

2012A1167

BL19B2

## リチウムイオン正電極の三次元 XAS 計測 3D XAS Measurement of Positive Electrode in Lithium Ion Battery

平野 辰巳<sup>a</sup>, 寺田 尚平<sup>a</sup>, 日高 貴志夫<sup>a</sup>, 梶原 堅太郎<sup>b</sup>  
Tatsumi Hirano<sup>a</sup>, Shohei Terada<sup>a</sup>, Kishio Hidaka<sup>a</sup>, Kentaro Kajiwara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)日立製作所 日立研究所, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> Hitachi Ltd., Hitachi Research Lab., <sup>b</sup> JASRI

次世代リチウムイオン電池の開発には、リチウム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、およびラミノグラフィ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 LiFePO<sub>4</sub> における Li の挿入脱離反応は非一様であることが判明した。また、リチウム正電極の三次元像の構築には成功したが、電極断面における反応分布の識別は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、ラミノグラフィ

### 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急務となっている。

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> 拡散、2) 電解液と正極活物質界面での Li<sup>+</sup> 拡散、3) 正極活物質内での Li<sup>+</sup> 拡散、4) 正極活物質と導電助材間の電子拡散、5) 導電助材と集電体間の電子拡散など、多くの反応経路が存在し、反応律則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の空間分布を可視化する評価法が要望されている。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変化する。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、本課題では二次元 XAS (2DXAS)、およびラミノグラフィ法を応用した三次元 XAS (3DXAS) による遷移金属の価数分布の可視化計測法を検討した。

### 実験：

正極材は、オリビン系の LiFePO<sub>4</sub> である。電極は、正極合材：40 μm 厚、Al 集電体：20 μm 厚から構成されている。充放電におけるその場反応分布計測の第 1 ステップとして、本課題では所定の 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、容量：156 Ah/kg である。SOC : 50% については、充電 (0% → 50%) または放電 (100% → 50%) の二方向で調整した。

実験は SPing-8 の BL19B2 で実施した。本ビームラインは偏光電磁石による光源であり、試料上で大きなビームサイズとなる。図 1 に示すように大きなビームサイズを使用する場合、分光結晶への X 線の入射角度が鉛直方向で異なる。このため大きなビームサイズでは鉛直方向にエネルギー分布が発生する (~2 eV/4.5 mm)。参照用のデータとして電極の Fe の XAS を測定した。光源からの X 線を Si(111) の

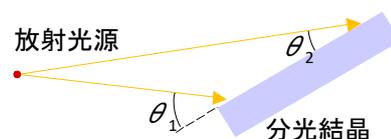


図 1. 分光結晶に鉛直方向に入射する X 線の模式図

二結晶分光器で単色化し、そのエネルギーを走査しながら、電極を透過した X 線をイオンチェンバーで測定した。X 線のビームサイズは 4 mm (水平) × 0.5 mm (鉛直) とした。鉛直方向を狭くすることで、高いエネルギー分解能を確保した。

電極の 2DXAS/3DXAS 測定には、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 2 に示す。スリットにより 12 mm (水平) × 4.5 mm (鉛直) に X 線ビームを成型した。光源からの X 線を Si(111) の二結晶分光器で単色化し、そのエネルギーを走査しながら、電極を透過した X 線を二次元検出器で随時測定した。二次元検出器は浜松ホトニクス社製のビームモニターと同社製の CCD カメラを組み合わせたものである。測定条件などは図 3 に記載した。鉛直方向に 4.5 mm 幅の X 線ビームは鉛直方向に 2 eV 程度のエネルギー分布があるため、価数分布が一様である塗布のみ電極(SOC : 0%)で補正した。

3DXAS はラミノグラフィ法と XAS を併用した測定である。ラミノグラフィ法は通常の CT 計測法をシート形状の試料用に拡張した手法で、図 2(b) に示したように、入射 X 線に対し試料を傾けて回転することにより、シート内における X 線吸収係数の三次元分布が評価できる。これに XAS 法を併用することで、価数の三次元分布が期待できる。本実験では、アルミラミネートした電極の法線を X 線ビームに対して 60 度傾けた状態で回転させながら、その透過した X 線を二次元検出器で随時測定した。条件は、0.5 度ステップで 360 度回転とした。測定時間は 2 時間で、エネルギー : 6 点 (7100 ~ 7180 eV) の計 12 時間で測定した。検出器の画素サイズは 6 μm とした。SPring-8 で開発された計算コードを利用し、ラミノグラフィ法による像を各エネルギー毎で再構成した。

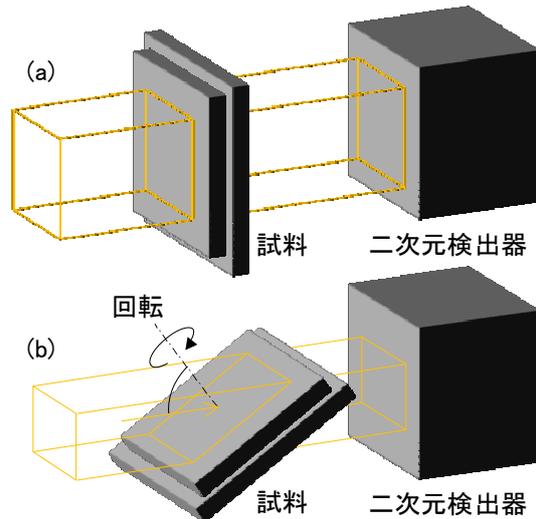


図 2. 2DXAS(a)およびラミノグラフィ法を併用した 3DXAS(b)の測定模式図

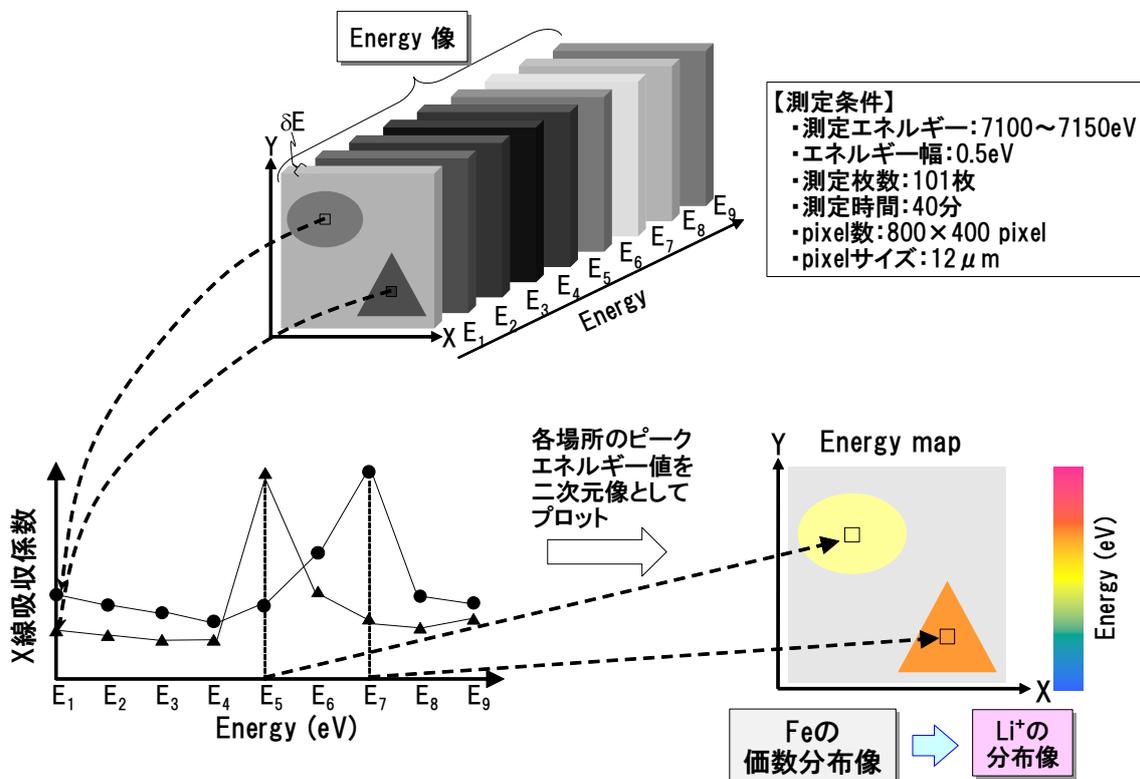


図 3. 2DXAS 計測による内面価数分布解析の概要図

図 3 に 2DXAS による面内価数分布の解析の概要図を示す。また 2DXAS の測定条件も併せて示す。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、 $\text{Li}^+$  移動に伴う電荷補償から、Li 分布像に相当する。

**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 4 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。また、放電方向に SOC を 50% に調整した電極は、充電方向に調整した電極に比べて若干高価数であった。これは、電極が異なるため、SOC の調整が若干ずれたためである。

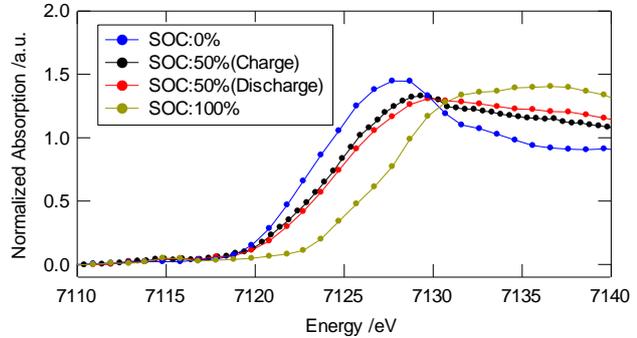


図 4. Fe の XAS の測定結果

図 5 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、非一様な分布となっている。放電方向に SOC を調整した電極は、充電方向に調整した電極に比べて、赤い部位 (高価数) が多く、図 4 の結果と一致している。充電方向で SOC を調整した電極では、赤い部位で Fe の価数が高く  $\text{Li}^+$  の脱離反応が進行している領域である。逆に放電方向で調整した電極は、緑色部位で Fe の価数が低く、 $\text{Li}^+$  の挿入反応が進行している領域である。両者とも、反応が進行している部位は島状になっている。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  $\text{Li}^+$  反応分布と考えられる。即ち、大きな空隙部周辺ほど  $\text{Li}^+$  の挿入脱離反応が進行していると推測される。

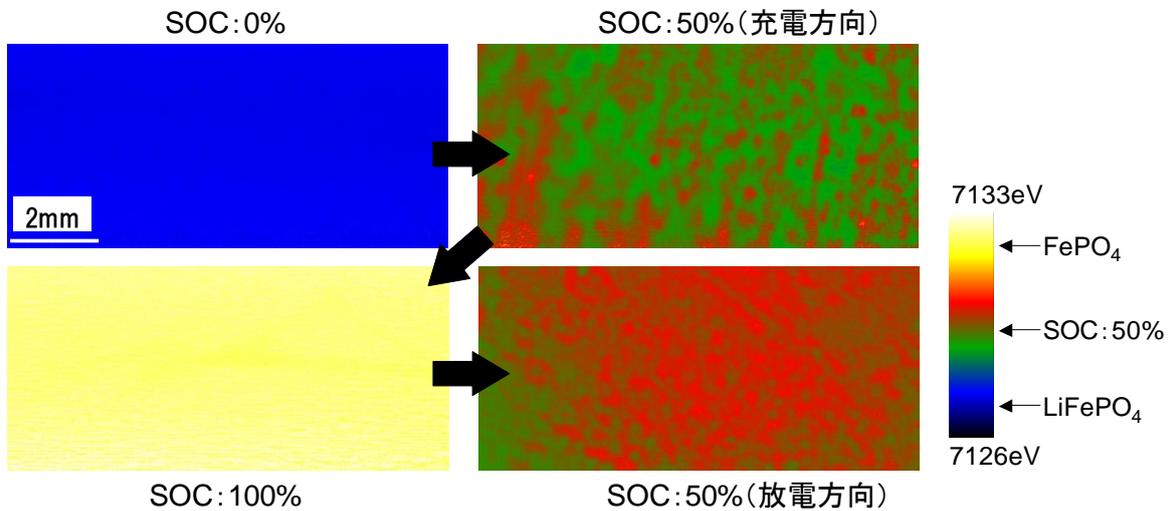


図 5. 2DXAS による  $\text{LiFePO}_4$  電極の Fe 吸収ピークエネルギー分布 ( $\propto$  Fe 価数分布  $\propto$  Li 分布)。SOC : 0%、100% では一様分布 SOC : 50% では、非一様分布。

ラミノグラフィー法と XAS を併用した X 線吸収係数の三次元像の平面像および断面像を図 6 に示す。充電方向で SOC : 50% に調整した電極である。X 線エネルギー : 7125 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 3 参照)。画像から、ラミノグラフィー法による三次元像の構築までは成功した。画像再構築における回転中心から同心円状になるコントラストは画像再構築における偽像である。また、回転中心から離れる程画像再構築における分解能が低下するため、画像としてはぼやける傾向にある。黒い部位が低い X 線吸収係数に対応し、Fe 価数が高い領域に相当する (図 4 参照)。平面像において高価数となる部位 (黒い

部位)は、 $\text{Li}^+$ の脱離反応が進行した島状であり、2DXAS による図 5 の結果と一致している。断面像において左側の灰色部位がアルミニウム集電体、右側の黒色/白色部位が正極材である。断面方向においても価数分布が存在することが既に報告されている<sup>[1-3]</sup>。

しかしながら、断面像における白色/黒色のコントラストは膜厚方向にほぼ一様であり、断面方向における反応分布の識別は困難であることが判明した。これは、鉛直方向に存在するエネルギー分布、素子分解能、S/N 比などの影響によると考えられ、今後の検討課題である。

#### 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、2(2)、89-91 (2012)
- [4] 山重寿夫他、第 52 回電池討論会予稿集、4A08 (2011)

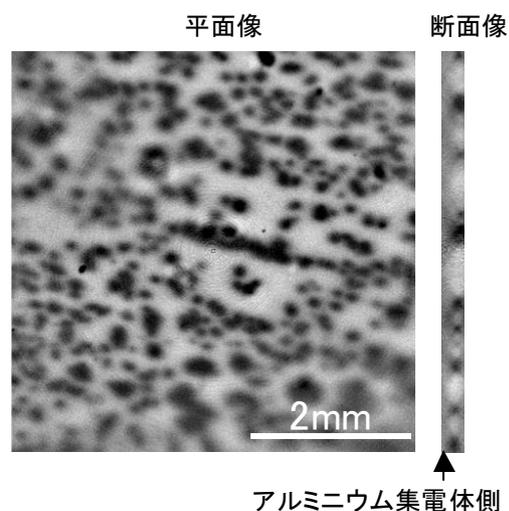


図 6. ラミノグラフィー法と XAS を併用した X 線吸収係数の三次元画像の平面像および断面像。SOC : 50% (充電調整) の試料。コントラストは Li 反応分布を反映。エネルギー=7125 eV。

©JASRI

(Received: September 6, 2012; Early edition: March 25, 2014; Accepted: July 3, 2014;  
Published: July 10, 2014)