

リチウムイオン二次電池・電極反応性の可視化技術

～*in situ* XAFS による電極反応不均一性イメージングと STEM-EELS によるリチウム化学状態分布の可視化～

筑波事業所 山本 悠・高橋 照央

1 はじめに

地球資源の枯渇が現実的な問題となりつつある今日、CO₂ 排出の少ない循環型社会への転換が喫緊の課題となっている。そうした中、充放電により繰り返し利用可能な蓄電池は脱資源エネルギーを実現する有力手段の一つと考えられ、特にリチウムイオン二次電池 (Lithium-Ion Secondary Batteries: LIB) は携帯端末や電気自動車用電池として広く採用されているのみならず、災害時にも電力供給を担える分散型電源用としても期待が高まっている。そのため LIB の需要は世界的に拡大し続けており、これまで以上に高い水準の電池性能・安全性・経済性が要求されている。

今後、LIB のさらなる高性能化のためには、複雑な機能発現メカニズムを的確に把握する必要がある。LIB は電極 (電極活物質・導電助剤・結着剤の混合物を集電体に塗布、図 1)・電解液・セパレータなど、種々

の部材で構成され、電池としての性能は活物質中のリチウムが正極・負極間を移動することにより発揮される (図 2)。この活物質が有効に電極反応 (活物質で起こる酸化・還元反応) に寄与すること、そしてリチウムが効率的に移動できることが LIB の高性能化に直結する。

しかし、使用する材料や電極作製方法によっては活物質の一部が有効活用されず、電極内における電極反応に分布が生じることが知られている¹⁾。また、電極反応に寄与する活物質でも、その表面では電解液反応生成物の堆積や活物質自体の構造変化が起こることが報告されており^{2,3)}、こうした望まざる生成物がリチウムの効率的な移動に影響を与え、ひいては電池の容量低下・寿命短縮の要因になると考えられている。

これまで LIB 評価技術の多くは電極の一部・もしくは全体の測定結果を代表値として採用する、バルク特性評価がほとんど

であった。しかし、上記のような問題に適切に対処するためには、電池内部で進行する反応・変化を視覚的に把握し、正常動作箇所とそうでない箇所とを特

定できる評価手法が重要になってくる。本稿ではその具体例として、X 線・電子顕微鏡を利用した異なる空間スケールの可視化手法を紹介する。前者では、電極面内の充放電不均一性を μm ~ mm スケールのその場 (*in situ*) 観察することで、電極作製方法を改善するための指針が得られると期待される。後者では電解液反応生成物・活物質劣化相の空間分布を sub-nm スケールで可視化することで、材料の劣化メカニズム解明に必要な情報が得られると考えられる。

2 電極面内の充放電不均一性の可視化

ラミネート電池の充電状態を 2 次元的に可視化し、電極面内の反応不均一性を把握する手法を検討した。X 線の吸収エネルギーが元素の価数に依存することを利用した分光法である X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を利用し、これと空間分解能を持つ 2 次元検出器を組み合わせたイメージング XAFS を実施した。LIB の正極活物質では充放電反応に伴って活物質中の遷移金属の価数が変化するが、この価数の電極面内分布を画像化することで、充放電深度の可視化が可能となる。

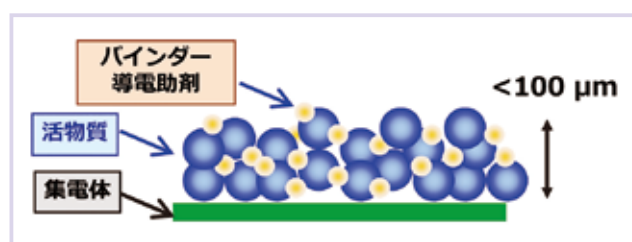


図1 リチウムイオン電池電極の模式図

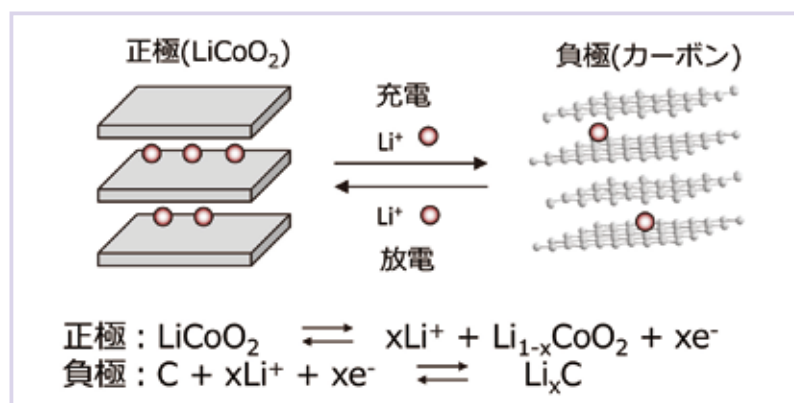


図2 リチウムイオン電池の動作原理 (LiCoO₂とカーボンを利用した場合)

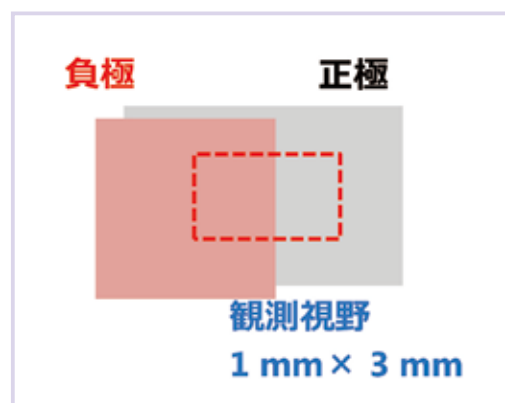


図3 イメージングXAFSに利用したラミネート電池の模式図

測定に利用するラミネート電池には NCA 正極（ニッケル-コバルト-アルミ 3 元系）、天然黒鉛負極、非水系電解液（電解塩として LiPF_6 を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネート混合溶液）を用いた。通常の電池では正極・負極は対向した配置を取っているが、本測定ではこれらを意図的に 10 mm ずらして配置した。これにより電池内部に正極・負極が対向している部分と、対向していない部分が形成される（図 3）。この対向部と非対向部の境界部分を含む視野においてイメージング XAFS を行った。実験は SPring-8 兵庫県ビームライン BL08B2 にて行い、X 線

エネルギーは充電深度に応じて最も吸光度が変化するエネルギーを選択した。充電状態の評価には正極材ニッケルの価数変化に着目し、視野サイズは縦 1 mm × 横 3 mm、充電中は 30 秒おきに画像データを取得した。

図 4 に観察結果をまとめて示した。図 4 (a) は充電曲線であり、(1) ~ (5) の各点で取得したニッケルの価数（充電状態の変化）を画像化した結果が図 4 (b) である。充電が始まると、正極・負極シートの対向部分（図の左側）からニッケルの価数が変化した。これは充電に伴いリチウムが正極から引き抜かれてニッケルの価数が高くなっていくことに対応する。さらに充電が進むにつれ、正極のみの領域（図の右側）でもニッケルの価数が変化し始めた。この変化についての考察を図 4 (c) に示した。充電が始まると、電極対向部においてリチウムが正極から負極に移動し、ニッケルの価数が変化する。充電が進むにつれ、電極面内にポテンシャルの差異が生じ、それを駆動力として非対向部分からリチウム

が対向部分に拡散していくことにより、非対向部分においてもニッケル価数が変化したと考えられる。このようにイメージング XAFS によって充放電状態を *in situ* で可視化できることが確認された。

3 電解液反応生成物、電極活物質劣化相のナノスケール可視化

電極表面のマクロスコピックな化学結合状態解析は一般的に X 線光電子分光法 (XPS) によって行われているが⁴⁾、より微視的な視点での 2 次元評価事例はごく最近になって報告され始めたばかりである³⁾。そこで、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) とそれに付随する測定手法である電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせることで、微視的なスケールにおける反応生成物の可視化手法を開発した。

EELS は薄片試料を透過してきた電子線のうち、試料との相互作用によってエネルギーが減少した電子（非弾性散乱電子）を検出することで、試料を構成する各元素の化学結合状態を評価できる。この手法と照射電子線を Å スケールにまで絞ることのできる STEM を組み合わせることで、試料表面の 10 nm ~ 10 μm 領域の化学結合状態マップの取得が可能となる。EELS では測定エリアに複数の化合物が混在している場合、それらの信号が重複して検出されるが、これは多変量スペクトル分解法 (MCR) の適用によって各単相成分への分離が可能である。これら STEM・EELS・MCR を組み合わせた一連の手法によって、

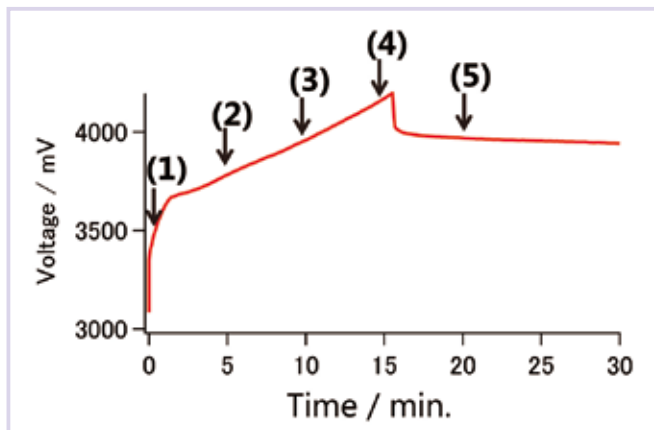


図4 (a) 充電曲線と画像取得ポイント

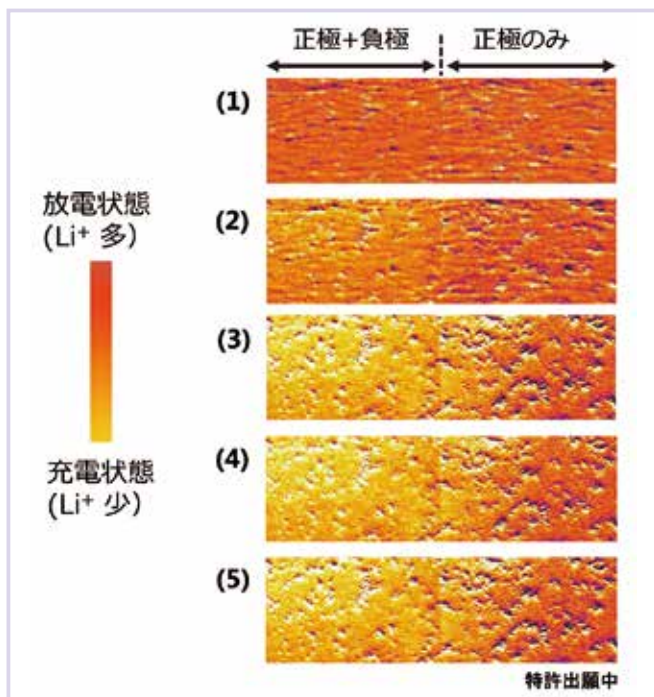


図4 (b) 各測定ポイントにおけるニッケル価数分布像

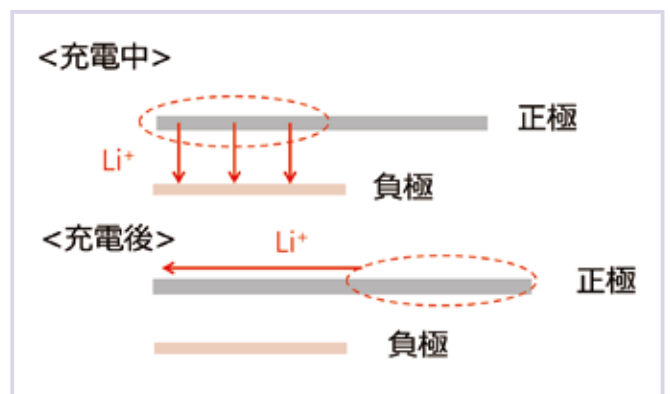


図4 (c) リチウム拡散の模式図

観察視野内における単相成分の2次元分布を描き出すことが可能となる^{3,5)}。

本手法の観察対象として、0.2C 充放電サイクル試験を実施したコインセルの正極材料を用いた。電極・電解液の構成はXAFS測定に用いたものと同様である。このコインセルをグローブボックス内にて解体、電解液で洗浄後、FIB(収束イオンビーム)加工によってSTEM観察用の薄片試料とした。STEM-EELS分析にはTitan80-300(FEI社製)を用い、薄片試料作製から観察に至る全工程は大気非暴露にて実施した。

3.1 正極材中の電解液反応生成物の空間分布

STEM-EELS-MCR法の適用事例を示す。図5は正極シート断面の高角環状暗視野(HAADF)-STEM観察像である。このうち3~4μm角の一部の視野でEELSのマッピング測定を行った。得られた数千~数万本のEELSスペクトルは、MCR法によって単相成分スペクトルとそれらの相対濃度分布に分離することができる。単相成分スペクトル(図6)のうち、成分1は正極活物質由来の信号であり、成分2は電解液の反応生成物に由来するスペクトルの特徴とよく一致した⁶⁾。この成分2の相対濃度分布に着目することで、電解液反応生成物が活物質凝集体露出部の一部に堆積している様子が確認できた(図7)。

3.2 正極活物質劣化相の空間分布

次に1個の正極活物質粒子に着目して透過電子顕微鏡(TEM)観察と電子線回折取得を行い、粒子表面およそ数nmにおける結晶構造変化を確認した(図8)。EELSスペクトルではLi-K殻吸収端が粒子表面では検出されず、正極活物質本来の層状構造から、酸化ニッケル(NiO)型の岩塩構造に変質していることが確認された。岩塩構造では本来リチウムが収まるべき格子面をNi・Co・Alが占有しており、リチウムの移動を妨害していると推測される。この劣化相の分布について、2次元的可視化を試みた。

図9の赤枠内の視野において、3.1同様の手順でSTEM-EELS-MCR法を適用した。ここでは正極活物質・劣化相・電解液反応生成物の3成分がマッピング領域中に存在していると仮定した。通常のMCR法では事前情報(標準スペクトル)を必要としないが、より解析精度を高めるため、上記の3成分それぞれの単相スペクトルを標準スペクトルとして利用した(図10)。その結果、得られた各成分の空間分布図を図11(a)~(c)に示した。

正極活物質と劣化相のEELSスペクトルはLi-K殻吸収端の有無を除いてほぼ同じ形状のため、それらの空間分布もほとんど同じように見受けられた。しかし、劣化相の分布(図11(b))と正極活物質の分布(図11(a))の差をとることにより、劣化相の実際の分布を可視化することができた(図11(d))。この分布図から、劣化相は凝集体内部の活物質表面でも形成されていること、活物質界面よりも空隙で劣化が顕著であることなどが確認できた。

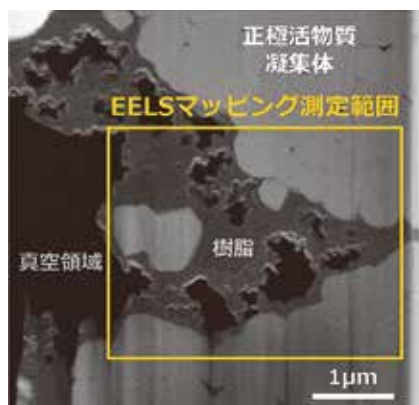


図5 正極材の断面HAADF-STEM像

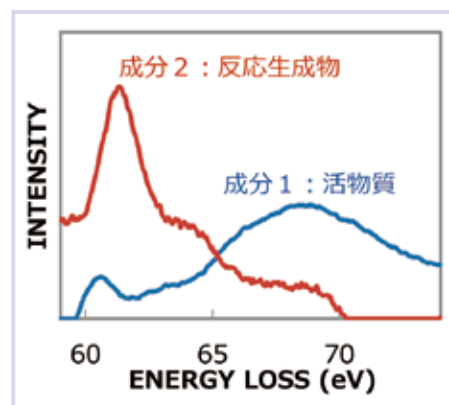


図6 単相成分EELSスペクトル

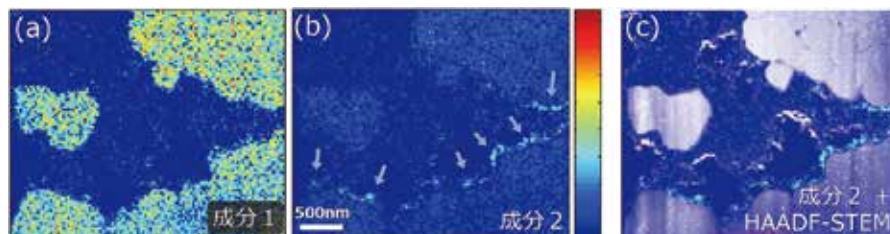


図7 単相成分の相対濃度分布 (a) 成分1: 活物質, (b) 成分2: 反応生成物, (c) 成分2とHAADF-STEM像の重ね合わせ

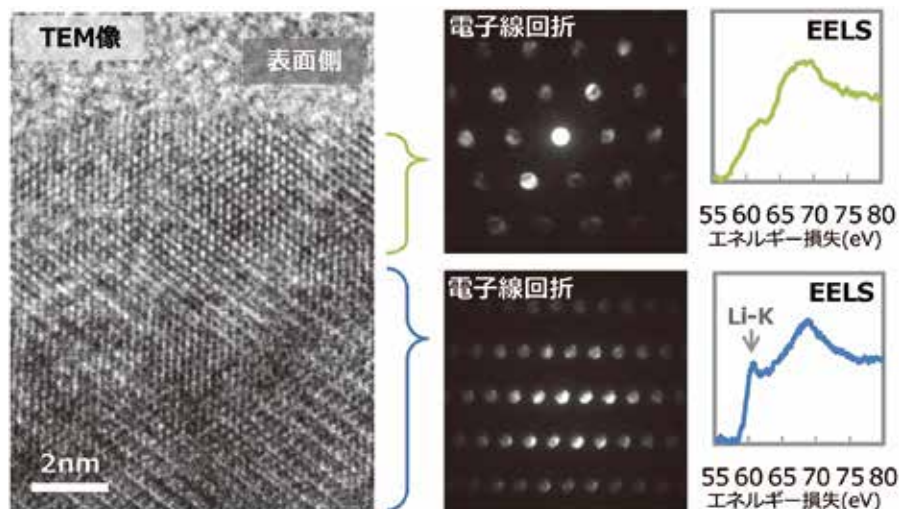


図8 正極活物質の透過電子顕微鏡(TEM)像、電子線回折図形、EELSスペクトル

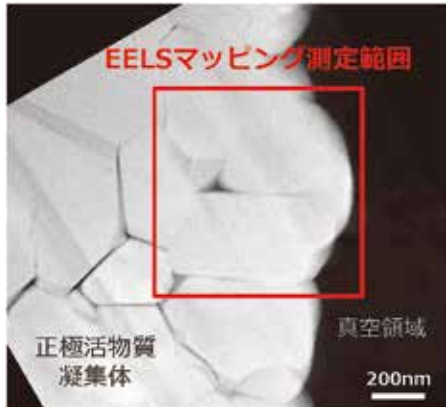


図9 正極材の断面HAADF-STEM像

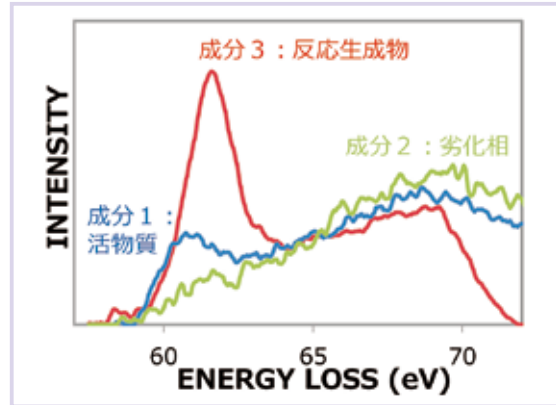


図10 単相成分EELSスペクトル

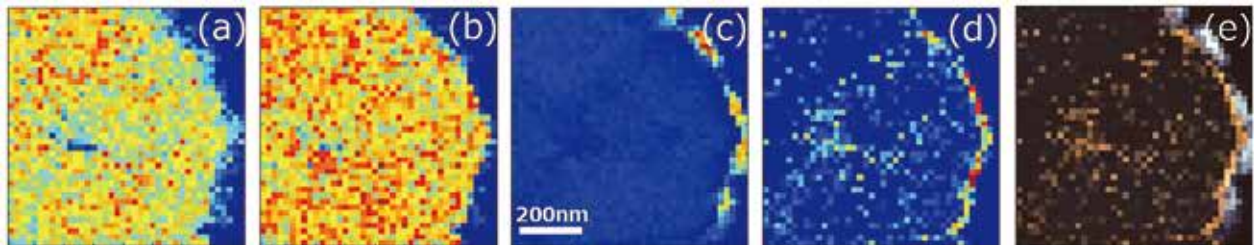


図11 単相成分の相対濃度分布 (a) 成分1: 活物質, (b) 成分2: 劣化相, (c) 成分3: 反応生成物, (d) 成分2-成分1: 実際の劣化相, (e) 劣化相・反応生成物の重ね合わせ

(図11(e)は反応生成物との重ね合わせ)。

こうした劣化相の可視化手法に加え、さらに高角度分解電子チャンネルリングX線分光法(HARECXs)を用いることで、材料の劣化過程を定量的に評価することができる。解析の詳細は本稿では省略するが、本手法を充放電サイクル後の正極活物質粒子に適用すると、層状構造の規則性が乱れた粒子を識別することができる。充放電を繰り返すと、本来の層状構造から部分的に規則性の乱れた部分規則層状構造を経て、岩塩型構造の劣化相が広がっていくものと推測された。

4 まとめと今後の展開

LIB高性能化に対する要望が日増しに強くなっている昨今、分析・解析技術もこれに歩調を合わせた進化が求められている。そうした要請に応えるべく、本稿では先端的な評価技術としてイメージングXAFSとSTEM-EELS-MCR法について紹介した。前者では、電池駆動中の電極反応不均一性を把握することができるため、電極材料の混練条件などの製造工程最適化や

電極材料の特性の把握に寄与する、有用な手法となることが期待される。後者では、sub-nmスケールの化学状態マッピングによって電極の劣化要因を視覚的に捉えることができるため、新規電極材料の開発や材料劣化メカニズム解析の一助となる知見が得られる。さらにHARECXs法を併用することで、活物質構造の定量評価までも可能となる。こうした可視化手法は今後ますます重要性を増し、蓄電池材料の高性能化に大いに貢献するものと確信している。

文献

- 1) M. Katayama, K. Sumikawa, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta and Y. Inada, *J. Synchrotron Rad.*, **19**, 717 (2012)
- 2) D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kroph, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov, K. Amine *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1450
- 3) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A371
- 4) S.H.Lee, H.G.You, K.S.Hun, J.Kim, I.H.Jung, J.H.Song, *J. Power. Sources.*, **247**, 307 (2014)
- 5) 武藤俊介, SCAS NEWS 2012-1
- 6) S. Muto, K. Tatsumi, T. Sasaki, H. Kondo, T. Ohsuna, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (2010) A115

山本 悠
(やまもと ゆう)
筑波事業所高橋 照央
(たかはし てるお)
筑波事業所