

## 二次元イメージング XAFS および鉛直方向波長分散型 XAFS による リン酸鉄リチウム正極反応の空間分布解析

片山真祥<sup>1</sup>, 稲田康宏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>立命館大学生命科学部応用化学科

### Spatially Resolved Analysis of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Reaction by Means of XAFS imaging and Vertically Dispersive XAFS Techniques

Misaki KATAYAMA<sup>1</sup>, Yasuhiro INADA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University

#### Abstract

リン酸鉄リチウムを活性物質とするリチウムイオン電池正極の反応分布を、二次元イメージング XAFS および鉛直方向波長分散型 XAFS を用いて解析した。シート状の電極面内で発生する不均一な斑点状の反応分布は、導電材のつくる電子伝導経路が電極内の位置により異なることが原因であることを明らかにした。また、定電圧充電過程の反応分布を追跡することにより、反応の遅れが空間的に連続して生じることを示す化学状態の時空間軸に対する三次元情報の取得に成功した。

#### 1. はじめに

リチウムイオン電池 (LIB) は、携帯型電子デバイスの電源として広く普及しており、最近では電気自動車や電力貯蔵用途に向けた大容量 LIB の開発も進められている。電気自動車用の二次電池には、LIB の特徴である高いエネルギー密度に加えて、レート特性、温度特性、寿命、安全性のさらなる向上が必要である。LIB の性能向上を目指して、様々な電池材料について多くの研究開発が進められている一方、実際の電池内部での電極活性物質の反応についての知見は十分ではない。高いエネルギー密度を維持したまま、瞬間的に大電流を取り出すことが可能な高性能電池の開発には、電池内部の反応を時間・空間分解して解析し、そのメカニズムを理解することが必要不可欠である。リチウムイオン電池の正極には、一般的にリチウムと遷移金属の複合酸化物が活性物質として用いられ、導電性炭素材料および結着材となる高分子材料と混合し、集電体上に塗布して作製される。このような合材電極は複雑な三次元構造と種々の界面を持っており、集電体との間の導電パスや電解液の浸みこみなど、電極構造に由来するパラメーターが電池の充放電に寄与していると考えられる。

LIB の正極活性物質としては LiCoO<sub>2</sub> や LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> などの層状岩塩型構造を持つ化合物が代表的であるが、充電状態での構造安定性と資源の点から期待される材料にリン酸鉄リチウム (LiFePO<sub>4</sub>) がある。当初、リン酸鉄リチウムは導電性が低く、電池材料への適用が難しいと考えられていたが、粒子の微細化と炭素コーティングにより性能が大きく向上することが明らかになった。LiFePO<sub>4</sub> については種々の合成法が研究され [1], 反応に関する理解も進んでいる材料である [2]。興味深いことに LiFePO<sub>4</sub> 正極で

は反応が均一に進行しないという報告があり [3,4], セルの形状や充放電レートが関与していると指摘されているが、詳細は明らかになっていない。

LIB の正極では、充放電時に遷移金属元素の酸化還元とリチウムイオンの脱離挿入が対応して起こるため、X線吸収微細構造 (XAFS) 法によるその場測定が強力な解析ツールとなる。本稿では、空間分解測定を目的として開発した二次元イメージング XAFS 法 [5] および鉛直方向波長分散型 XAFS (VDXAFS) 法 [6] について解説し、リン酸鉄リチウムを用いた LIB の反応分布解析の結果 [7] を紹介する。

#### 2. 空間分解 XAFS による電極反応解析

##### 2-1. 二次元イメージング XAFS [5]

二次元イメージング XAFS 測定は PF-AR NW2A および立命館大学 SR センター BL-4 で実施した。NW2A の実験ハッチ内に設置した測定システムの写真を Fig. 1 に示す。

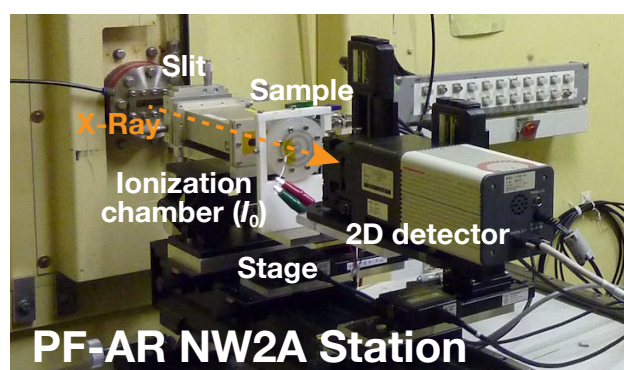


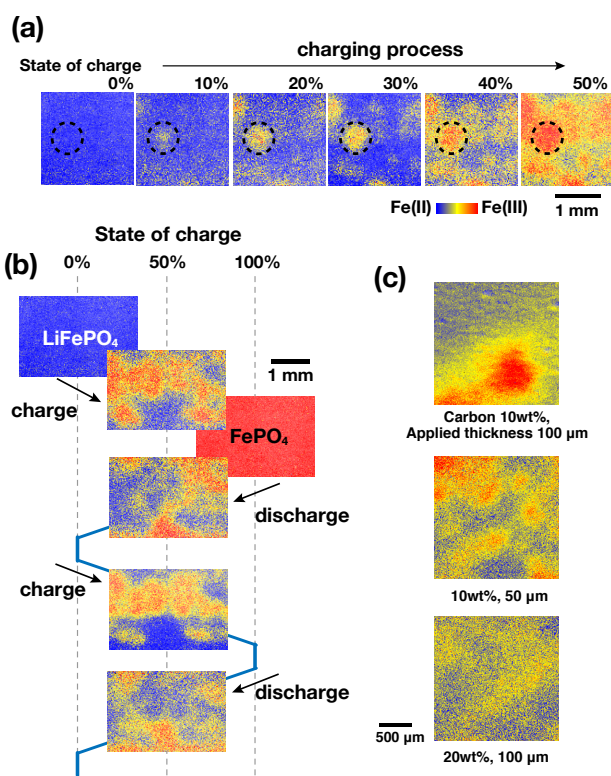
Figure 1 XAFS imaging system at the NW2A station of PF-AR.

透過 XAFS 測定と同様の配置で、試料を透過した線 X 像を二次元検出器で入射 X 線のエネルギーごとに測定する。一連の画像データの素子ごとに吸収スペクトルを求めれば、試料の各位置に対応する XAFS スペクトルを得ることができる。入射 X 線強度 ( $I_0$ ) は、ビーム内の強度分布を考慮しない場合はイオンチャンバーで測定し、考慮する場合には二次元検出器によるブランクの測定データを用いる。本研究では、二次元検出器に可視光変換型 CMOS 検出器 (ORCA-Flash 2.8, 浜松ホトニクス) を、CsI(Tl) および P43 ( $Gd_2O_3:S:Tb^{3+}$ ) 蛍光体とともに用いた。検出器素子サイズと光学レンズの倍率から見積もられる空間分解能は  $2.5 \times 2.5 \mu m^2$  であるが、統計精度を稼ぐため  $10 \times 10 \mu m^2$  の領域ごとにスペクトルの解析を行った。分光結晶への入射光が発散角をもつことにより生じる、分光後の X 線ビーム内のエネルギーずれは、ビームラインの幾何を用いて素子ごとのスペクトルに対して補正した。XANES スペクトルの吸収端エネルギー  $E_0$  と吸収端前後での吸光度差を用いて、吸収原子とその化学状態の分布を可視化する二次元マップを作成した。 $E_0$  は XANES スペクトルの一次微分が極大となるエネルギーとした。この手法では X 線はシート状の試料に対して垂直に入射し、その面内での化学状態分布を解析しているため、厚み方向の情報は平均化されている。

## 2-2. リン酸鉄リチウム正極のイメージング XAFS 解析

正極には活物質  $LiFePO_4$ 、導電助材としてアセチレンブラック、結着材にポリフッ化ビニリデンを用いた。これらの重量比が 8:1:1 となるよう分散媒として *N*-メチルピロリドンを用いて混合し、正極合材のスラリーを作製した。得られたスラリーを、集電体となる Al 箔上に均一な厚みで塗布し、 $80^\circ C$  で乾燥した後に 40 MPa でプレスし正極シートを得た。 $15 \times 25 mm^2$  に切り出した正極に Al 集電タブを超音波溶着し、負極にリチウム箔、セパレーターに多孔質ポリプロピレンフィルム、電解液には  $1 mol dm^{-3} LiPF_6$  溶液 (炭酸エチレン-炭酸エチルメチル 3:7 vol% 混合溶媒) を用いて、Al ラミネートフィルムを外装とした in situ 測定用電池を作製した。作製した電池は 3 サイクルのエージング充放電をした後で、XAFS 解析に用いた。カットオフ電圧は充電で 4.2 V、放電で 2.5 V とした。

$LiFePO_4$  正極の充電過程について、0, 10, 20, 30, 40, 50% の充電状態で電流を停止し、それぞれの状態で Fe K 吸収端についてのイメージング XAFS 測定を行った結果を Fig. 2(a) に示す。Fig. 2 の化学状態マップにおいて、青色で示された領域は Fe が 2 価である  $LiFePO_4$  に相当し、赤色は充電により脱リチウム化し Fe が 3 価となった  $FePO_4$  を示す。途中の状態は黄色で表現されており、そのスペクトルは  $LiFePO_4$  と  $FePO_4$  のスペクトルの線形結合により、よく再現される。 $LiFePO_4$  正極では in situ 高速 XRD により準安定相が存在することが明らかにされているが [8]、この解析では電流停止後、数分経過した状態を観測しており、安定相のみを観察していると考えてよい。Fig. 2(a) に示した分布は、充電過程で特定の箇所 (チャンネル) から



**Figure 2** Chemical state maps for  $LiFePO_4$  cathode during a charging process (a) and during two successive charge/discharge cycles (b). (c) Comparison of the chemical state maps for  $LiFePO_4$  cathodes fabricated under different preparation conditions.

反応が開始し、充電が進行するに従って反応チャンネルの周辺へと反応領域が広がっていく様子をはっきりと現れている。 $LiFePO_4$  正極については、Liu らがマイクロビーム XRD による不均一な反応分布を報告している [3]。彼らは集電タブに近い位置が先に充電反応が進むと指摘しているが、本研究で観測されたスポット上の反応分布は集電タブの位置とは無関係に現れている。Fig. 2(b) には、充電過程と放電過程での容量 50% でのイメージング XAFS 解析結果を示す。充放電途中での化学状態の分布を比較すると、充電過程で見られる Fe(III) の領域と放電過程で見られる Fe(II) の領域が一致している。この事実は、充電で先に反応が進行する部分と放電で先に反応が進行する部分が同じであることを意味する。また、連続した次のサイクルでの分布解析結果は、前サイクルのパターンとほぼ一致しており、充放電サイクルを繰り返しても反応チャンネルが維持されることを示している。

$LiFePO_4$  正極の反応チャンネルは繰り返し充放電により維持され、充電と放電で共通であることから、電極自身のもつ電気抵抗の空間的なパターンが反応チャンネルを生み出していると考えられる。 $LiFePO_4$  は LIB に用いられる正極活物質の中でも電気伝導度の低い物質であるが [9]、活物質として利用するためにカーボン被覆されており、活物質の粒径は  $1 \mu m$  以下であるため、それぞれの活物質粒子界面の抵抗では、Fig. 2(a) および 2(b) に見られる数百  $\mu m$  から mm の反応分布は説明できない。また、活物質と電解

液の界面や電極内部の液相での  $\text{Li}^+$  拡散が抵抗成分として寄与する可能性はあるが、電極は数百  $\mu\text{m}$  から  $\text{mm}$  のスケールで均一であることが SEM により確認できているため、 $\text{Li}^+$  イオン拡散が再現性よく生じる反応分布の起源とは考えにくい。残された寄与として、集電体から導電材を經由して活物質へ至る電子伝導の経路がある。導電材である炭素は質量比で電極合材のうち 10% であり、活物質に比べるとマイナーな成分である。炭素のつくる導電パスが電極中の位置により異なる場合、不均一な反応分布を生み出すと考えられる。これを確かめるために、導電材を 20% に増量した電極を作製し、分布解析を行った。また、導電材がつくる経路の長さも分布に影響を及ぼす可能性があるため、電極の塗布厚さを半分の 50  $\mu\text{m}$  とした電極についても同様に解析した。結果を Fig. 2(c) に示す。電極合材中の導電材を増加させると、反応分布が均一化する傾向が見られた。これは、導電材の増加が電極中の導電パスを増やした効果であると考えられる。一方、電極厚みを薄くすると、反応チャンネルの数が増加する傾向が示された。集電体から電極表面まで経路が確立した反応チャンネルが、厚みが薄い方が単位面積あたりで多く存在するためと解釈できる。導電材として添加した炭素材料の割合や電極の厚みがシート状電極の面内での反応分布に大きな影響を持つという事実は、電極設計に極めて重要な情報であり、二次元イメージング XAFS 解析により初めて得られた貴重な知見である。

### 3. 鉛直方向波長分散型 XAFS 解析 [6]

二次元イメージング XAFS 測定は、電極面内の不均一な反応を可視化する極めて有効な手法である。一方で、あくまで分光器を走査することによりエネルギーごとの透過像を得ているため、測定には分光器を走査する時間が必要であることと、エネルギーごとに異なる時刻の情報であることが避けられない。すなわち、電池の高速充放電時における反応を追跡する目的には、適当ではない。そこで、時間分解 XAFS 測定として有効な、湾曲結晶を用いた波長

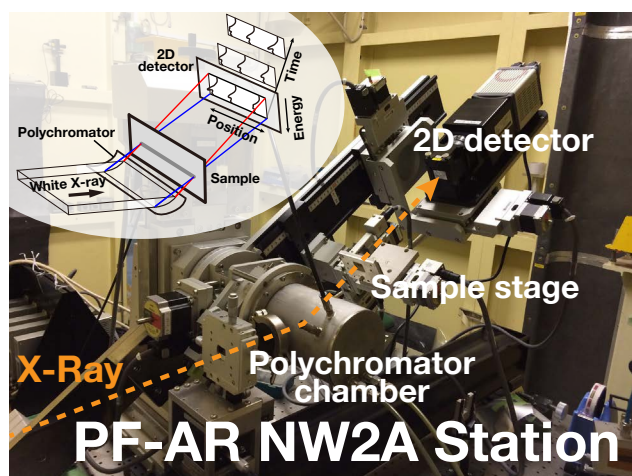
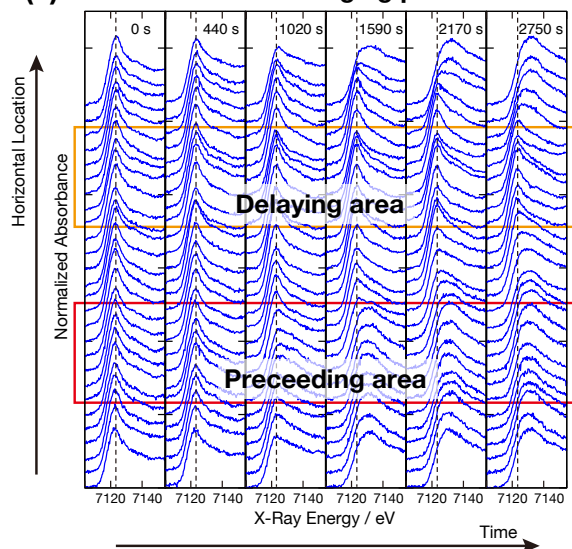


Figure 3 Schematic diagram and a picture of the VDXAFS instrument at the NW2A station of PF-AR.

### (a) Constant current charging process



### (b) 4.2 V charging process

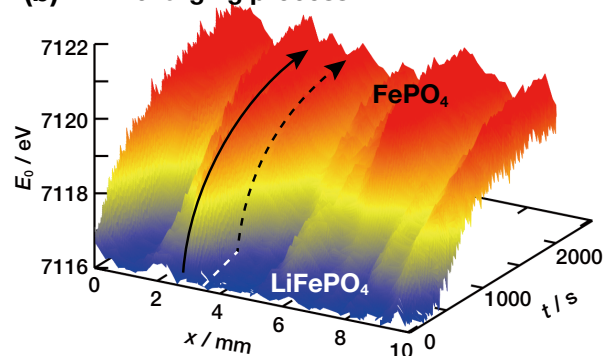


Figure 4 XANES spectra of the  $\text{LiFePO}_4$  cathode during a constant current charging process (a) and 3D plot of chemical states as a function of time and position for a 4.2 V charging process (b).

分散型 XAFS (DXAFS) に空間分解能をもたせ、電極反応の時間・空間分解測定を可能とする新たな手法、鉛直方向 DXAFS (VDXAFS) の開発を行った。VDXAFS 法の概念は Fig. 3(a) に示すように、白色 X 線の分光に円筒型湾曲結晶を用い、広い発散角が利用できる放射光の水平方向を空間分解軸として用いる。波長分散の軸として比較的小さな発散である鉛直方向を採用するため、エネルギー範囲が制限されることになるが、湾曲半径 1 m の  $\text{Si}(111)$  結晶をポリクロメーターとして採用し、湾曲結晶の曲率を大きくすることで十分なエネルギー範囲をカバーした。集光位置でのビーム形状は水平方向に長い線型となり、その後の発散した矩形の透過光を二次元検出器で観測する。時間分解能は原理的に検出器の繰り返しレートにより決まるが、CMOS 検出器を用いた場合、10 ms オーダーでの反応の追跡が可能である。空間分解能は試料から検出器までの距離や検出器の分解能、鉛直方向の集光サイズに依存し、数十  $\mu\text{m}$  程度である。

$\text{LiFePO}_4$  正極の充電過程を VDXAFS 法により解析した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) は定電流充電過程を一次元

の位置分解をしつつ波長分散 XAFS により化学状態を追跡したものであり、二次元で得られた不均一反応に対応する優先して反応が進行する部位と遅れて反応が進行する部位が線型の測定領域内ではっきりと観測された。定電流充放電では、反応の速度は外部回路により制御された電流により決まる。電極内部で反応分布を生じる抵抗成分について速度論的な解析を行うために、4.2 V への電位ジャンプをかけ、その後の定電圧充電状態での電極反応を追跡した。得られたスペクトルから化学状態の判別のために  $E_0$  を求め、時間と位置に対する三次元プロットを作成した。得られた変化を Fig. 4(b) に示す。反応チャンネルでは電圧印加直後に反応が進行する一方、チャンネルから離れるにつれ反応が遅れていく様子が見てとれる。一定時間反応が開始しない誘導期を持つ領域が、電位ジャンプ充電に置いて観察されたことは、領域ごとの抵抗値のみならず導電パスの連続性を議論する必要があることを示している。このような電極中の導電パスの構造は、二次元イメージング XAFS による離散的な状態の分布解析のみからでは得られない情報であり、VDXAFS による時空間分解解析の適用によって初めて得られた。

#### 4. まとめ

LiFePO<sub>4</sub> 正極の充放電過程で生じる不均一反応を、二次元イメージング XAFS および鉛直方向 DXAFS を用いて解析した。反応チャンネルを起点とし、周辺部へ広がりを示す不均一反応は導電性炭素材料の電極内でのネットワーク構造が要因であることを明らかにした。VDXAFS による分布の追跡により、反応の遅れが発生する機構にはネットワーク構造中の反応チャンネルに至る距離が関与していることが示唆された。イメージング XAFS および VDXAFS 法は、電極反応の空間分布解析に極めて有効な手段であり、特に後者を用いることで分布の時間変化という他の手法では見ることのできない現象が、解析可能であることが示された。

#### 引用文献

- [1] D. Jugović and D. Uskoković, *J. Power Sources*, **190**, 538 (2009).
- [2] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill, *Nat. Mater.*, **7**, 665 (2008).
- [3] J. Liu, M. Kunz, K. Chen, N. Tamura and T.J. Richardson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2120 (2010).
- [4] G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, S. Belin, A.M. Flank and F. Baudalet, *J. Power Sources*, **229**, 16 (2013).
- [5] M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 717 (2012).
- [6] M. Katayama, R. Miyahara, T. Watanabe, H. Yamagishi, S. Yamashita, T. Kizaki, Y. Sugawara and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **22**, 1227 (2015).
- [7] M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **269**, 994 (2014).
- [8] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5497 (2013).
- [9] S.-Y. Chung, J.T. Bloking and Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.*, **1**, 123 (2002).

(原稿受付日：2015 年 12 月 24 日)

#### 著者紹介

片山真祥 Misaki KATAYAMA



立命館大学生命科学部 講師

〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

TEL: 077-561-3963

FAX: 077-561-2659

e-mail: katayama@fc.ritsumei.ac.jp

略歴：2007 年立命館大学理工学研究科  
博士課程修了，2012 年立命館大学生命

科学部 助教，2014 年立命館大学生命科学部 講師。博士（理学）。

最近の研究：放射光を利用した解析技術の開発と電池材料  
解析への応用。

趣味：パズル。

稲田康宏 Yasuhiro INADA



立命館大学生命科学部 教授

〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

TEL: 077-561-2781

FAX: 077-561-2659

e-mail: yinada@fc.ritsumei.ac.jp

略歴：1992 年名古屋大学理学部 助手，  
2004 年高エネルギー加速器研究機構物

質構造科学研究所 助教授，2009 年立命館大学生命科学  
部 教授。博士（理学）。

最近の研究：不均一触媒および二次電池の時空間分解解析  
による反応機構の解明。

趣味：キャンプ。