

リチウムイオン二次電池電極反応ダイナミクスの空間分布解析

村山美乃

京都大学産官学連携本部 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

北田耕嗣

京都大学産官学連携本部 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

福田勝利

京都大学産官学連携本部 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

要旨

現在使われているリチウムイオン二次電池 (LIB) の合剤電極は複雑な 3 次元構造を有しており、表面-集電箔間で発生する充放電反応進行度のばらつきと理解とその解消が課題となっている。本稿では、これらの空間分布をオペランド分析すべく、 $\sim 10 \mu\text{m}$ オーダーで定点観察が可能なエネルギー走査型共焦点 XRD 法を開発した。本法を実用スケールである厚さ $100 \mu\text{m}$ 程度のシート状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 合剤電極に対して適用し、断面方向に発生する充放電反応のばらつきを解析した。まず、充放電反応中の合剤電極断面に起きるリチウムイオン濃度の変化を実用上用いられる時間分解能で可視化できることを確認した。その後、定電流充放電において、1C レートまでは容量減少をほとんど示さないセルに適用したところ、より遅い充電レートとなる 0.5C 充電で反応中期に反応進行度に差が生じていることが示され、その差は電解液濃度に大きく依存することがわかった。

1. はじめに

近年、持続可能な社会の構築が重要視され、エネルギー供給の安定化、効率化や環境負荷低減への取り組みが積極的に行われている。こうした社会状況のなかで、時と場所を選ばずにエネルギーの保存と取り出しが可能な二次電池が注目されている^{1,2)}。現在、広く使われている二次電池にリチウムイオン二次電池 (Li-ion battery; LIB) があり、小型化、軽量化という技術開発をきっかけとして、ポータブルコンピュータなど多くの携帯型電子機器で高機能化、高性能化が進み、結果としてこれらの機器は爆発的な普及を遂げた³⁻⁵⁾。次なる LIB の用途としては、車載用などが推進されており、従来に比べてエネルギー容量の大きい電池の開発が進められている。

LIB の大型化は、ただ単に重量や容積が大きくなるだけではなく、LIB の構成に由来する現象がより顕著に現れてしまうという課題を抱えている。言い換えれば、それは LIB の充放電反応ではなく、現在、実用化されている電池が本質的に持っている現象であり、今後、実用電池の性能向上のためにその解明が望まれる。LIB の構成に由来する現象について述べる前に、LIB の充放電反応の原理と実際の LIB に使われる電極の構成図をそれぞれ Fig. 1 に模式的に示す。Fig. 1a のように、LIB の充放電反応は、炭素材料 (グラファイトなど) の負極とリチウム含有遷移

金属酸化物 (コバルト酸リチウムなど) の正極との間を充放電に伴ってリチウムイオンが出入りし、イオン移動と電子移動が対になって進行している単純な酸化還元反応であ

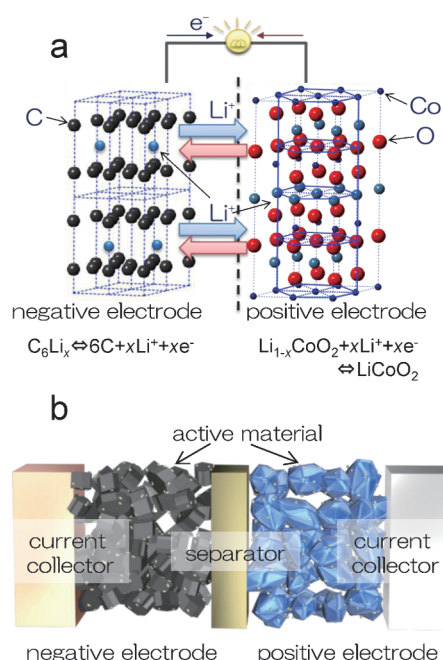


Fig. 1 (Color online) Schematic diagrams of (a) LIB and (b) cross-section of composite electrodes.

る。これに対して、Fig. 1b のように実用電池では、リチウムイオンが脱離・挿入する電極材料である活物質 (active material) は、直径数十 μm から数 μm 以下の多結晶粉末が使われ、活物質間の電子伝導を補償するために導電助剤と呼ばれるカーボン微粒子を活物質粉末と一緒に混ぜ合わせて結着剤で固定し、集電体 (current collector) である金属箔上に塗布して電極とする。このような電極を合剤電極 (composite electrode) と呼び、大容積においても広い比表面積と電極全体のイオン伝導パスおよび電子伝導パスを確保して、イオン移動と電子移動を効率よく両立させる役割を果たしている。

しかしながら、サイズも密度もまちまちな粒子の混合状態である合剤電極の三次元構造は不均一で複雑なため、活物質結晶に脱離・挿入するリチウムイオン量が合剤電極内で空間分布を持つようになり、原理的には単純であるはずの充放電反応を電池内で複雑にしている。その結果、電極中に未反応部分が生じやすくなると、特に高い電流密度においては電圧や容量の低下、つまり出力低下を招いてしまう。したがって、LIB の性能向上には、合剤電極の複雑な三次元構造においてもイオン伝導と電子伝導のバランスを保つような電極設計が求められる。これまで、経験に基づく設計が主であったが、さらなる高性能化には限界がある。そこで、電極内反応の空間分布発生メカニズムを明らかにし、その知見に基づいて適切に合剤電極を設計することが重要となる。そのためにまず、我々は動作下にある LIB 内で発生する充放電反応進捗の空間分布を可視化する分析方法を開発した。その上で、現在の LIB で最もよく用いられている正極活物質のひとつである $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合剤電極を用いてセルを作製し、その電池特性と電極断面内に発生した反応進行度の空間分布を比較、検討した。

2. エネルギー走査型共焦点 XRD 法

これまでにも種々の *in situ* 分析手法によって合剤電極の電気化学反応の研究がなされてきた⁶⁻⁸⁾が、なかでも X 線回折 (XRD) 法では Fig. 2 に示すように格子定数から活物質結晶中のリチウムイオン量 (x) についての情報が得られるため、電極全体の平均化された充放電電量だけでなく、照射 X 線の空間分解能で規定される位置情報を持った充放電深度を調べられるという利点がある⁹⁻¹¹⁾。この特長を活かして、回折データを空間・時間分解観測すれば、合剤電極内の各観察点にある活物質結晶中のリチウムイオン量の時間変化に置き換えることができる。すなわち、それは合剤電極内での充放電反応進行度の空間分布である。

一般的な XRD 法のセットアップでは、入射 X 線の照射された領域すべてが観察範囲となるので、空間分解計測のためには、まず、観察範囲を限定する工夫が必要とな

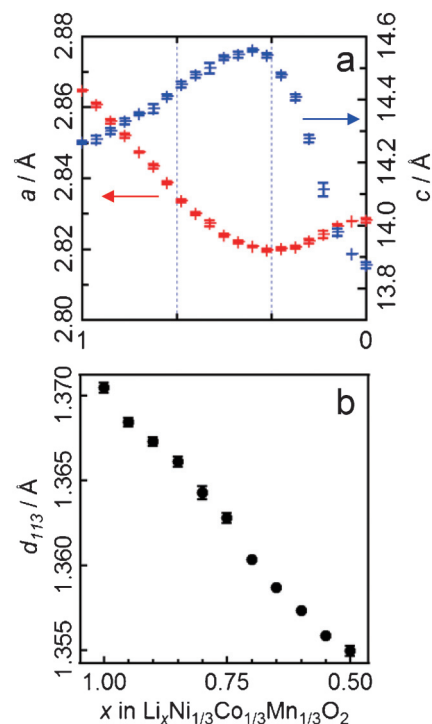


Fig. 2 (Color online) (a) Changes in lattice parameters of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and (b) typical changes in the interplanar spacing of the (113) planes.

る。そこで、サンプル前と検出器前にそれぞれダブルスリットを設置して、入射スリットと受光スリットで形成される共焦点だけが観察範囲となる共焦点 XRD 法を採用すれば、空間分解能を得ることができる。このとき、角度走査によって回折を測定すると、幾何学的配置が変化するのに伴って、観察範囲も変わってしまうため、観察位置精度が得られない。また、位置分解能を持つ 1 次元、もしくは 2 次元検出器を用いて角度走査をせずに回折を観測したとしても、検出器前のスリットがないと入射 X 線を一定範囲に切り出して空間分解能を得ることができない。これを解決する方法として、従来から波長分散 XRD 法が広く知られており、試料内部の *in situ* マッピング分析では強力なツールとなっている¹²⁻¹⁶⁾。しかし、入射 X 線に白色光を用いているので、回折プロファイルのエネルギー分解能が検出器の性能に依存しており、そのために、一般的な角度走査 XRD 法で得られるそれよりも回折ピークがブロードになる傾向も課題として指摘されている¹⁷⁻¹⁹⁾。本研究のように LIB の充放電深度を調べるには、活物質結晶の格子定数のわずかな変化を捉えるための高いピーク分解能も必要である。そこで、これらの条件を満たすため、本研究では入射 X 線と検出器の角度を一定に保ち、そこへ単色化された入射 X 線のエネルギーを変化させて回折を得る XRD スペクトル (エネルギー走査型共焦点 XRD) 法を開発した。この章では、エネルギー走査型共焦点 XRD の特長として、観察位置精度、空間分解能、回折プロファイ

ルのピーク分解能について述べる。

2.1 エネルギー走査型共焦点 XRD 測定装置

SPring-8 の BL28XU に設置された測定装置のレイアウトを Fig. 3 に示す。テーパー型真空封止アンジュレータ光源からの放射光 X 線は、第 1 ミラー (M1)、第二ミラー (M2) を経て、下流に置かれた分光器に導入される。高い熱負荷のかかる第一ミラー (M1) と分光結晶は、液体窒素冷却としている。分光結晶は、結晶間距離が 3 mm と非常に狭い Si(111)チャンネルカットモノクロメータ²⁰⁾であり、単色化される X 線の出射位置の変動は数 mm の範囲に抑えられている。20 keV-38 keV 波長走査において出射位置変動量は元のビームサイズに比べ十分に小さく、モノクロメータ下流に設置した約17 m 間隔のダブルスリット (TC スリット 2 と TC スリット 3: スリット幅はビームサイズより十分に小さい) を通った平行性の高い単色光だけを利用することができる。オペランド分析では、ダブルスリットのサイズは入射スリット、受光スリット共に 30 μm (V) × 500 μm (H) とした。検出器には YAP シンチレーション検出器を用いた。

2.2 観察位置精度

回折を観測する位置を測定範囲全体に渡って一定に保つためには、モノクロメータの角度を走査して試料に入射する X 線のエネルギーを変化させても、その照射位置が一定でなければならない。二結晶モノクロメータから出射する X 線の高さ (H) は、結晶間距離 (gap), モノクロメータ角度 (θ_m) により、式(1)であらわされる。

$$H = 2 \times \text{gap} \times \cos \theta_m \quad (1)$$

このことから、それぞれのエネルギーに対応してモノクロメータから出射する X 線の高さを一定に保つために調整するには、ほとんどの場合で結晶間距離が可変な二結晶モノクロメータが用いられている。しかし、そのような使用では、調整時間を要するので、本研究のような時間分解測定での使用は避けたい。それならば、本質的にふたつの結晶面が平行に保たれているチャンネルカットモノクロメータ

であれば、調整時間を必要とせずに済むが、そのことは裏返せば、ふたつの結晶間距離が固定されているということであり、それぞれのエネルギーによってモノクロメータから出射する X 線の高さが変化してしまう。では、もしチャンネルカットモノクロメータの結晶間距離が非常に小さければ、モノクロメータからの出射する X 線の高さ変化を最小限に抑えられることが、式(1)から分かる。さらに、その X 線高さの変動値よりもモノクロメータ下流のダブルスリットの縦サイズを小さくセットすれば、X 線の高さ変化は無視できるほど小さくなるはずである。

本研究で用いた Si(111)チャンネルカットモノクロメータの結晶間距離は 3 mm であるので、式(1)に従ってモノクロメータの角度による X 線の高さ変化を見積もると Fig. 4 のようになり、モノクロメータの角度が 6°以下では、高さ変化は 50 μm 以下であることが読み取れる。よって、20 keV 以上のエネルギー範囲 (ビームラインの設計により使用可能なエネルギーの上限は 38 keV) において X 線が重なる高さ範囲内に入射側のダブルスリットを配置し、その縦サイズを 30 μm とした。このとき、ゴニオ半

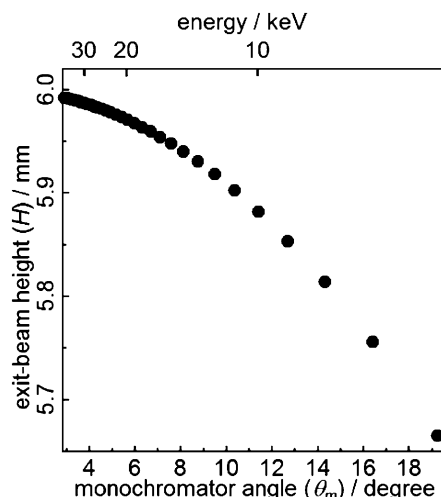


Fig. 4 Estimated changes in the exit-beam height from the compact monochromator with a Si111 channel-cut crystal and a 3-mm gap calculated using equation (1). The exit-beam heights are plotted at 1 keV intervals between 38 keV and 6 keV.

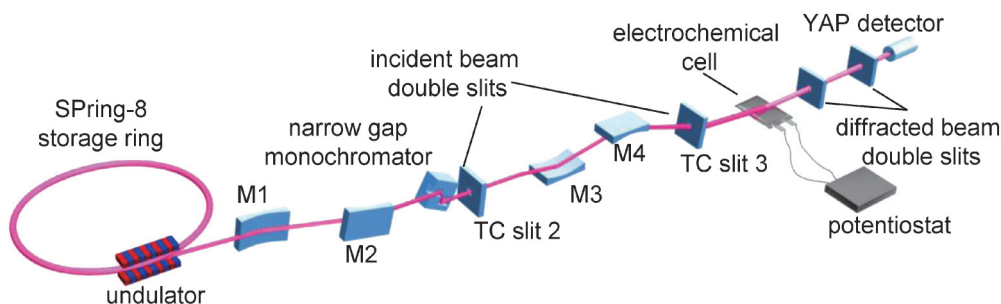


Fig. 3 (Color online) A schematic layout of the energy-scanning confocal XRD equipment on BL28XU at SPring-8.

径が1 mの回折計を用いて、入射X線の位置と発散角を各エネルギーで測定した結果を Fig. 5 に示す。この図から得られたピーク位置の標準偏差は、エネルギー走査によるX線位置の変動幅であり、その値は2 μrad であった。この値は、回折計の交差精度と比較して十分に小さく、20 keV-38 keVのエネルギー範囲で、エネルギー走査してもX線の照射位置は変化せず、一定の観察範囲からの回折を測定することができることを示している。

2.3 空間分解能

エネルギー走査型共焦点XRD法では、共焦点の幾何学的配置が、空間分解能を始めとしたいくつかの測定条件と密接に関係している。本研究では、Fig. 6a, bのようにシート状の試料を水平方向にセットした反射配置で、入射

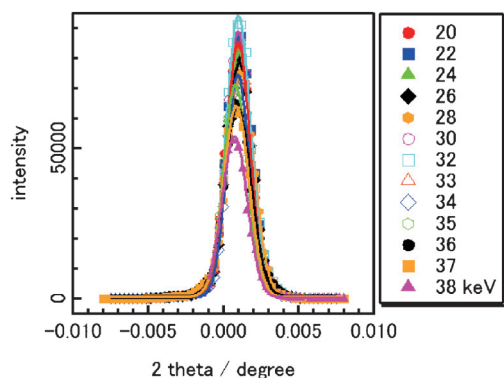


Fig. 5 (Color online) Intensity profiles of the direct beams through the incident and detecting slits, which were set at a height of 30 μm . The intensity profiles were measured using an ion chamber at 1 keV intervals in the energy range between 20 keV and 38 keV.

X線と検出器が対称配置となるように共焦点を形成した。このとき、水平方向から見た観察範囲は Fig. 6c に示すようなひし形となるので、ひし形の短い方の対角線 (h) の方向にマッピング測定すれば、より高い空間分解能を得ることができる。その値は、入射スリットおよび受光スリットの縦サイズ (w) と入射X線と検出器のなす角度 (2θ) で表され、 $1/\cos \theta$ に比例するので、 θ の値を小さくすることで空間分解能を高めることができる。

このほかに、 θ の値はX線が試料中を透過する進入長 (L) にも関わっており、その値は $1/\sin \theta$ に比例する。 θ の値を小さくすると、進入長が長くなり、サンプルの自己吸収が増加する。そのため、高い空間分解能を得ようと θ の値を小さくすると自己吸収によるX線強度の減衰が大きくなり、回折の信号強度が弱くなるので、時間分解能が犠牲になることもあるというトレードオフの関係にある。

さらに、 θ の値を固定してエネルギー走査によって回折スペクトルを測定する本法では、入射X線のエネルギー、つまりモノクロメータ角度 (θ_m) と試料の格子面間隔は、式(2)の関係で表される。

$$d_{hkl} = d_{\text{Si111}} \times \sin \theta_m \sin \theta \quad (2)$$

したがって、 θ の値を決定するにあたり、空間分解能、自己吸収によるX線強度の減衰、ブラッグ反射の条件が観察試料に対して最適となるように考慮した。

2.4 回折プロファイルのピーク分解能

θ の値を一定に保ち、エネルギー走査によって得られる回折プロファイルのピーク分解能 ($\Delta d/d$) は、分光素子のもつエネルギー分解能 (ΔE) とX線の発散角 ($\Delta \theta$) に

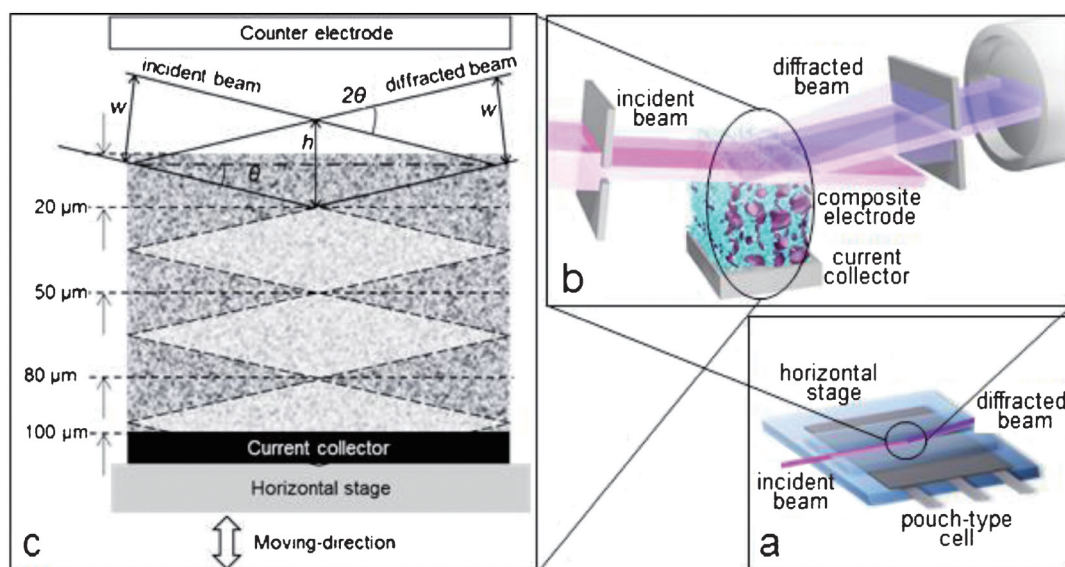


Fig. 6 (Color online) Sketches of cross-section of positive composite electrode with incident and diffracted beams, slits, and YAP detector and schematic view of the lozenge-shaped probe gauge in the cross-section of the electrode.

よって式(3)のように表される。

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \left| \frac{\Delta E}{E} \right| + |\cot \theta| \Delta \theta \quad (3)$$

ここで言う分光素子とは、本法ではモノクロメータのことであり、先に述べた波長分散 XRD 法では、例えば Ge 半導体検出器のようなエネルギー分解能のある検出器のことである。 $\Delta E/E$ に対応する Si(111)チャンネルカットモノクロメータで得られる単色性は、一般的に 10^{-4} オーダーなので、Ge 半導体検出器よりも約10倍の高いエネルギー分解能であるといえる。次に、X線の発散角は光源からの発散とゴニオ半径とスリットサイズで定まる幾何学的な角度発散とで決まる。Fig. 5 に示す共焦点 XRD のダブルスリット配置で実測したダイレクト光の強度プロファイルのピーク半値幅の平均値から、 $\Delta\theta = 34.9 \mu\text{rad}$ であった。これらの数値を式(3)に適用して求められるピーク分解能は、約0.0004となった。

Fig. 7a に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合剤電極のエネルギー走査型共焦点 XRD スペクトルを示す。このとき、ダブルスリットの縦サイズは $50 \mu\text{m}$ とした。また、回折強度は、入射光強度、試料による自己吸収、検出器感度のエネルギー依存性のあるパラメータとローレンツ偏光因子で規格化した。これを Fig. 7b に示した入射光エネルギーが29 keV で角度走査によって測定した回折パターンと比較すると、Table 1 にも示すように、ピーク位置、半値幅がほぼ一致していることがわかる。この回折スペクトルから得られたピーク分解能 ($\Delta d/d$) は、約0.0033であり (Table 1), 先に式(3) から求めたピーク分解能0.0004よりもブロードになっていた。このことは、測定データのピーク幅は、試料の結晶性などの情報を捉えた結果であり、共焦点 XRD スペクトル測定装置は、十分に高いピーク分解能を持っていることを示しているといえる。とりわけ、107と009, 108と110のように格子面間隔の差が小さい隣り合ったピークの分離ができてきていることは、格子定数変化から LIB の充放電深度を分析するという本研究のアプローチにとっては、非常に重要であり、Table 1 に示したピーク位置によって格子定数は、 $a = 2.8637(5) \text{ \AA}$, $c = 14.238(3) \text{ \AA}$ と求められた。

さらに、Fig. 7a には WinPLOTR プログラムを用いて、パターンフィッティングした解析結果についても示す。ここでは便宜的に全測定範囲についてある特定のエネルギーの単色光 (ここでは25 keV) を設定して解析した。解析結果の R 因子は、それぞれ $R_p = 28.3\%$, $R_{wp} = 43.3\%$, and $\chi^2((R_{wp}/R_{exp})^2) = 1.32$ であったので、測定データと計算データのピーク位置はよく一致しているといえる。本来は、単色光のエネルギーを走査して得た回折データを解析するには、プログラムの変更が必要であるので、今後、その点についても検討を進めていけば、リートベルト解析で

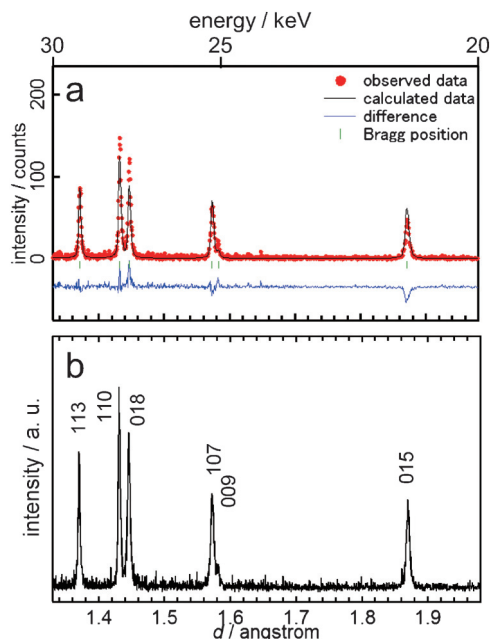


Fig. 7 (Color online) XRD data for the cell containing the $\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode. (a) Energy-scanning confocal XRD spectrum with the result of pattern matching and (b) angle-scanning XRD pattern.

Table 1 $\Delta d/d$ s obtained by the energy-scanning XRD spectrum and the angle-scanning XRD pattern shown in Fig. 7.

Miller indices	Energy-scanning			Angle-scanning		
	$d/\text{ \AA}$	$\Delta d/\text{ \AA}$	$\Delta d/d$	$d/\text{ \AA}$	$\Delta d/\text{ \AA}$	$\Delta d/d$
015	1.871	0.0068	0.0036	1.870	0.0062	0.0033
009	1.581	0.0056	0.0035	1.581	0.0074	0.0047
107	1.573	0.0060	0.0038	1.573	0.0059	0.0038
018	1.446	0.0043	0.0030	1.446	0.0050	0.0035
110	1.432	0.0041	0.0029	1.432	0.0043	0.0030
113	1.371	0.0042	0.0031	1.371	0.0042	0.0031

得られるサイト占有率などの数値から、定量分析も可能になると期待できる。

3. 充放電過程におけるリチウムイオン量の空間分布変化

ここまで述べてきたエネルギー走査型共焦点 XRD 法を用いて、合剤電極内での充放電反応進行度の空間分布を調べるにあたり、特にシート状電極の厚み (断面) 方向、つまり表面-集電箔間の空間に注目した。なぜなら、LIB の充放電反応は、正負極の活物質結晶にリチウムイオンが出入りし、イオン移動と電子移動が対になって進行するので、リチウムイオンの供給・需要サイドである対極 (counter electrode) と電子の供給・需要サイドである集電箔の間でイオンと電子の移動のバランスが取れていることが理想的な状態である。実際には、電極断面のそれぞれの

位置で対極と集電箔からの距離が異なるので、それに依存した様々な要因が電極反応に関連し、反応進行度の差が生じると考えられたためである。

3.1 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 合剤電極とセルの作製

二次粒子径の平均値が8.9 μm の LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 粉末を正極活物質として、ここに導電助剤としてアセチレンブラックを 5 wt%，結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 wt% 配合したスラリーを厚さ 20 μm の Al 箔上に塗布し、乾燥、プレスして合剤電極とした。その際に、単位面積当たりのスラリー量とプレス圧を調整して、合剤電極の厚みが 100 μm，空隙率が 30% となるように作製した。空隙率は式(4)で規定される値とし、 V_{total} は合剤電極の単位体積、 V_{dense} は LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂，アセチレンブラック，ポリフッ化ビニリデンの密度の文献値と重さから算出される空隙がない状態の体積を表す。

$$p = (V_{total} - V_{dense}) / V_{total} \quad (4)$$

こうして作製した合剤電極の断面を SEM で観察すると、どの電極でも厚さはほぼ設計どおりに 100 μm となっており、また、活物質粒子および空隙は集電箔からの距離によらず、ほぼ一様に分布していた。さらに、空隙の大きさは電極の厚さよりもはるかに小さいことが分かった。

この合剤電極を正極とし、対極には Li 箔、電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの 3:7 (vol%) 混合溶液へ LiPF₆ を溶解した 1.0 M 溶液を用いてセパレータ (separator) と共に、ラミネートアルミフィルム中にシールしたラミネートセル (pouch-type cell) を作製した。XRD によるオペランド分析に先立って、セルのコンディショニングとして 3.0 V から 4.3 V の間で定電流充放電を数サイクル行い、その際にセルの性能確認も行った。その後、放電過程を観察するセルに対しては、Li_{1.0}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ の状態から 0.1C 定電流充電 (公称容量値、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ では 278 mA g⁻¹，を 1 時間で充放電する電流量による定電流充放電速度を 1C とする。つまり、0.1C では公称容量値を 10 時間で充放電することになり、27.8 mA g⁻¹ である) 5 h により、Li_{0.5}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ へとリチウムイオン脱離を行った。放電では、Li_{0.5}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ からリチウムイオン挿入し、反応終点となるカットオフ電位を 2.0 V とした。一方、充電では、Li_{1.0}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ からリチウムイオン脱離し、反応終点となるカットオフ電位を 4.2 V とした。

3.2 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 合剤電極のレート特性とリチウムイオン量の空間分布の時間変化

Fig. 8 に、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 合剤電極を用いたセルの 0.1C から 2.0C までの定電流充放電における容量維持率 (0.1C のときの充放電容量を 1 としたときの各レートにお

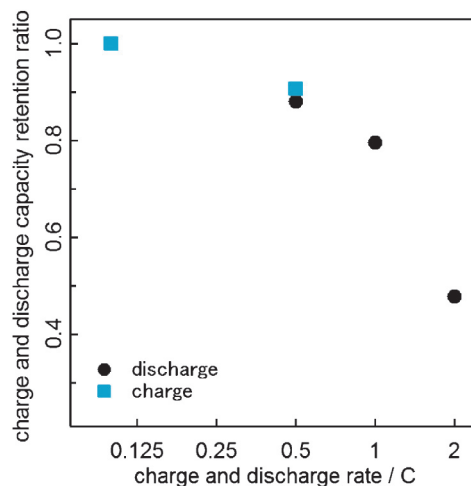


Fig. 8 Charge/discharge capacity performances of the cells containing LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ composite electrodes at various C rates.

ける充放電容量の割合)を示す。充電、放電、どちらの場合においても同様に、レートが高くなると、徐々に容量減少が見られた。なかでも、1.0C までの容量維持率が 0.8 以上であるのに対して、2.0C のときの容量維持率は 0.5 以下となっており、著しく減少した。このことは、充放電レートが高くなると合剤電極内でのリチウムイオン伝導と電子伝導のバランスが、少しずつ低下する傾向があることを示している。

これらの充放電反応中に、合剤電極内のリチウムイオン量の空間分布が、どのように時間変化するのかをエネルギー走査型共焦点 XRD 法により測定した。観察位置は Fig. 6c に示すように、表面からの距離が 20 μm, 50 μm, 80 μm, 100 μm の 4 点とした。また、入射 X 線の角度 (θ) は、7.1° とした。Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ における $x=0.5$ から 1.0 の間では、(113) 面の格子面間隔 (d) は 1.355 Å から 1.370 Å へ膨張するので、 $d=1.346$ Å から 1.381 Å の範囲をオペランド測定した。観測された各回折ピークをガウス関数でフィッティングし、得られたピーク中心値を Fig. 2b に示した 113 ピークの d 値と x の関係から、 x に置き換えた。これらの結果から、エネルギー走査型共焦点 XRD 法により合剤電極の表面から集電箔間で活物質結晶に挿入されたリチウムイオン量の空間分布を直接的に可視化することができた。さらに、合剤電極断面の対極側で充放電反応が速く進み、対極から遠く、集電箔に近づくにつれて反応速度が遅くなることが分かった²¹⁾。また、充放電レートが高くなると、反応進行度の差も大きくなることも分かった。一般に、電極内における電子移動はイオン移動よりもはるかに速いことが知られているため、2.0C では合剤電極内を移動するリチウムイオンの速度が、充放電レートに追いつかなくなり、電極中に未反応部分ができたことで、容量が低下したのではないかと考えられる。

3.3 異なる電解液濃度のセルにおけるリチウムイオン量の空間分布の時間変化

ここまでの結果から、合剤電極内のイオン移動が充放電反応進行度の空間分布に影響しやすいということが示唆された。一般に、活物質結晶中や接触抵抗の低い固体間における、電位差を駆動力としてのイオン移動に比べて、電解液中のイオン移動の方が遅いことも知られている。そこで、電解液中のイオンの移動速度が反応進行度の差を生じさせる大きな要因であると考え、これを変化させる条件を検討した。その結果、Fig. 9に示すように電解液中の電解質イオンの伝導度は濃度依存性が高く、今回用いた電解液の場合は、1.0 Mでほぼ極大値となっていることが分かった。もし、先に述べた仮説が正しければ、電解液濃度を1.0 Mよりも高く、または低くしたときには、リチウムイオン伝導と電子伝導のバランスがとれなくなり、未反応部が発生しやすくなることで容量が減少すると予想される。電解液濃度が1.0 Mの場合には、容量維持率が0.9で合剤電極内のリチウムイオン伝導と電子伝導のバランスが、ほぼ保たれた状態と思われる0.5C充電において、電解液濃度、つまりイオン伝導度の違いによる電気化学特性とリチ

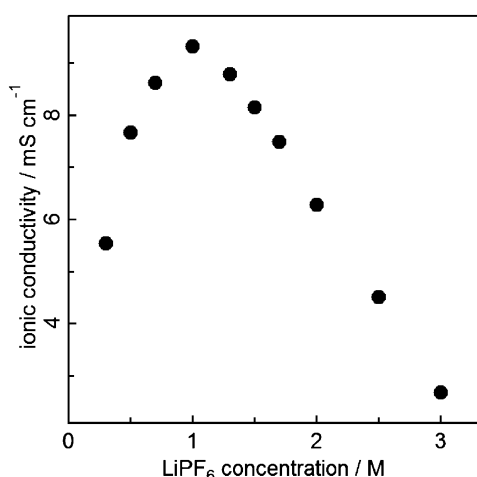


Fig. 9 Ionic conductivity of the electrolyte at various LiPF₆ concentration.

ウムイオン量の空間分布の時間変化への影響を調べた。

電解液濃度を0.3 M, 1.0 M, 2.5 Mとしたときの充電容量維持率を1.0 Mの時の容量を1として比較すると、0.3 Mでは1.0, 2.5 Mでは0.9であり、容量の減少はほとんど見られなかった。つまり、イオン伝導度が約1/2に低下しても、セルの特性にはほとんど影響がないように見受けられた。次に、このときのリチウムイオン量の空間分布の時間変化を Fig. 10に示す。充電開始前には、どの電極のどの観察位置でも、一様に $x=0.95$ となっていた。 $x=1.0$ よりもわずかに結晶中のリチウムイオン量が少ないのは、不可逆容量によるものと考えられる。充電開始と同時に、リチウム脱離反応が進行して x の値は減少し、セルの電位が 4.2 V に達する充電終了まで減少を続けた。容量維持率からも分かるように、充電の所要時間はどの電解液濃度の場合にもほぼ同じであり、充電終了時にはリチウムイオン量の空間分布は見られなかった。しかし、充電反応の中期では、対極に最も近い 20 μm の観察点でリチウム脱離反応の進行が速く、対極から遠ざかるにつれて反応速度が遅くなり、リチウムイオン量に差ができていた。その差は、イオン伝導度が低いほど大きくなっており、集電箔側 (100 μm の観察点) の反応進行度が最も遅い。2.5 M では、対極側 (20 μm の観察点) での反応進行度が他の電解液濃度の場合と比べて、最も速くなっていた。つまり、平均の電気量変化はどの電解液濃度においてもほぼ同一であるが、伝導度の低い電解液を用いると、合剤電極断面にはより大きなリチウムイオン量の空間分布が発生することがわかった。このような現象は、本法によって、合剤電極中の活物質結晶のリチウムイオン量の空間分布を時分割測定できたことで、初めて調べることができたといえる。充電反応の中期で発生したリチウムイオン量の空間分布が、充電終了時には解消されるのには、イオン伝導度だけでなく、合剤電極断面中の電位差も影響しているものと推察される。先に述べたように、固体中のリチウムイオン移動は速いので、もし合剤電極断面にリチウムイオン量の差ができて、電位差があればすばやくリチウムイオンは移動し、その差が解消されるはずである。しかし、電位差のないとき

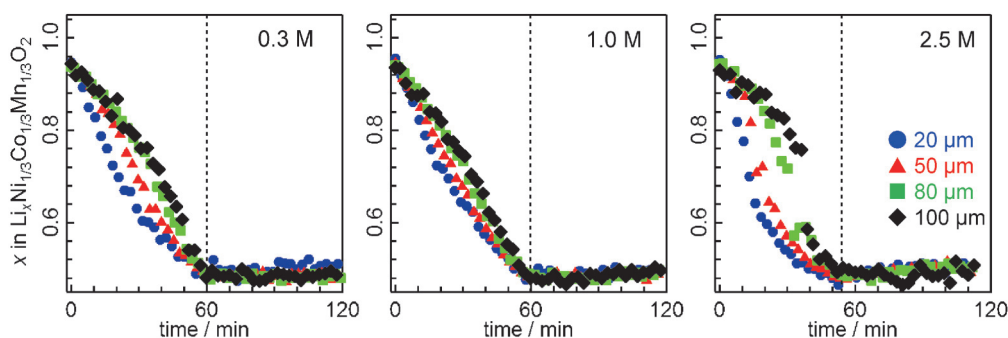


Fig. 10 (Color online) Time evolutions of x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite electrodes during charge at 0.5C rate.

にはリチウムイオンの移動は電解液中のイオン伝導度に支配されることになり、固体内での移動がある時と比べると、移動速度は極めて遅くなるので、Fig. 10に示したようになりリチウムイオン量の差となる。このことは、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ では $x=0.65$ から 0.85 の範囲に電位平坦部があることとも一致するものと推察される。このメカニズムの詳細については、今後も議論を進めていく予定である。

4. おわりに

本稿では、共焦点XRDと単色光のエネルギー走査XRDを組み合わせた空間・時間分解回折スペクトル法並びに、LIB合剤電極の断面方向におけるリチウムイオン量の空間分布を充放電反応下でオペランド解析した結果について紹介した。本法により、これまで解体分析から予測するしかなかった合剤電極断面内のリチウムイオン移動が直接的に可視化され、詳細な反応進行度の空間分布解析が実現できた。とりわけ、車載用のLIBでは、充放電が度々切り替わるような使用も想定されるため、このような電池反応のオペランド解析法のメリットは大きい。今後、電池反応の空間分布発生や劣化過程のメカニズム解明が進むことで、電池や電極設計の最適化がなされるだけにとどまらず、様々な材料の非破壊分析法のひとつとして役立つことを確信している。

謝辞

本研究はNEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業」の援助を得て、SPRING8 BL28XUにおいて実施されたものである(課題番号:2012B7602, 2013A7602, 2013B7602, 2014A7602)。

参考文献

- 1) J. B. Goodenough and Y. Kim: *Chem. Mater.* **22**, 587 (2010).
- 2) F. T. Wagner, B. Lakshmanan and M. F. Mathias: *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2204 (2010).
- 3) M. Armand and J.-M. Tarascon: *Nature* **451**, 652 (2008).
- 4) J.-M. Tarascon and M. Armand: *Nature* **414**, 359 (2001).
- 5) M. S. Whittingham: *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004).
- 6) J. R. Dahn, M. A. Py and R. R. Haering: *Can. J. Phys.* **60**, 307 (1982).
- 7) S. F. Amalraj and D. Aurbach: *J. Solid State Electrochem* **15**, 877 (2011).
- 8) M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert and H. Ehrenberg: *J. Appl. Cryst.* **46**, 1117 (2013).
- 9) W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen and X.-Q. Yang: *Electrochem. Commun.* **8**, 1257 (2006).
- 10) N. Yabuuchi, Y. Makimura and T. Ohzuku: *J. Electrochem. Soc.* **154**, A314 (2007).
- 11) K.-W. Nam, W.-S. Yoon, H. Shin, K. Y. Chung, S. Choi and X.-Q. Yang: *J. Power Sources* **192**, 652 (2009).
- 12) D. R. Black, C. J. Bechtoldt, R. C. Placius and M. Kuriyama: *J. Nondestruct. Eval.* **5**, 21 (1985).
- 13) M. Croft, I. Zakharchenko, Z. Zhong, Y. Gurlak, J. Hastings, J. Hu, R. Holts, M. DaSilva and T. Tsakalakos: *J. Appl. Phys.* **92**, 578 (2002).
- 14) M. Croft, V. Shukla, E. K. Akdoğan, N. Jisrawi, Z. Zhong, R. Sadangi, A. Ignatov, L. Balarinni, K. Horvath and T. Tsakalakos: *J. Appl. Phys.* **105**, 093505 (2009).
- 15) N. V. Y. Scarlett, I. C. Madsen, J. S. O. Evans, A. A. Coelho, K. McGregor, M. Rowles, M. R. Lanyon and A. J. Urban: *J. Appl. Cryst.* **42**, 502 (2009).
- 16) E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, A. Ignatov, Z. Zhong and M. Croft: *Energy Environ. Sci.* **6**, 1465 (2013).
- 17) B. C. Giessen and G. E. Gordon: *Science* **159**, 973 (1968).
- 18) R. Caminiti and V. R. Albertini: *Int. Rev. Phys. Chem.* **18**, 263 (1999).
- 19) F. Ronci, B. Scrosati, V. R. Albertini and P. Perfetti: *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 174 (2000).
- 20) T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, H. Tanida and S. Goto: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 083112 (2012).
- 21) H. Murayama, K. Kitada, K. Fukuda, A. Mitsui, K. Ohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and E. Matsubara: *J. Phys. Chem. C* **118**, 20750 (2014).

著者紹介

**村山美乃**

京都大学産官学連携本部 特定助教
E-mail: murayama@saci.kyoto-u.ac.jp
専門分野：ナノ構造科学，触媒化学

【略歴】

2002年千葉大学大学院自然科学研究科物質高次科学専攻博士後期課程修了，博士（工学）
分子科学研究所，2003年 CNRS, Grenoble, 2005年 高輝度光科学研究センター，2007年中央大学工学部化学科，2010年京都大学産官学連携本部を経て，2015年3月より九州大学理学研究院化学部門。

**福田勝利**

京都大学産官学連携本部 特定准教授
E-mail: k-fukuda@saci.kyoto-u.ac.jp
専門分野：無機合成，分析化学

【略歴】

2005年東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学），日本学術振興会特別研究員，2006年物質・材料研究機構ソフト化学グループ CREST 研究員，2007年信州大学 Nano-FIC 助教，2011年物質・材料研究機構ソフト化学グループ NIMS ポスドク，同年10月より現職。

**北田耕嗣**

京都大学産官学連携本部 特定研究員
E-mail: k-kitada@saci.kyoto-u.ac.jp
専門分野：材料評価

【略歴】

2002年近畿大学工学部金属工学科卒業，三菱自動車工業株式会社で i-MIEV の駆動用リチウムイオンバッテリーに関する研究・開発に従事。
2012年4月，同社から革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING プロジェクト) へ出向。

Visualization of electrochemical reactions in operating electrode of Li-ion battery

Haruno MURAYAMA Office of Society–Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Gokasyo, Uji, Kyoto 611–0011, Japan
Koji KITADA Office of Society–Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Gokasyo, Uji, Kyoto 611–0011, Japan
Katsutoshi FUKUDA Office of Society–Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Gokasyo, Uji, Kyoto 611–0011, Japan

Abstract Spatial variations of Li-ion concentration in cross section of composite electrodes in Li-ion batteries (LIBs) owing to their complex structures were investigated under operation condition. To visualize spatially-inharmonic electrochemical reactions occurring in the sheet-like composite electrodes with a thickness of 100 μm , we developed spatial and time-resolved spectroscopic X-ray diffraction (XRD) analysis that uses continuous irradiation with monochromatic X-rays using a confocal setup as a direct observation technique. Their position sensitivity, spatial-resolution, and profile resolution were carefully evaluated from a pre-measurement using references and model electrode. Then, this method was applied to operand analyses for the practical LIB cells composed of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ known as one of the most common active materials for the positive electrode of LIBs. The spatial variations of Li-ions in the cross section of composite electrodes were successfully determined with a depth resolution of 30 μm during cell operation. On the basis of the results from the newly developed analysis, we discussed effect of the electrolyte concentration (LiPF_6) on Li-ion transportation from the counter electrode side to the current collector side during the operation.