

LIB 電極断面の *in situ* ラマンイメージング

技術開発センター 大森 美穂

1 はじめに

近年エネルギーの安定供給や環境問題への取り組みなどの観点から、リチウムイオン二次電池 (Lithium-Ion Secondary Batteries : LIB) の更なる高性能化が求められています。LIB電極は活物質、導電助剤、バインダなど複数の部材が混合した複雑な構造を持っており、正極、負極の活物質間をLiイオンが行き来することで充放電反応が起こります。活物質が効率的に充放電に寄与するよう電極構造を最適化することは電池性能を向上させる手段の一つとなっていることから、充放電中の活物質の挙動を知ることは、電極製造プロセスの改善において重要です。本稿では、充放電中の化学状態を測定できる *in situ* ラマンイメージング測定法を用いてLIB電極断面における活物質の反応分布解析を行った事例を紹介します。

2 ラマン分光分析の特徴

ラマン分光分析は、分子振動に由来するスペクトルを検出することで物質の化学結合や結晶状態を解析する分析手法です。LIB電極の活物質は充放電反応に伴い結晶構造が変化するものが多く、ラマンスペクトルの変化を解析することで充放電反応の推移を捉えることができます。当社はラマン測定用充放電セルを作製し、高速イメージング測定可能なレーザーラマン顕微鏡と組み合わせることで電極断面の *in situ* ラマンイメージング測定法を開発しました。

3 電極断面からの反応分布解析

一般的な正極活物質であるLiCoO₂は、放電状態では596 cm⁻¹にラマンピークが検出され、充電反応の進行とともにそのピークが570 cm⁻¹付近までシフトしていくことが知られています。検出されたLiCoO₂のピーク波数位置から各電位における電極断面のラマンイメージングを作成しました¹⁾。満充電状態は赤色、放電状態は青色になるようグラデーションで表示しています。満充電状態である4.2 Vのイメージング画像から、青色の活物質粒子が一部存在していることがわかります。これらの活物質粒子は電池反応に寄与しておらず、電極内の不良箇所となっていることが予想されます。また、図2には図1と同色でプロットした活物質粒子のピーク波数位置の経時変化を示します。グラフ中の黄色の領域に着目すると、青枠の活物質粒子は、赤枠、緑枠の活物質粒子と比較してピークシフトが遅れて起こっており、電極内部で活物質粒子ごとに反応速度に差異があることがわかります。

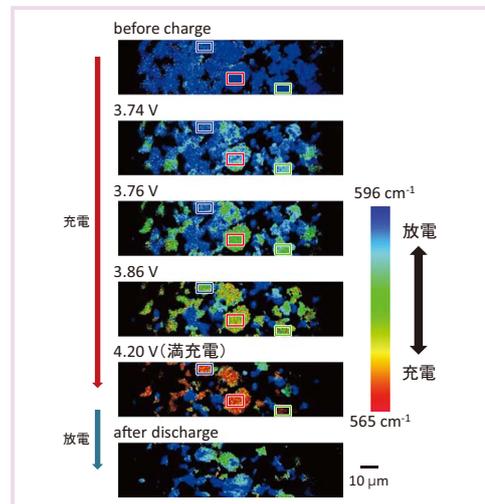


図1 各電位におけるLiCoO₂正極断面のラマンイメージング

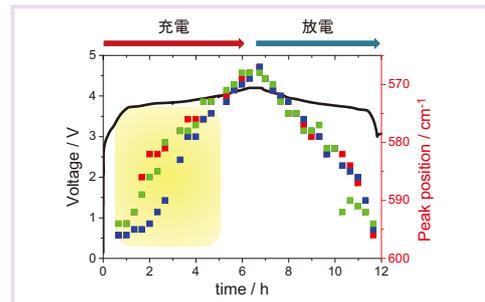


図2 LiCoO₂粒子ごとのラマンピーク波数位置の経時変化

4 おわりに

本技術を活用することで、電池製造工程の改善や不良原因の特定を行うための重要な情報が得られます。さらに、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡などを用いて *in situ* 測定後の試料の組成、形態変化を解析することも可能です。当社では、お客様の電池開発における課題解決に貢献するため、各種分析手法を組み合わせた総合解析サービスを提供しています。

文献

- 1) Hitoshi FUKUMITSU, Miho OMORI, Kenji TERADA, Shogo SUEHIRO, *Electrochemistry*, **83** (11), 993 (2015)
- 2) T. Nishi, H. Nakai, A. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1785 (2013)
- 3) M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tasaka, *J. Raman Spectrosc.*, **28**, 613 (1997)



本稿の内容はNEDO「次世代蓄電池材料評価技術開発」の助成を受けて実施しました。また、成果について *Electrochemistry* 誌に「Development of In Situ Cross-Sectional Raman Imaging of LiCoO₂ Cathode for Li-ion Battery」として投稿し、平成28年度電気化学会論文賞を受賞しました。



大森 美穂
(おおもり みほ)
技術開発センター