

# XAFS 法および LIBS 法を用いた相補的測定による リチウムイオン電池材料による反応機構の解明

## Investigation of mechanism of electrochemical reaction in lithium ion battery utilizing XAFS and LIBS measurement

今宿晋<sup>1\*</sup>, 田口洋行<sup>1</sup>, 川又透<sup>1</sup>, 藤枝俊<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区 2-1-1

<sup>2</sup> 大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

Susumu IMASHUKU<sup>1\*</sup>, Hiroyuki TAGUCHI, Toru KAWAMATA, and Shun Fujieda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University,  
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University,  
2-1 Yamadagoka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

### 1 はじめに

リチウムイオン電池の性能を向上させる研究が世界中で盛んに行われており、性能向上には電極と電解質との界面における反応機構の解明が不可欠である。反応機構の解明には、充放電を行った電極/電解質界面のリチウムの元素分布および化学状態分布を測定することが有効である。報告者らは、レーザー誘起プラズマ分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) を用いて、リチウムを直接測定することで、電極/電解質界面のリチウムをサブミリオーダーの空間分解能でマッピングする手法を確立し、電極/電解質界面における反応機構を解明する研究を行っている。これまでの研究で LIBS 法を用いて、リチウムイオン電池の電極/電解質界面におけるリチウムの分布を 2 次元的に定量測定することができた。この分析手法による結果を保証するためには、従来の測定方法による結果と比較する必要がある。本研究では、リチウムイオン電池の電極/電解質界面におけるリチウムの分布を測定する従来法である XAFS 法を用いてリチウムイオン電池材料のリチウム分布を測定し、同じ試料を LIBS 法によるリチウム元素のマッピング結果と比較して、LIBS 法によるリチウム元素のマッピングが従来の測定法と矛盾しない妥当な測定法であることを示す。

### 2 実験

本研究では、正極の活物質に  $\text{LiCoO}_2$  を負極に金属リチウムを用いたリチウムイオン電池を作製し、充放電試験を行った後の正極の XAFS 測定および LIBS 測定を行った。

$\text{LiCoO}_2$  (ALDRICH, 純度 99.8 %)、アセチレンブラック (導電材) およびテフロン (バインダー) を重量比 14: 5: 1 で乳鉢を用いて混合して正極を作製した。作製した正極材は厚さ 100  $\mu\text{m}$  程度のシート状に成形した後、直径 10 mm の円形に加工した。負極材料には金属リチウム (本城金属株式会社, 厚さ 1 mm, 直径

15 mm) を用いた。電解液はエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を体積比 1:1 で混合した溶液 (EC:DMC(1:1 v/v%)) に電解質である  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol/L で溶解させた試薬 (キシダ化学株式会社) を用いた。正極シート、負極材料、電解液、セパレータ (ポリエチレンフィルム) を組立て、試験用セルとした。電解液はマイクロピペットを用いて 300  $\mu\text{L}$  注入した。電池の組み立ては酸素 10 ppm、露点 70  $^{\circ}\text{C}$  以下に制御されたグローブボックス内で行った。作製した試験用セルの充放電試験は充放電装置 (北斗電工株式会社, HJ1001SD8) を用いた。充放電試験は、定電流 (140 mA/g) で、電位: 3.0~4.2 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) の間で行った。4.2 V は  $\text{LiCoO}_2$  の理論容量の 50% の充電に、3.0 V は放電状態 (充電率 0%) に相当する。

XAFS 測定は BL-9C の放射光を用い、エネルギーは 7674.5 eV から 7779.5 eV までの間を 0.35 eV ステップで変化させ測定を行った。エネルギーの走査速度は 1 step  $\text{s}^{-1}$  とした。XAFS 測定は充放電によるコバルトの価数変化に起因する吸収端エネルギーの変化を測定した。測定試料はポリエチレンのフィルムで覆い、メンディングテープで試料が動かないように固定し、X 線照射方向に対して鉛直方向に動く自動ステージに取り付けた。500 $\times$ 500  $\mu\text{m}$  に絞った X 線を試料に透過させ、試料ステージを移動させながら測定を行った。測定間隔は 500  $\mu\text{m}$  とし、正極試料の 1/4 の領域とした。コバルトの吸収端のエネルギーシフトから、相対的に充電反応の進行度を評価した。標準試料は、充放電を行っていない正極 (充電率 0% (Co(III)100% に対応)) と、14 mA/g で 4.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  まで充電を行った正極 (充電率 50% (Co(III)100% に対応)) を用いた。

LIBS 測定には、Nd:YAG レーザー (LOTIS TII, LS-2137, 波長 532 nm, パルス幅 16~18 ns) を用いた。レーザーを焦点距離 15 cm の片凸レンズによって集光し焦点距離に設置された測定試料に照射した。レーザーの出射エネルギーは 20 mJ/pulse とした。測定では、各測定点についてレーザーパルスを 1 回照射し

た。試料はチャンバー内のステージに設置し、真空チャンバーの上部にある石英ガラス製の窓を通して試料にレーザー光を照射した。真空チャンバーにはロータリーポンプおよびガスポンペを接続し、バルブを用いて圧力を調整できるようになっている。また、自動ステージと接続し、試料を XY 方向に移動できる。プラズマからの発光は、側部にある石英ガラス製の窓および焦点距離 10 cm の片凸レンズで集光し、光ファイバーを通してツェルニターナー型分光器 (SOL instruments Ltd, MS7504i) と ICCD 検出器 (ANDOR, iStar DH334T-18F-03) を組み合わせた分光システムへと伝送し計測した。

### 3 結果および考察

標準試料(充電率 0%および充電率 50%)の XAFS スペクトルを図 1 に示す。試料中の Co(III)の存在量の減少に伴って、ピークエネルギーが高エネルギー側にシフトすることが観測された。過去の文献では、Co(III)の存在量とピークエネルギーには線形関係があることが報告されており<sup>1</sup>、本研究では、この関係を用いて、Co(III)の存在量を求めた。充放電を 10 サイクルおよび 50 サイクル行った正極について、XAFS スペクトルから求めた Co(III)の分布を図 2 に示す。10 サイクル充放電を行った正極の Co(III)は均一な分布であった。一方、50 サイクル充放電を行った正極の Co(III)は、不均一であり、中心部分と周辺部に Co(III)が多く存在していた。

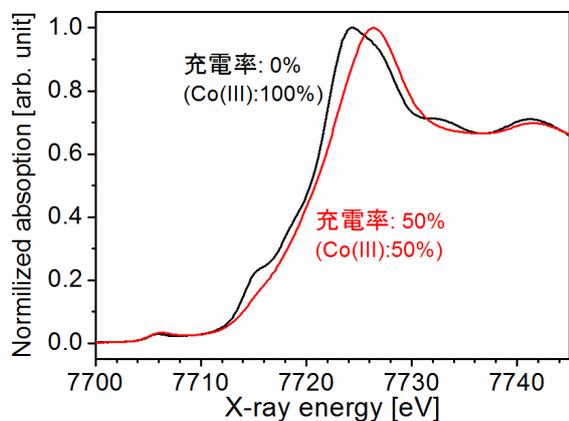


図 1 標準試料の XAFS スペクトル<sup>4</sup>

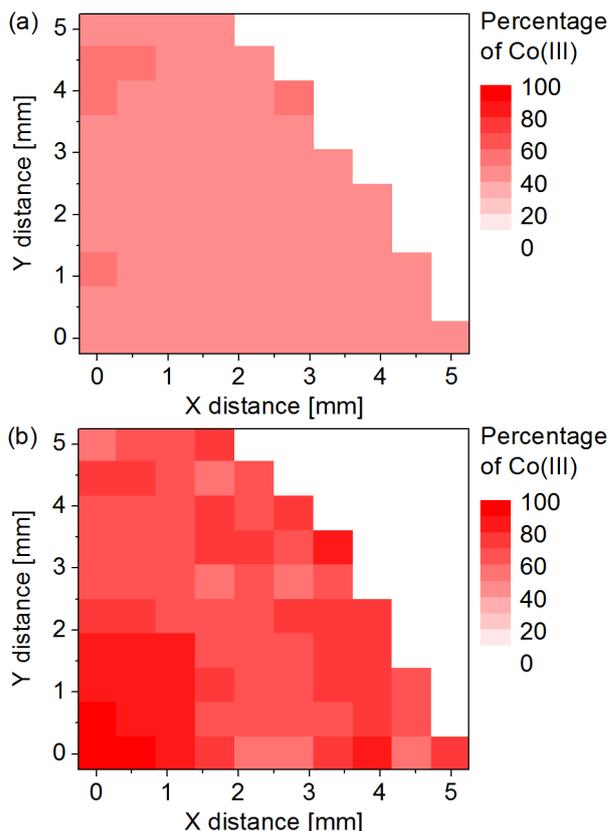


図 2 (a) 10 および (b) 50 サイクル充放電を行った正極の Co(III)分布<sup>4</sup>

次に、XAFS 測定で用いた同じ正極をそれぞれ LIBS 測定し、リチウムとコバルトのモル比(X)の分布を測定した。その結果を図 3 に示す。リチウムイオン電池の充放電反応は、



で表され、コバルトの原子数は充放電に伴って変化することはないので、この分布はリチウムの分布に対応する。各測定点のリチウム濃度は、表面から深さ 50 μm までの平均値となっている。10 サイクル充放電を行った正極のリチウムは比較的均一に分布しているのに対して、50 サイクル後の正極のリチウムは不均一に分布しており、中心部と周辺部のリチウム濃度が高くなっていた。この傾向は XAFS 測定による Co(III)の分布(図 2)と一致していた。Co(III)の存在量は充電率と対応していることから<sup>13</sup>、LIBS 測定で得られたリチウムの分布も充電率と対応していると言える。以上のように、LIBS 法によるリチウム元素のマッピングが従来の測定法(XAFS)と矛盾しない妥当な測定法であることが示された。

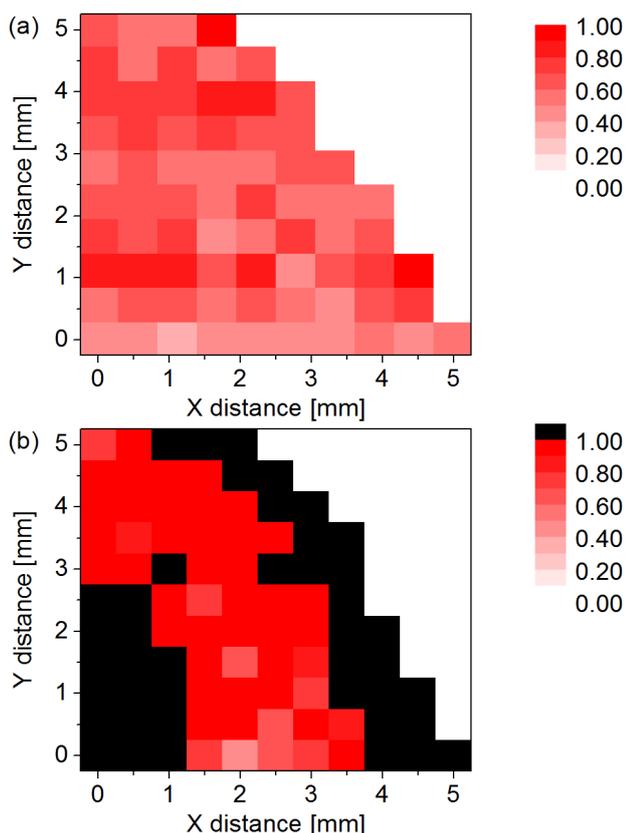


図 3 (a) 10 および (b) 50 サイクル充放電を行った正極のリチウム/コバルトのモル比の分布<sup>4</sup>

#### 4 まとめ

本研究では、リチウムイオン電池の正極の反応(充電率)分布を定量的に測定する方法として報告者が確立した LIBS 法を用いた手法の妥当性を調査するために、従来の反応分布を測定する手法(XAFS 法)との比較を行った。充放電を 10 および 50 サイクル行った正極の充電率の分布は XAFS 法と LIBS 法では同じような傾向を示した。この結果、報告者が確立した LIBS 法による充電率分布測定は妥当な測定法であると言える。

#### 参考文献

- [1] T. Nakamura et al., *Solid State Ion.* **262**, 66 (2014).
- [2] T. Nakamura et al., *J. Phys. Chem. C* **121**, 2118 (2017).
- [3] M. Fakkao et al., *J. Ceram. Soc. Japan* **125**, 299 (2017).
- [4] S. Imashuku et al. *J. Power Sources* **399**, 186 (2018).

#### 成果

1. S. Imashuku, H. Taguchi, T. Kawamata, S. Fujieda, S. Kashiwakura, S. Suzuki, K. Wagatsuma, *J. Power Sources*, **399**, 186 (2018).
2. H. Taguchi, S. Imashuku, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, S. Fujieda, T. Kawamata, S. Suzuki, *ALC'17 Proceedings*, 4p-P-7 (2017).
3. H. Taguchi, S. Imashuku, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, S. Fujieda, T. Kawamata, S. Suzuki, "Observation of reaction distribution in electrodes of lithium-ion battery using laser-induced", 11th

International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC'17), 2017 年 12 月 4 日, Hawaii (USA).

4. S. Imashuku, H. Taguchi, K. Wagatsuma, "LIBS mapping of lithium for electrodes of lithium-ion battery", *XLI Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSLXLI)*, 2019 年 6 月 12 日, Mexico City (Mexico).

\* susumu.imashuku@imr.tohoku.ac.jp