

イメージング XAFS 法によるリチウムイオン二次電池正極反応の解析 Analysis of Cathode Reaction for Lithium Ion Battery by Means of Imaging XAFS Technique

片山真祥, 上野山太郎, 宮原良太, 住若公一, 稲田康宏*

立命館大学, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1

Misaki Katayama, Taro Uenoyama, Ryota Miyahara, Koichi Sumiwaka, and Yasuhiro Inada*
Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577, Japan

1 はじめに

リチウムイオン二次電池は携帯電子機器の普及に伴い利用が急速に拡大したが、自動車や航空機、大型蓄電デバイスなど、利用が期待される分野はまだまだ拡大しており、より安全でより高性能な二次電池の開発が急ピッチで進められている。二次電池内部で起こる反応を様々な時空間スケールで把握することは、その原子レベルでの反応機構を理解するだけでなく、材料開発や製造における製品の最適化という意味でも重要である。

イメージング XAFS 法では二次元 X 線検出器を透過強度測定に用い、検出器素子ごとにスペクトル解析を行うことで、試料上の数 mm² オーダーの領域の化学状態を解析することが可能である。また、透過法であるため *in situ* 実験への展開が極めて容易である。リチウムイオン二次電池での電極は活物質の表面積を増大させ、電子伝導性・イオン伝導性を確保しつつも、形態を維持するために活物質を導電助剤や結着剤と練り込んだ上でシート状に成型する「合剤電極」を用いることが一般的である。我々は一部の合剤電極では充放電過程で反応分布が存在するところを確認しており、その評価にはイメージング XAFS 法が極めて有効である[1]。反応分布の起源や性質を詳細に解明するためには、種々の活物質材料や充放電条件によるその場観測を行うことが重要である。本研究では、高い光子密度と一定の視野を確保できる PF-AR NW2A において、リチウムイオン二次電池正極の反応分布を *in situ* 観測することを目的とした。

2 実験

イメージング XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW2A で実施した。アンジュレーター光は Si(111)二結晶分光器で単色化し、非集光 X 線ビームを実験に用いた。入射光強度はイオンチャンバーにより計測し、試料透過後の X 線強度分布は二次元 X 線検出器により測定した。分光器の制御は STARS サーバ経由で二次元検出器制御用 PC から行った。イメージング XAFS データの解析には立命館大学 SR センターで開発したプログラムを用いた。

発散光を二結晶分光器に入射しているために生じるビーム鉛直方向のエネルギー分布については、ビームライン幾何から計算されるパラメータを用いて補正した。

リチウムイオン二次電池の *in situ* 実験は XAFS 測定用電池セルと充放電装置（北斗電工）を用いて行った。正極活物質、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを混合し、Al 集電箔上に塗布した後、乾燥およびプレスし正極シートを作製した。電池セルは正極とセパレータ、負極の Li 箔で構成し、電解液には 1 mol dm⁻³ LiPF₆ 溶液（溶媒は炭酸エチレン-炭酸エチルメチル混合溶液）を用いた。正極活物質にはリン酸鉄リチウムおよびニッケル酸リチウムを用いた。リン酸鉄リチウム正極は、50% 充電後の電池を Ar 雰囲気下で解体し、正極を洗浄・乾燥させた試料を NW2A と SR センター-BL-4 の両方で測定した。

ニッケル酸リチウムを正極とした電池については、0.2 C での充放電サイクルの後、1 C での充放電サイクルを 11 回を行い、再び 0.2 C での充放電サイクルを行い、その過程での反応分布をイメージング XAFS 測定により解析した。充放電サイクルにより、反応分布の再現性および、電流密度を変化させた際に反応分布がどのように変化するかを評価した。

3 結果および考察

図 1 にリン酸鉄リチウムを正極活物質として用いた正極について、放電容量の 50% に充電した状態での化学状態分布を示す。シート状の電極に対して垂直に入射した X 線ビームにより観測しているため、電極厚さ方向の分布は平均化されている。それにも関わらず、図 1 には位置による化学状態の違いが明確に現れている。リン酸鉄リチウムを活物質に用いた電極でのこのような分布は、活物質の電気伝導性の低さが影響しているものと考えられる。また、図 1(a)と(b)の比較からも分かるように、NW2A で得られた透過 X 線像からは、露光時間が SR センターの 1/10 程度であるにも関わらず、高い空間分解能での解析が可能である。これは、NW2A では検出器素子からの光源に対する見込み角が小さいことによるものである。また、高い光子密度を持つため、検出器

素子ごとに得られたスペクトルの S/N 比が十分高いことも確認された。

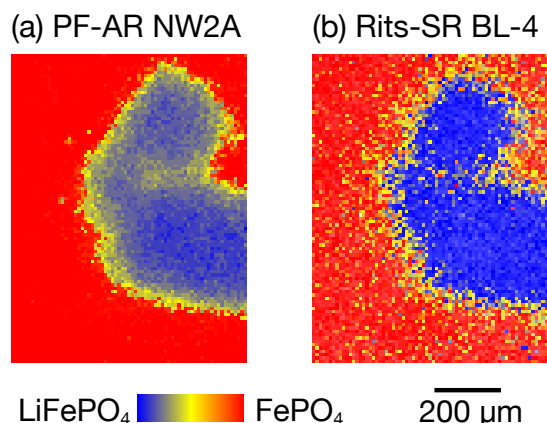


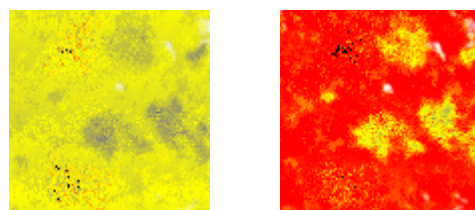
図 1：リン酸鉄リチウム正極について得られた反応分布

正極活物質としてニッケル酸リチウムを用いた電池について、*in situ* イメージング XAFS 解析を行った結果を図 2 に示す。電極の一部に 1 回目のサイクルから充電が進行しない領域が現れたが、これは繰り返し充放電によってもほぼその形状が変化することなく出現した。充電が進行しない理由については、当該部位での活物質の失活や活物質の粒子径による影響を検討している。また、電流密度を 5 倍にすることによる容量低下が、XAFS スペクトルの変化量からも観測された。すなわち、1 C での充電後（図 2(b)）には 0.2 C 充電後に対応する Ni の酸化状態（図 2(a)）に到達していない部位があることが分かる。一方で、放電後の化学状態マップは、直前の充電レートに依存せずほぼ一定となる。また 1 C レートでの充電により反応しなかった領域は、測定視野の全領域に平均的に分布しているため、今後、充電レートによる反応分布の違いを理解するために、活物質の粒子サイズや電極厚みなどの影響を検討する必要がある。

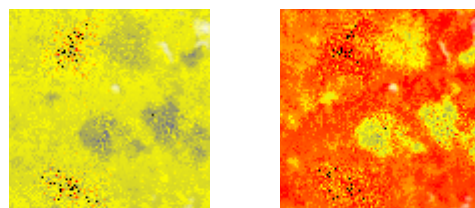
4 まとめ

二次元検出器を用いた透過型イメージング XAFS 実験を PF-AR NW2A で実施した。アンジュレータ光を利用することで充放電過程を高速での *in situ* 測定で追跡することが可能となった。ニッケル酸リチウムを正極活物質として用いた二次電池について、その反応分布が充放電レートによりどのように変化するのかを明らかにした。

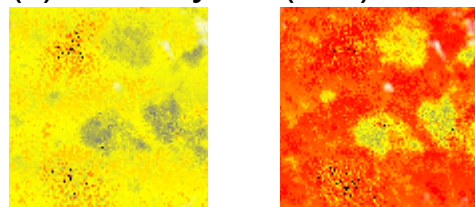
(a) 1st cycle (0.2 C)



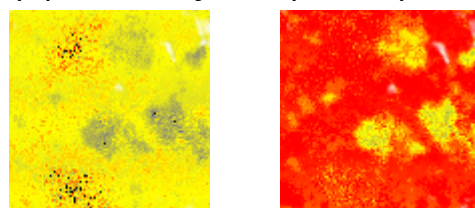
(b) 2nd cycle (1 C)



(c) 11th cycle (1 C)



(d) 13th cycle (0.2 C)



Ni(II) Ni(IV) 500 μm

図 2：ニッケル酸リチウムを正極活物質とした二次電池の *in situ* 反応分布解析結果。各サイクルで左側が充電前、右側が充電後。

謝辞

イメージング XAFS システムの開発は NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 717-721 (2012).

* yinada@fc.ritsumei.ac.jp