<sup>+</sup>移動に伴う電荷補償から、充電によりFeの価数は高くなる。即ち、高価数のFeの分布は、充電で移動したLi<sup>+</sup>の分布に対応することになる。ラミノグラフィー法による像再構成には、SPring-8で開発された計算コード<sup>[5]</sup>を使用した。エネルギー毎にラミノグラフィー法で三次元像を構築し、各三次元位置におけるFe吸収スペクトルのピークエネルギー値を再表示した三次元エネルギーマップはFeの価数分布を反映する(3DXAS)。3DXASのXASとラミノグラフィー法の測定では、入射X線に対して電極シートを傾ける治具に円筒の亚克力を使用した。測定時には円筒亚克力にもX線が照射されるが、亚克力のX線照射損傷が顕著となり電極位置がずれる不具合が発生した(14ch分、16.8μm)。そこで、Al集電体位置を基準に位置ずれを補正して、三次元エネルギーマップを像再構成した。

### 結果および考察:

2DXAS測定から一元化したFe-K端のXASの結果を図2に示す。標準試料のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe価数:3価)の吸収スペクトルはFeO(Fe価数:2価)に比べて高エネルギー側にシフトしている。また、解体した電極の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。更に、SOC:100%の吸収スペクトルはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれと酷似しており、Feの価数は3価と考えられる。

二次元検出器で測定したX線テストチャートの

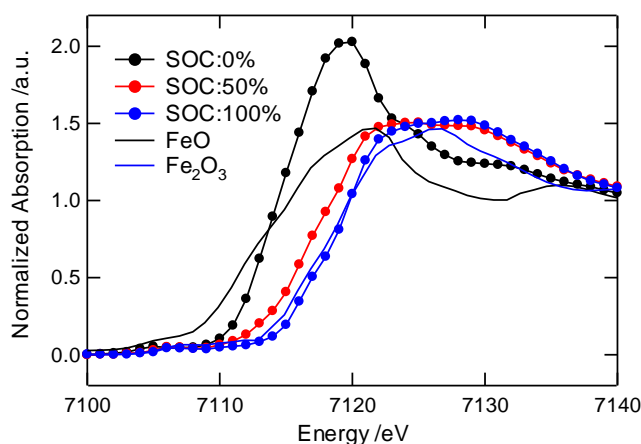


図2 Fe-K端のX線吸収スペクトル(XAS)。

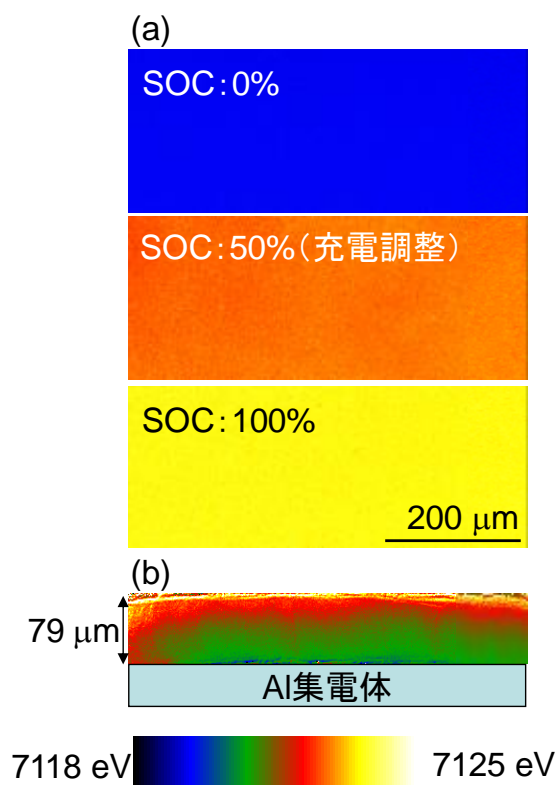


図3 (a)二次元XASによるLiFePO<sub>4</sub>電極平面のFe吸収ピークのエネルギー分布(∝Fe価数分布∝Li分布)、(b)電極断面(SOC:50%の充電調整)のFe吸収ピークのエネルギー分布。

透過像から、 $\sim 1 \mu\text{m}$  まで識別できることを確認した。図 3(a)に 2DXAS による電極平面の 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 価程度である。図 3(b)に SOC : 50%の電極断面の結果を示す。LIB は Al 集電体 / 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、 $\text{Li}^+$  が正極から負極に移動する充電では、Al 集電体側に比べて正極のセパレータ側で  $\text{Li}^+$  移動が進行しているのがわかる。

図 4 にラミノグラフィ法による 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 : 7117 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 参照)。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、X 線吸収係数が大きい粒子状部位の他に、濃淡部位が存在し、 $\text{Li}^+$  移動に分布が生じていることがわかる。また、断面像において、正極部端面や Al 集電体部 (下側) が明瞭に識別できている。

ラミノグラフィ法と XAS による三次元 Fe 価数分布像の解析に成功し、図 5 に Fe 価数分布のセパレータ側と Al 集電体側の平面像を示す。充電方向で SOC : 50%に調整した電極である。図 4(a)で X 線吸収係数が大きい粒子状部位は Fe 価数が高い領域である。また、それ以外の領域においても、Fe 価数の分布が明瞭に存在し、 $\text{Li}^+$  移動に分布が生じていることがわかる。しかし、セパレータ側と Al 集電体側で Fe 価数分布に大きな差異は存在していない。一方、図 3(b)において、セパレータ側は Al 集電体側に比べて Fe 価数は高くなっている。即ち、現状解析したレベルでは、電極断面の Fe 価数分布の差異までは、識別できていないことが判明した。

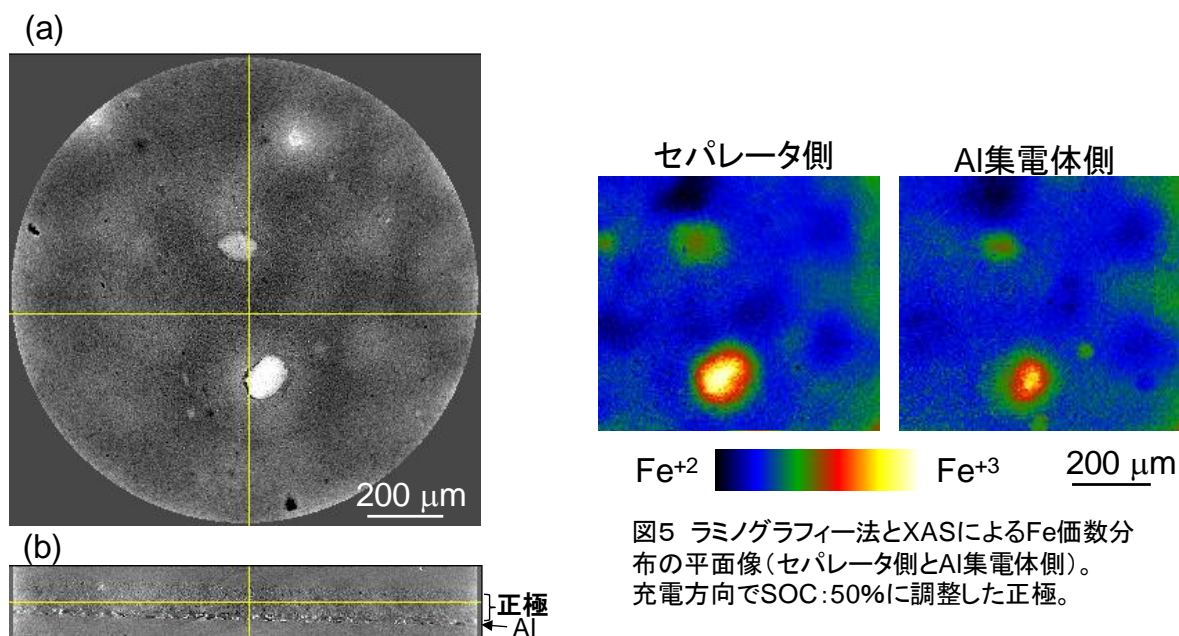


図4 ラミノグラフィ法によるX線吸収係数の三次元像の平面像(a)および断面像(b)。充電方向でSOC:50%に調整した正極。X線エネルギー: 7117 eV。

図5 ラミノグラフィ法とXASによるFe価数分布の平面像(セパレータ側とAl集電体側)。充電方向でSOC:50%に調整した正極。

#### 今後の課題 :

3DXAS では XAS とラミノグラフィ法を併用するため計測時間が長くなる。アクリルの X 線照射損傷による電極の位置ずれが、電極断面方向における Fe 価数分布の差異まで識別できない要因と考えられる。今後は、X 線照射に耐久性のある治具を使用する必要がある。また、正極 / セパレータ / Li 対極からなるアルミラミネートした電池セルで各 SOC における三次元反応分布計測が期待される。

**謝辞：**

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）：革新型蓄電池先端科学基礎研究事業の支援により実施した。

**参考文献：**

- [1] 平野辰巳、寺田尚平、高松大郊、湯浅豊隆、第 28 回 PF シンポジウム FI-05 (2011).
- [2] 寺田尚平、平野辰巳、湯浅豊隆、山田淳夫、第 67 回日本顕微鏡学会学術講演会、LP-M-53 (2011).
- [3] 平野辰巳、寺田尚平、日高貴志夫、北川寛、上田和浩、米山明男、サンビーム年報・成果集、2(2), 89-91 (2012).
- [4] 山重寿夫、佐藤健児、高梨優、高松大郊、藤本貴洋、川浦宏之、村山美乃、折笠有基、大石昌嗣、小山幸典、谷田肇、荒井創、内本喜晴、小久見善八、第 52 回電池討論会予稿集、4A08 (2011).
- [5] <http://www-bl20.spring8.or.jp/xct/index.html>

©JASRI

---

(Received: February 6, 2017; Early edition: April 25, 2017;  
Accepted: July 18, 2017; Published: August 17, 2017)