

放射光XAFS法を用いた リチウムイオン電池材料の解析

○山重寿夫 （トヨタ自動車(株) 材料技術開発部）

あいちシンクロトロン光センター
成果公開無償利用課題成果発表会 （2014年3月28日）

本日の流れ

1. 自動車用電池への期待
2. リチウムイオン電池と放射光分析の有用性
3. 電池における課題（反応分布）
4. ミクロな視点での観察（電極断面方向の分布）
5. マクロな視点での観察（電極面方向の分布）
6. まとめ
7. あいちSRの活用事例紹介（5S1, 6N1, 7U）

1. 自動車用電池への期待

HV



PHV



EV

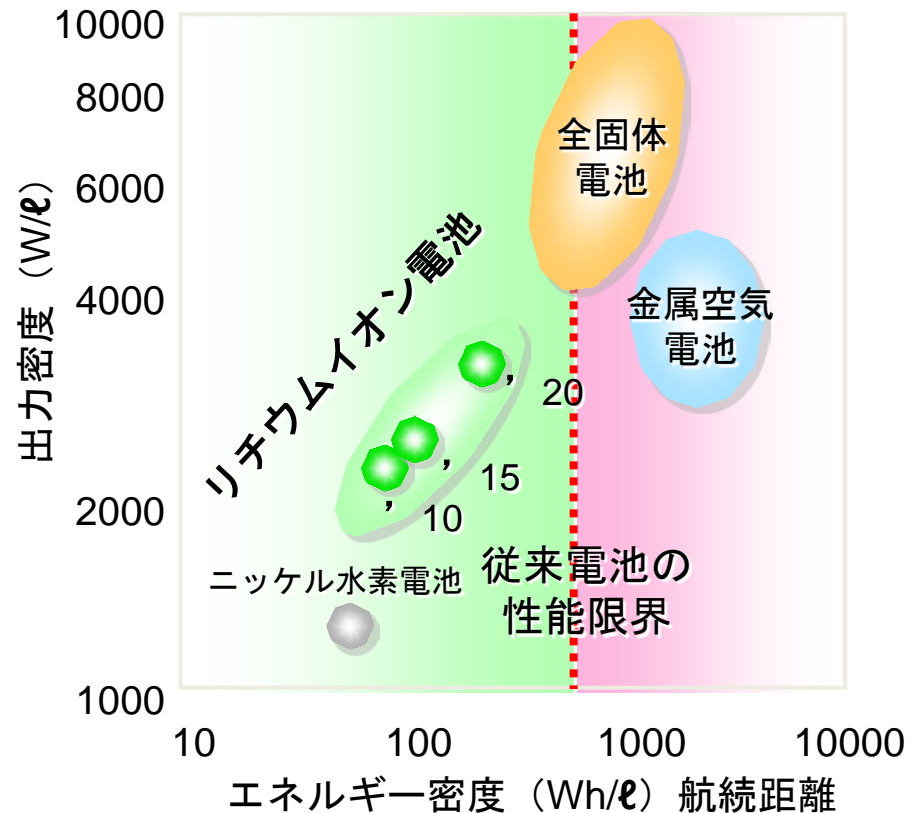
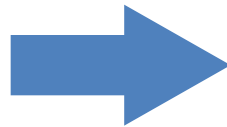


FCV



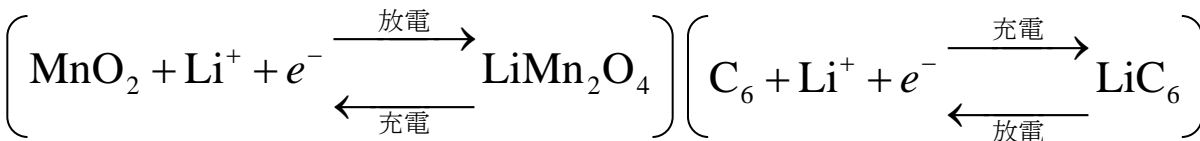
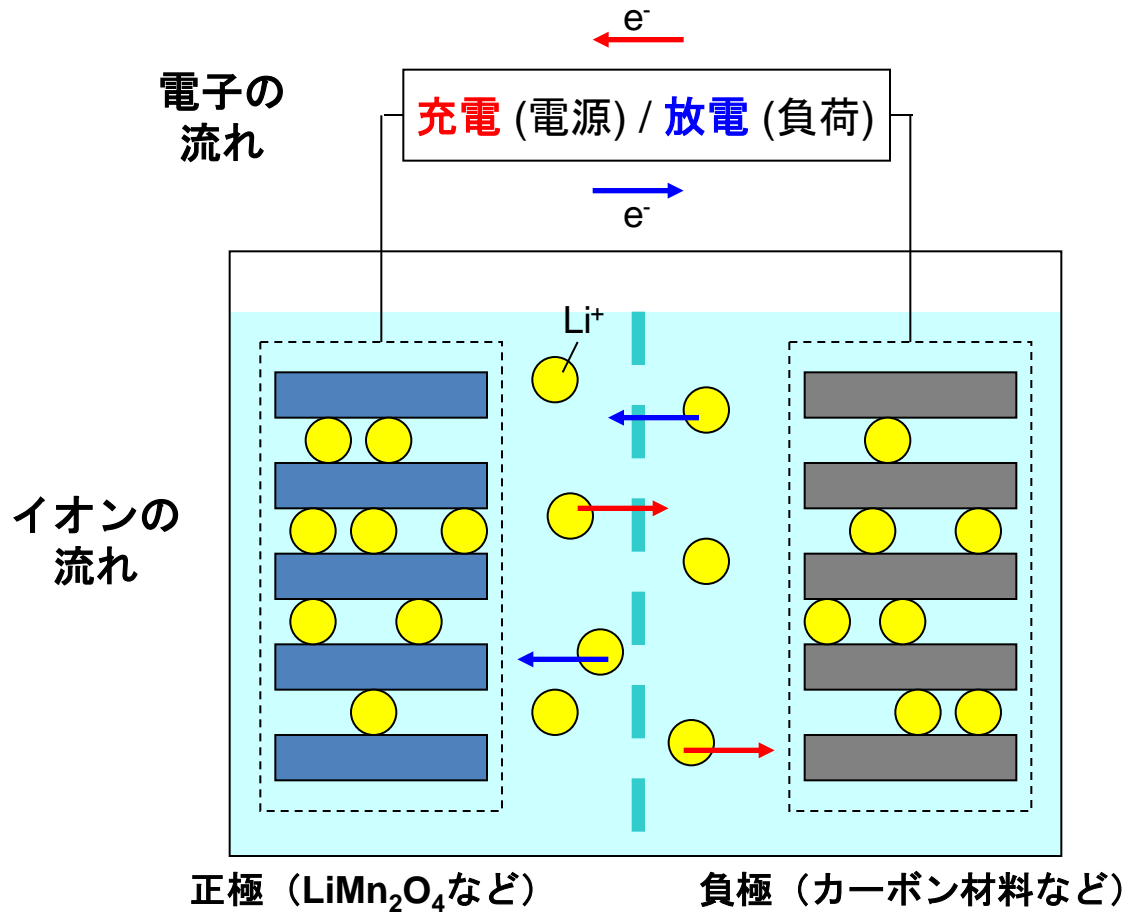
自動車用電池として
求められる性能

- ・高安全性
- ・高出力
- ・高容量
- ・長寿命など



2. リチウムイオン電池と放射光分析の有用性

リチウムイオン電池内部のイメージ図



電池分析ニーズとして
求められていること

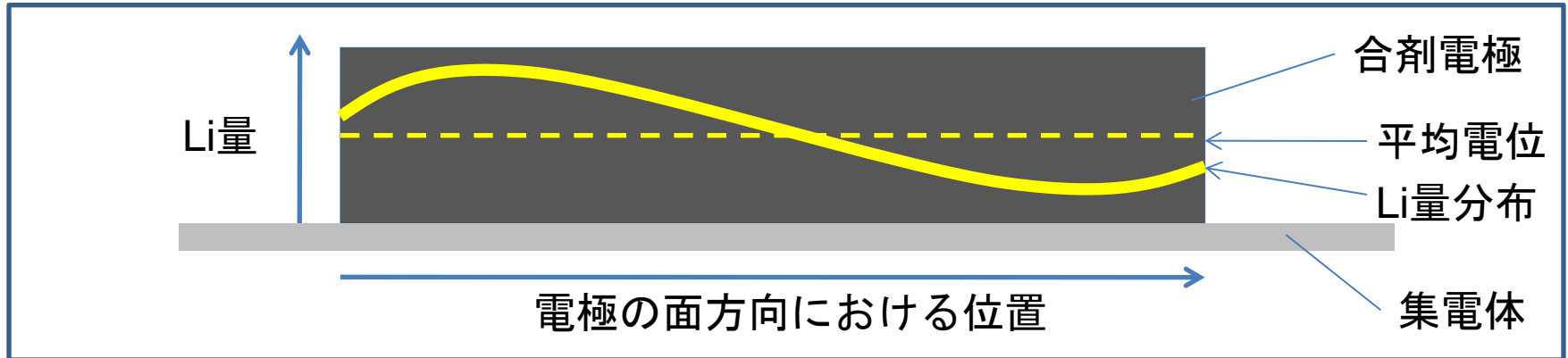
↓
【電池の挙動把握】
充放電中 (in-situ) の
Liイオンの動き

↓
【手法に求められること】
電池セルのまま：透過能
→高輝度のX線
Li量：遷移金属の価数
→XAFS法

↓
**放射光を用いた
in-situ XAFS分析が
非常に有用**

3.電池における課題：反応分布について

電極内における反応分布のイメージ図



懸念点：

①内的 / 外的要因によって反応分布が不均一になり、上記のようなLi量分布が発生する。

↓

②この分布が発生した状態で、引き続き充放電が繰り返されるとある特定の部位が他に比べて

- ・ 過充電状態になる → 安全性
- ・ 劣化が促進される状態になる → 寿命
- ・ 抵抗の高い電位になる → 出力 などへ悪影響を及ぼす

反応分布を（ミクロ・マクロな視点で）調べる

4. ミクロな視点での観察

目的① ミクロな視点

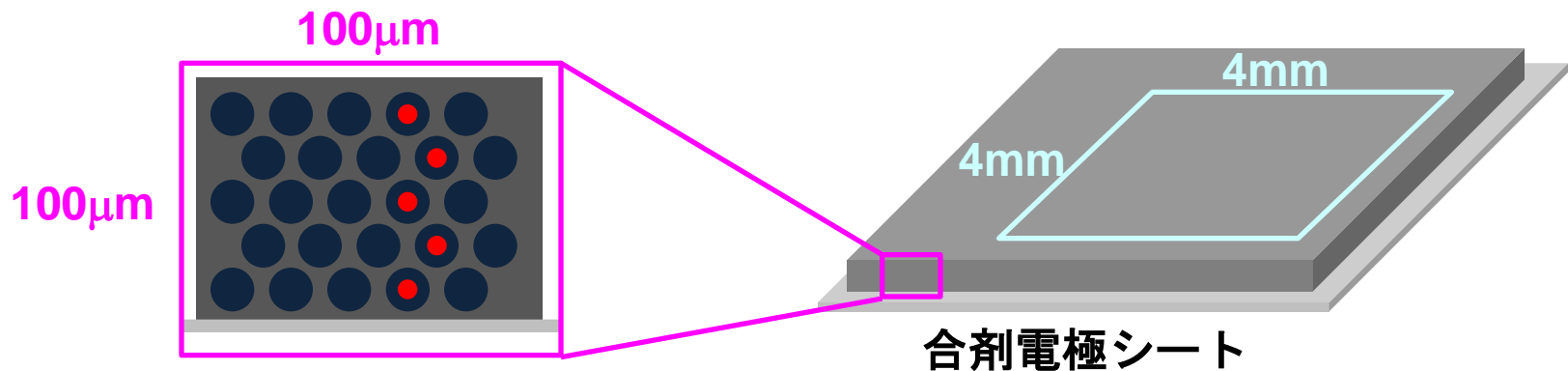
・反応分布@断面

(マイクロXAFS法：1 μ mレベル)

目的② マクロな視点

・反応分布のin-situ 2D化@面

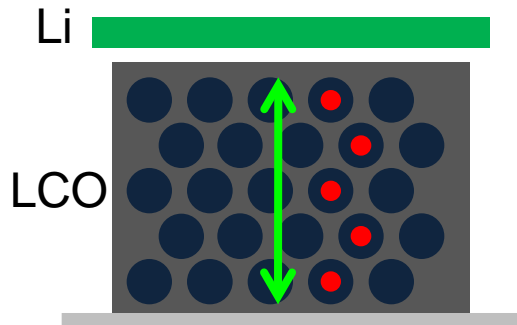
(二次元XAFS法：数mmレベル)



断面方向の反応分布

観察部位

1.断面方向分布



Li量分布の状況

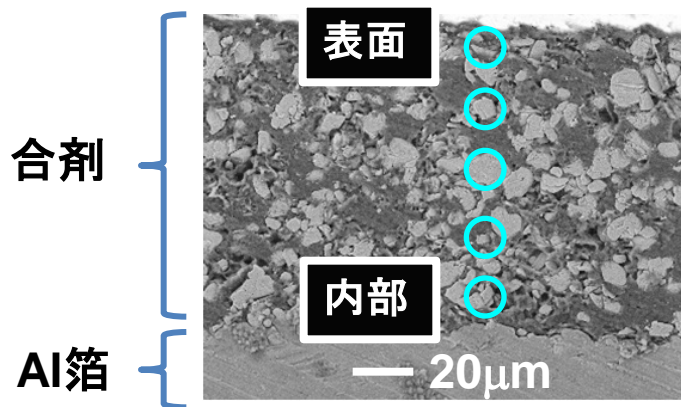
サンプル：

正極：LiCoO₂合剤電極（100μm厚）

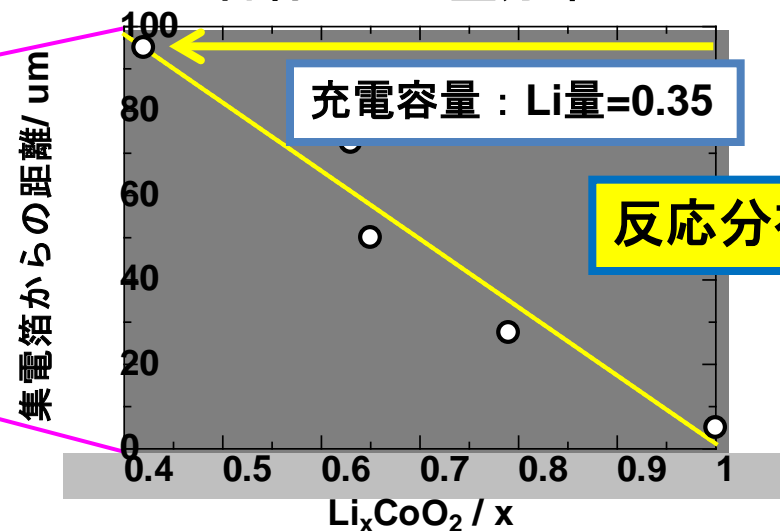
負極：Li箔

測定：マイクロXAFS法@SPring-8_BL37XU
 （遷移金属の価数 → Li量を見積もる）

電極断面のSEM像



合材内のLi量分布

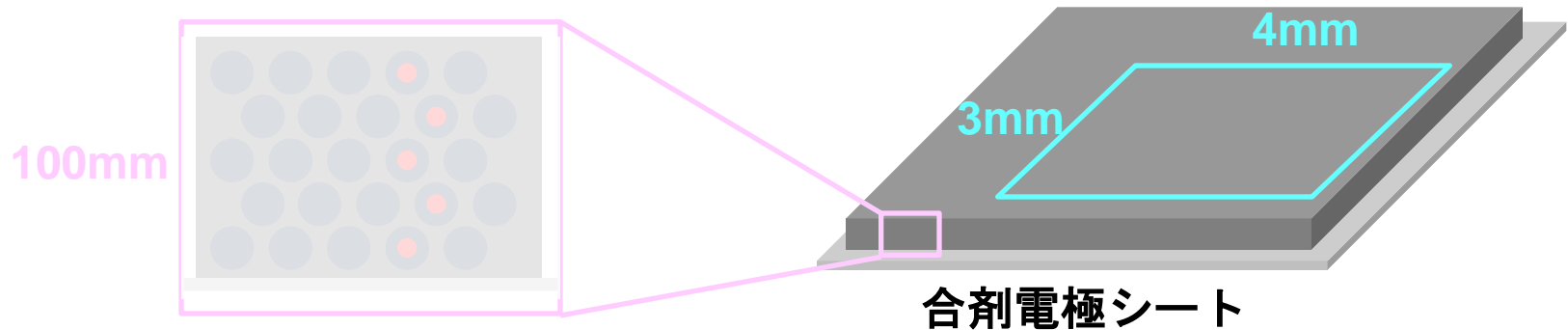


電極の表面が内部に比べて反応が進行している

5. マクロな視点での観察

目的① ミクロな視点
 ・反応分布の緩和挙動@断面
 (マイクロXAFS法：1mmレベル)

目的② マクロな視点
 ・反応分布のin-situ 2D観察（可視化）@面
 (2D-XAFS法：数mmレベル)



in-situ 2D観察

	電気化学測定	XAFS@SPring-8	本報告 XAFS@立命館大SR
視野	多極セル	数百 μm □	3mm × 4mm
検出方法	電位	形状変化	エネルギーシフト

実験：電池材料とセル

電池材料：

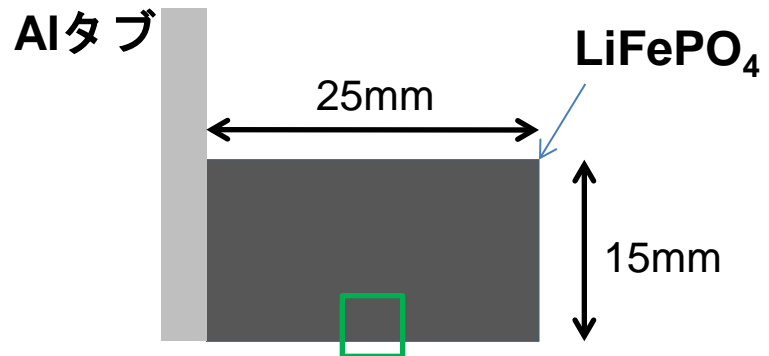
- ・正極：LiFePO₄合剤電極（粒径：100nm）
活物質にアセチレンブラックおよびPVdFを加えてスラリーを調整し、アルミニウム箔に塗工したもの
- ・負極：Li箔
- ・電解液：1M LiPF₆（EC/EMC）
- ・電極厚：40μm

セルおよびセル内の電極配置

【ラミネートセル】



【セル内の正極】

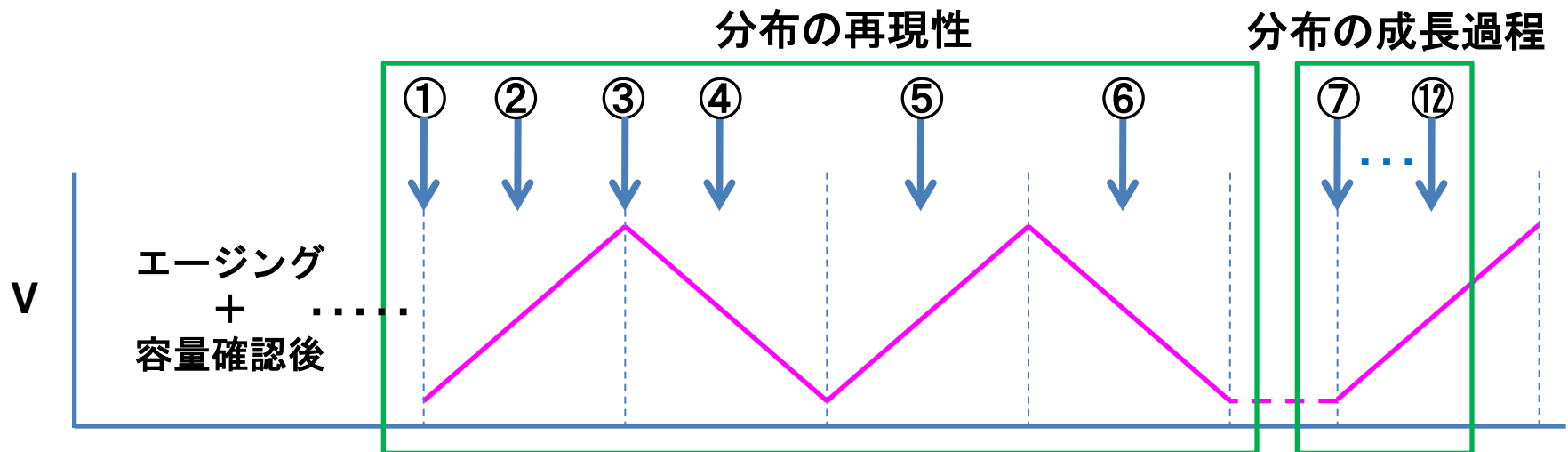


3mm × 4mmを観察

実験：測定条件

測定条件：

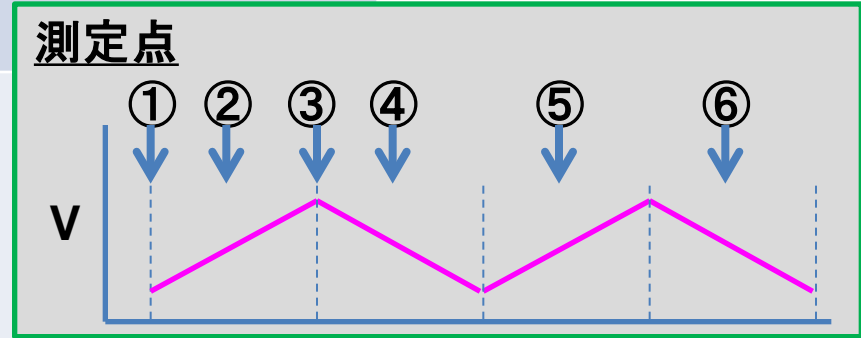
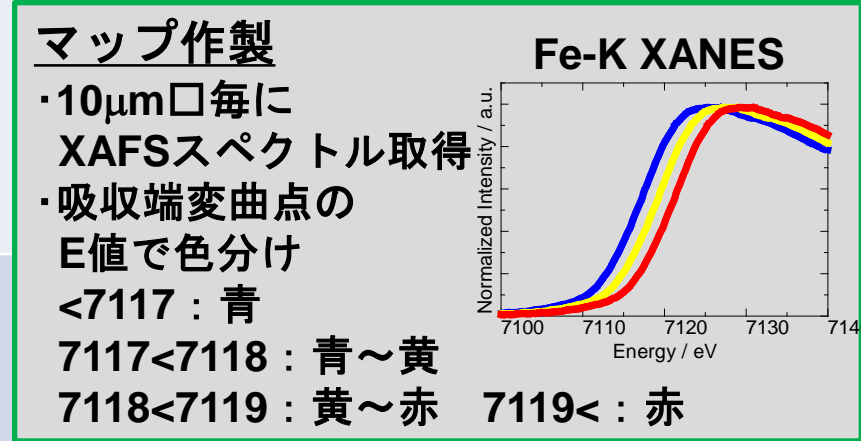
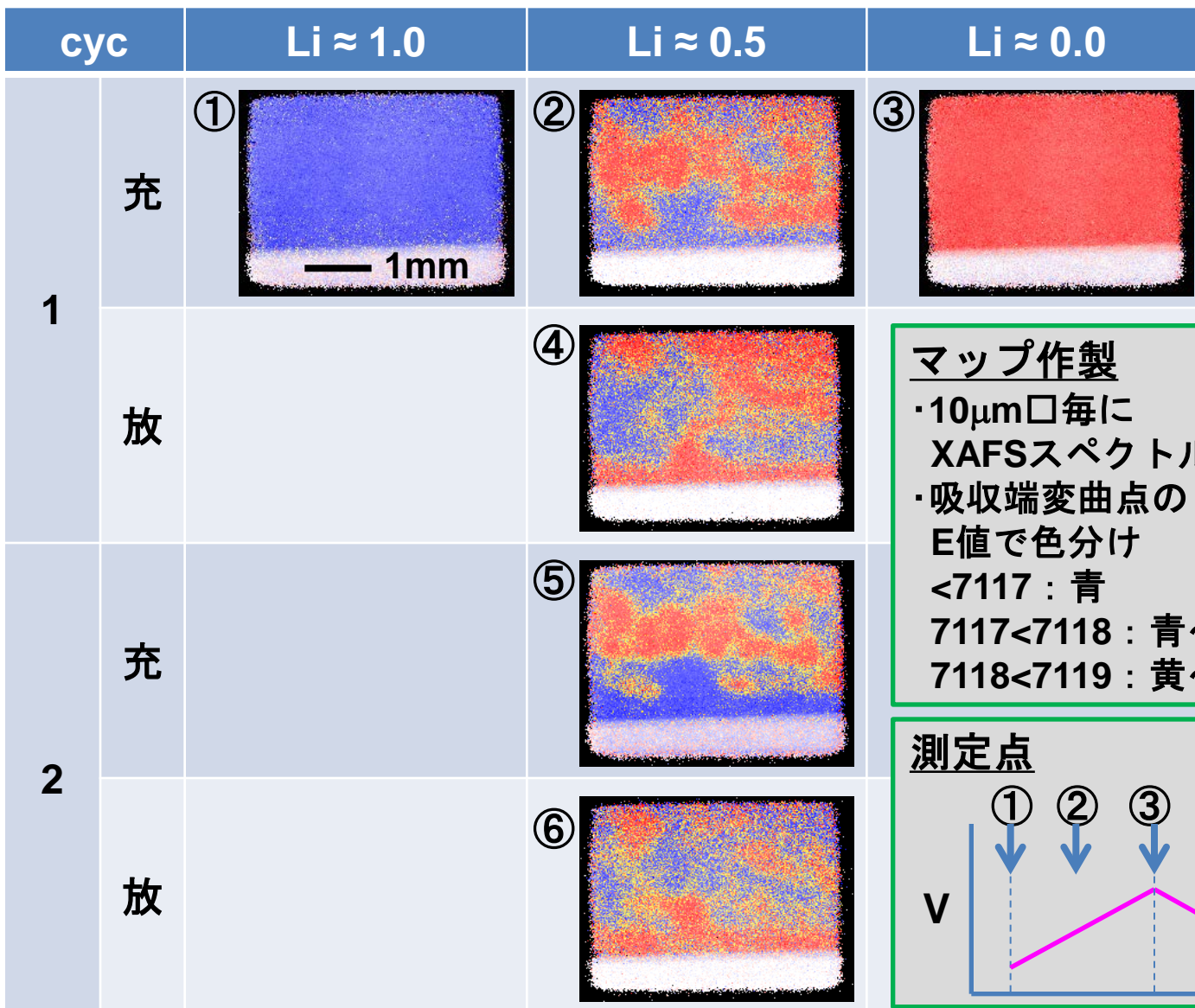
ステップ	工程	LFP
1	エージング	低レートサイクル3回
2	容量確認	0.2Cサイクル1回
3	XAFS測定	1C CC充放電 3cyc (1,2cyc : Li=0.5刻、3cyc : Li0.1刻)



in-situ 2D-XAFS測定：

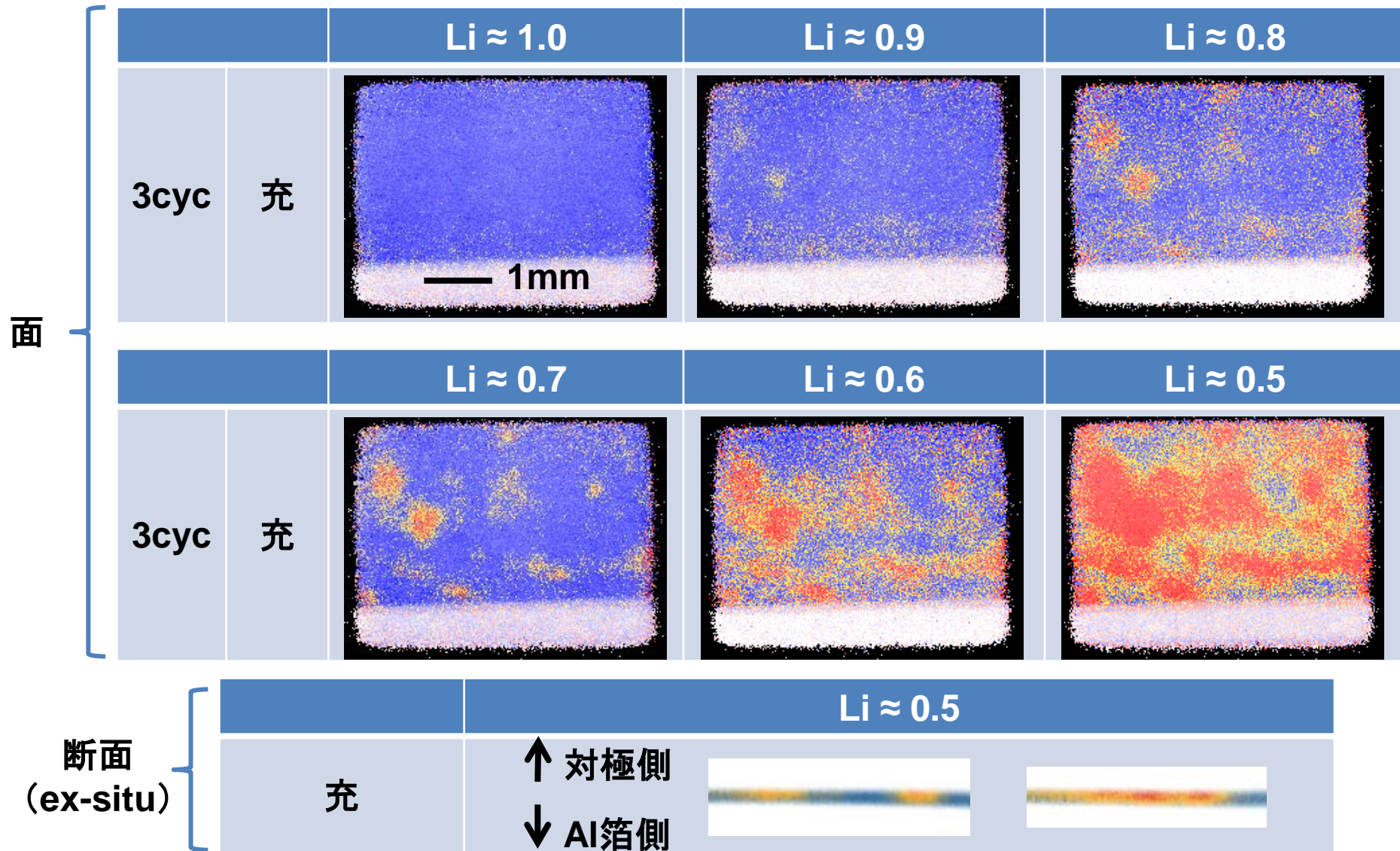
- ・ 立命館大学SRセンター BL-4
- ビームサイズ： 縦3mm×横4mm
- 吸収端： Fe-K (7080-7180eV) 検出法：透過法 (二次元検出器：CMOS)

結果：反応分布の再現性



分布：斑点状 反応進行部位：充放電で再現性あり

結果：反応分布の成長過程（面・断面方向）



反応は、ある反応点を起点とし、放射状に広がっていく挙動

6.まとめ

**目的①：電極断面方向の反応分布把握
(マイクロXAFS)**

【手法】 1 μ mのスポット分析が可能

【現象】 電極表面は内部に比べて反応が進行している。

**目的②：電極面方向の反応分布把握
(in-situ 2D-XAFS)**

【手法】 3 \times 4mm視野を10 μ m分解能でのin-situ 2D観察に成功

【現象】 数十～数百 μ mサイズの斑点状の反応分布が確認された。

反応起点：液抵抗の最も低い部位

反応進行：起点から3D放射状に広がっていく

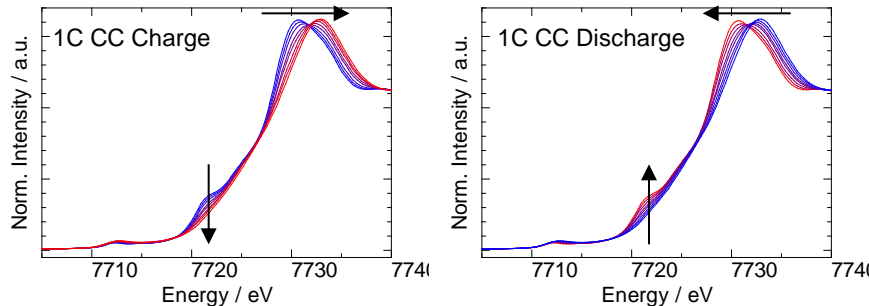
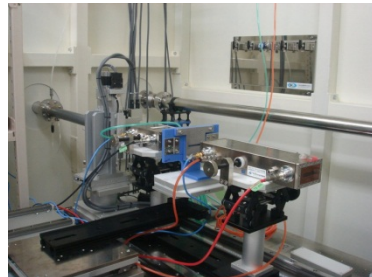
充放電において起点および分布の広がりにも再現性がある

今後は、あいちシンクロトロン光センターを活用させていただき
反応解析のために放射光分析を進めていく。

7. あいちSRの活用事例

BL5S1 (硬X線XAFS)

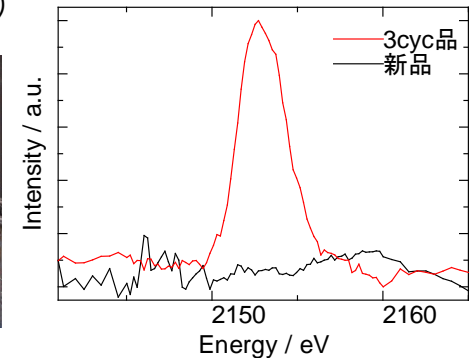
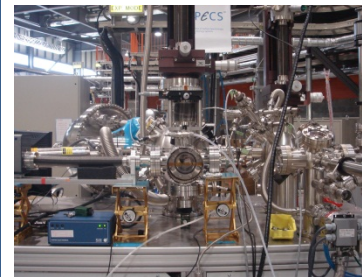
サンプル:
ラミネートセル
手法:
in-situ Co-K XANES



SOC⇔エネルギーシフト関係把握

BL6N1 (軟X線XAFS)

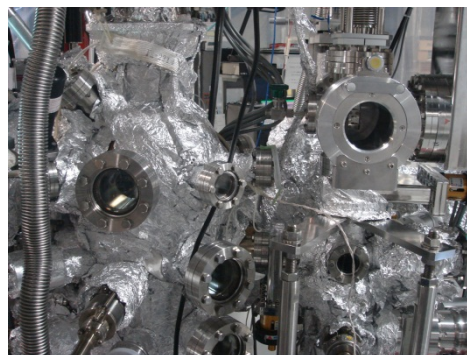
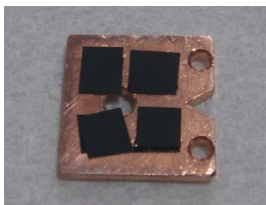
サンプル:
薄膜電極
手法:
P-K XANES (TEY)



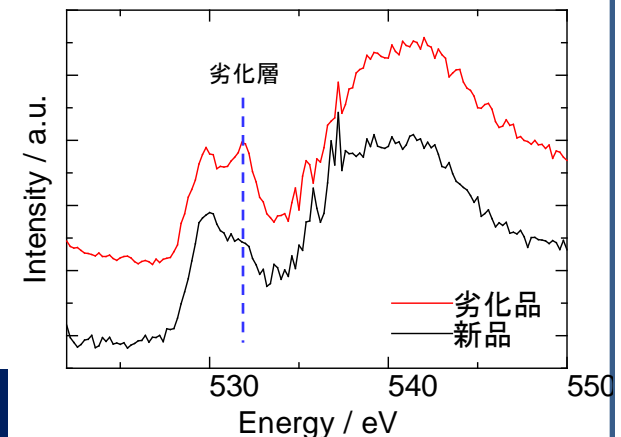
被膜成分の検知

BL7U (超軟X線XAFS)

サンプル:
電極シート
手法:
O-K XANES (TEY)



正極活物質の劣化状態把握



あいちSRセンターを利用させていただくにあたり

■BL5S1

田渕先生、朝倉先生、森本先生

■BL6N1

野本先生

■BL7U

伊藤先生、中村先生、杉山先生

■コーディネータ

岡本様、渡辺様、野崎様

皆様には、多大なるご協力を賜りました。

前半の事例は、NEDOの革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING事業）の一環として行われました。

深く御礼申し上げます。