

2017年あいちシンクロトロン光センター
大学院生のための成果公開無償利用事業
「成果発表会」

放射光X線分光法の産業利用 ～リチウムイオン電池の解析事例～

○山重寿夫 （トヨタ自動車株） 基盤材料技術部）

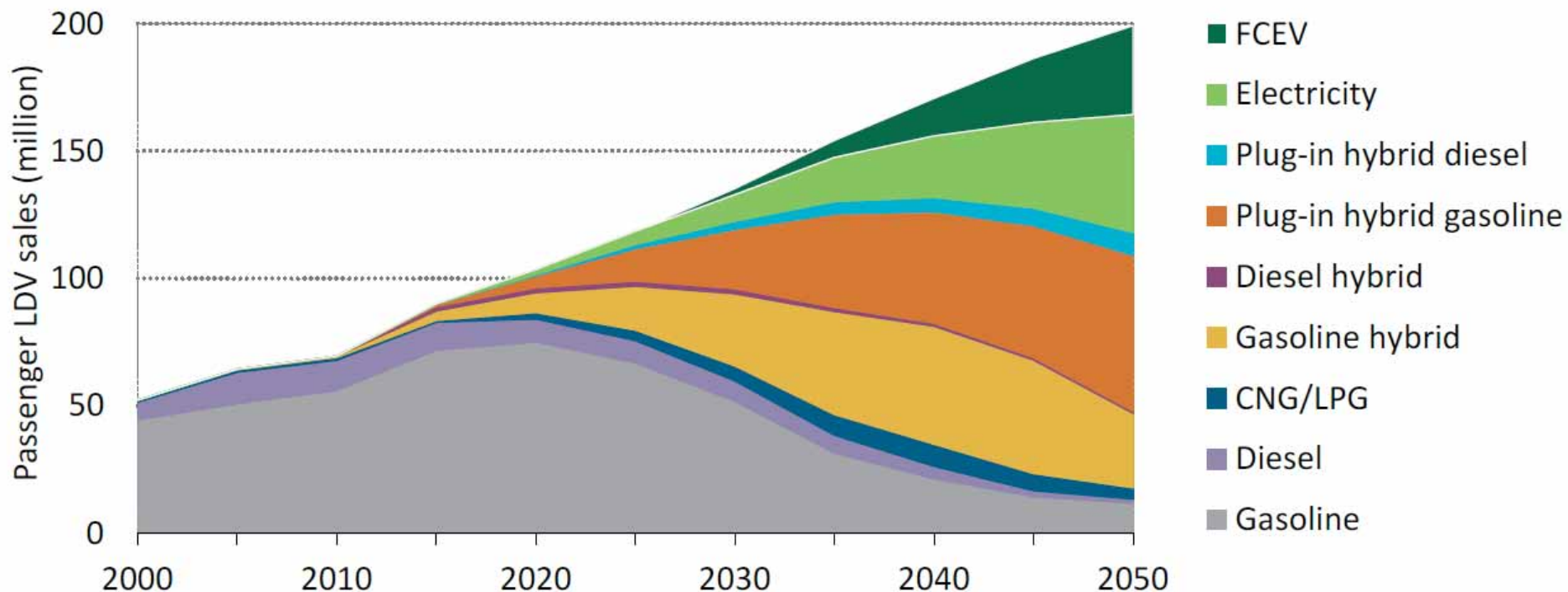
あいち産業科学技術総合センター（2017年3月7日）

1. 自動車用リチウムイオン電池
 - 世界の車種別将来予測
 - 求められる性能
 - リチウムイオン電池の原理

2. 放射光を用いた種々の手法活用事例
 - リチウムイオン電池における課題：反応分布
 - 放射光分析の有用性
 - 解析事例
 - 1：XAFS法による電極内Li量の分布解析
 - 2：X線img.法による電解液塩濃度の分布解析

3. まとめ

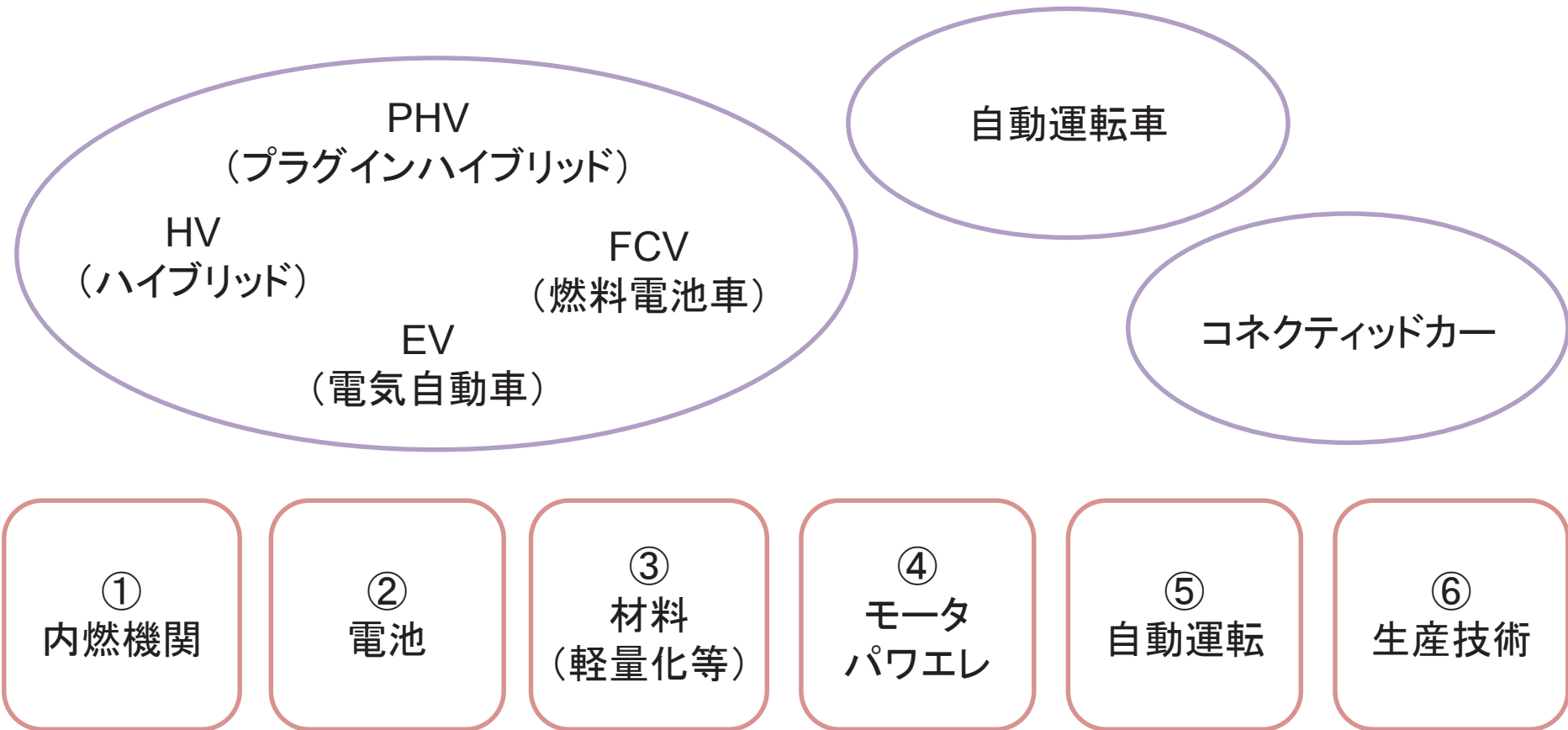
世界の車種別の将来予測



出典: IEA/ ETP (Energy Technology Perspectives) 2012

今後、環境・エネルギー制約が強まるため
次世代自動車（HV、PHV、電気自動車、燃料電池車）が普及

求められる技術革新



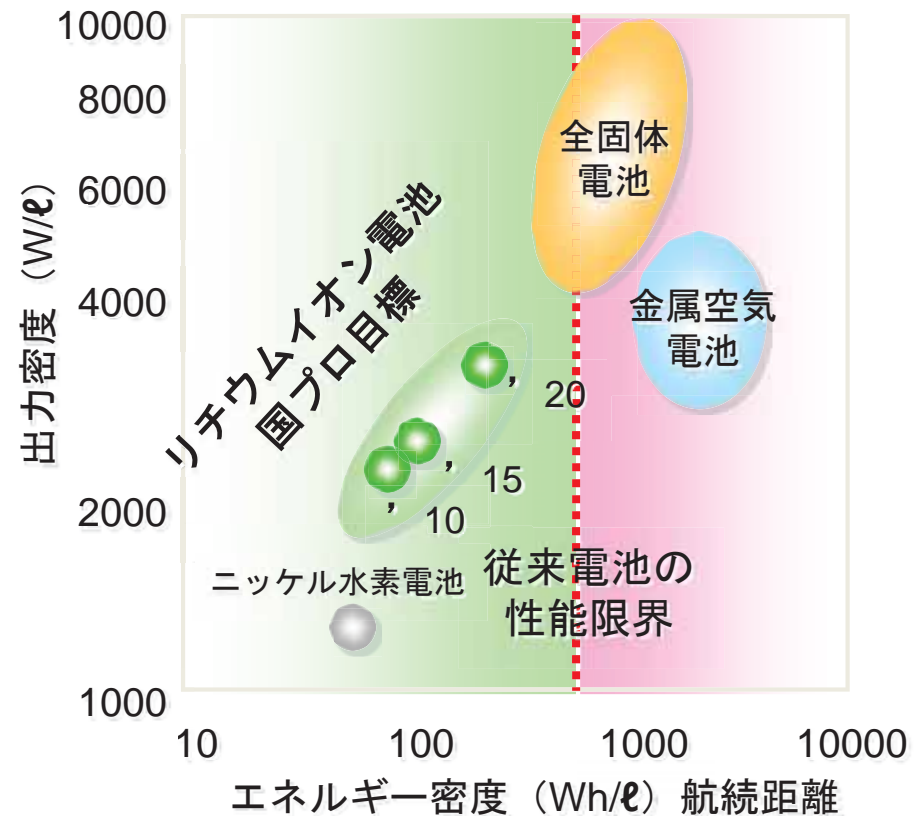
次世代自動車の普及のためには
内燃機関、電池、材料、モーター・パワエレ、自動運転、生産技術
における技術革新が求められる

自動車用電池に求められる性能

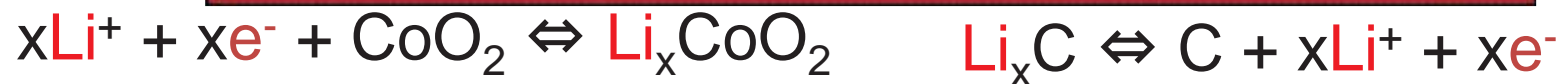
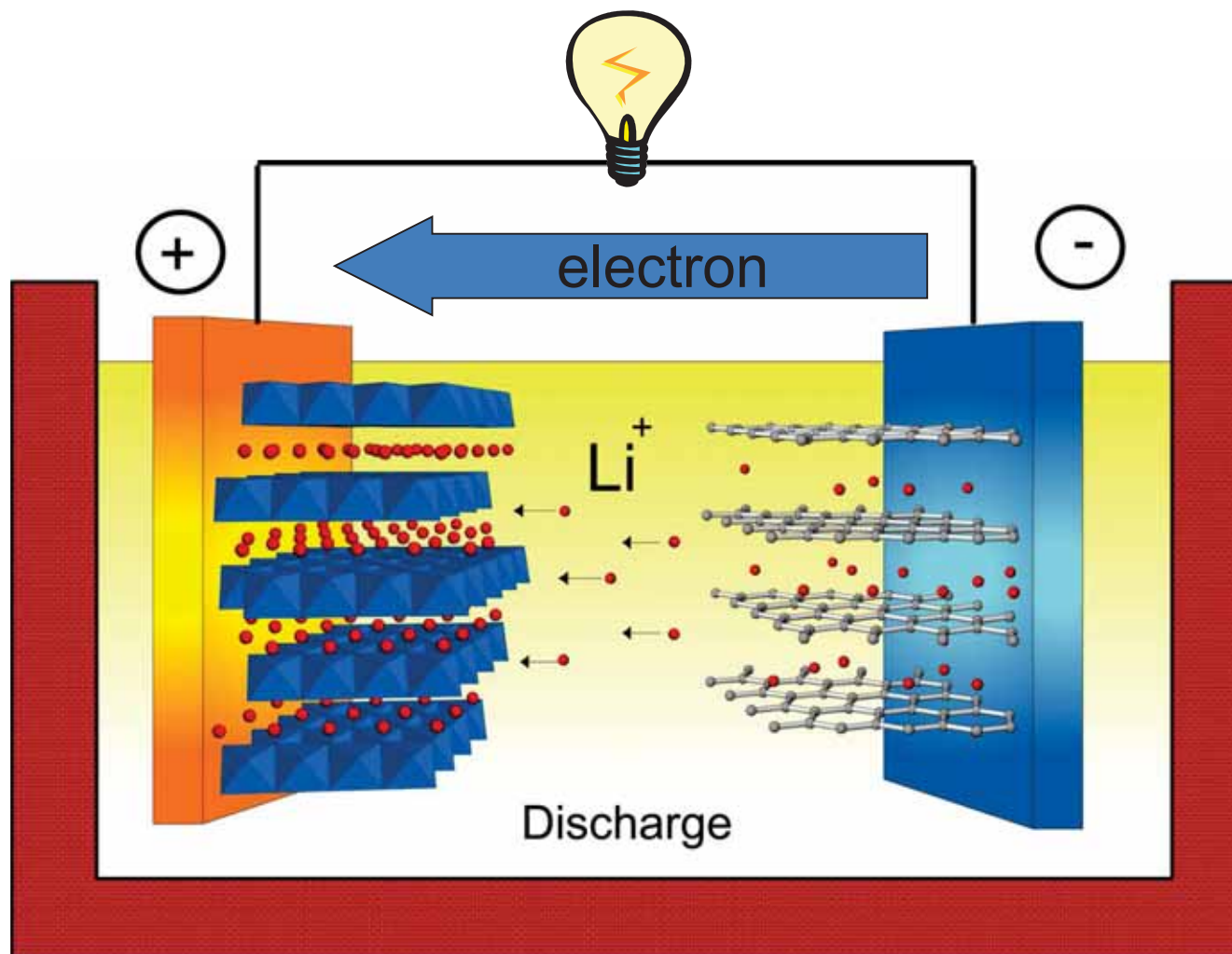


自動車用電池として
求められる性能

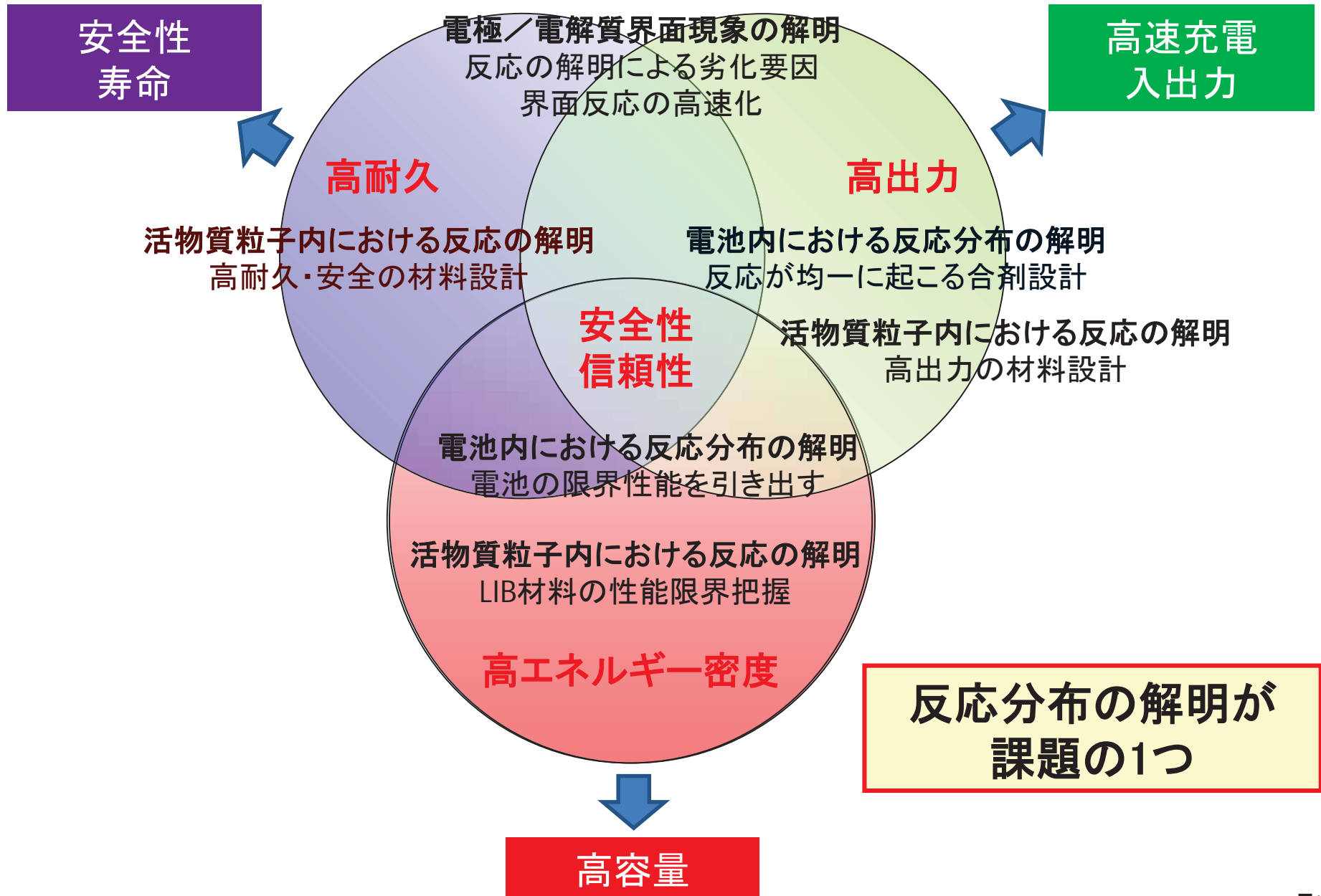
- ・高安全性
- ・高出力
- ・高容量
- ・長寿命など



リチウムイオン電池の原理

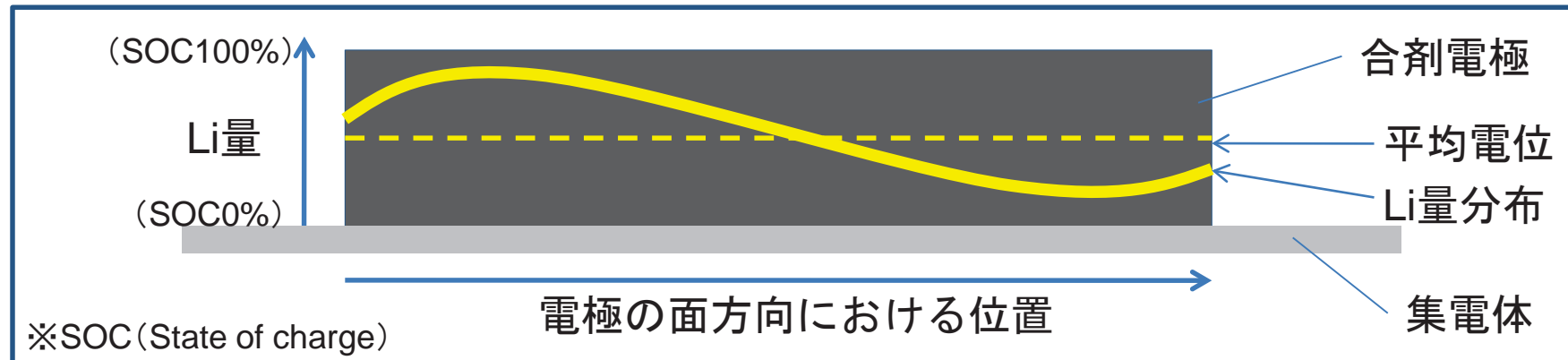


リチウムイオン電池における課題



反応分布によるLi量の分布

電極内におけるLi量分布のイメージ図



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。

↓

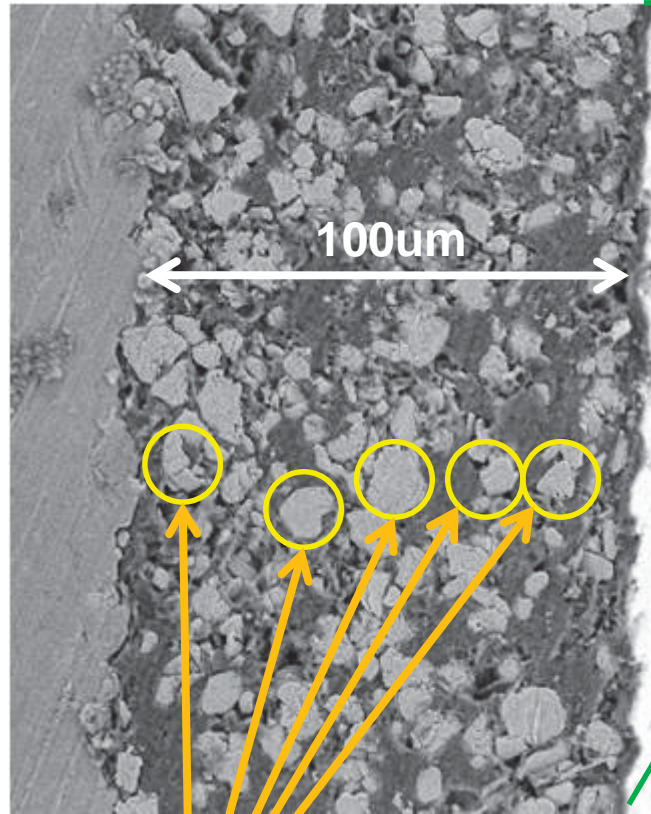
② この分布が発生した状態で、引き続き充放電が繰り返されるとある特定の部位が他に比べて

- ・ 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

Li量の分布や緩和挙動を（ミクロ・マクロな視点で）調べる

断面方向のLi量分布解析

電極の断面SEM像

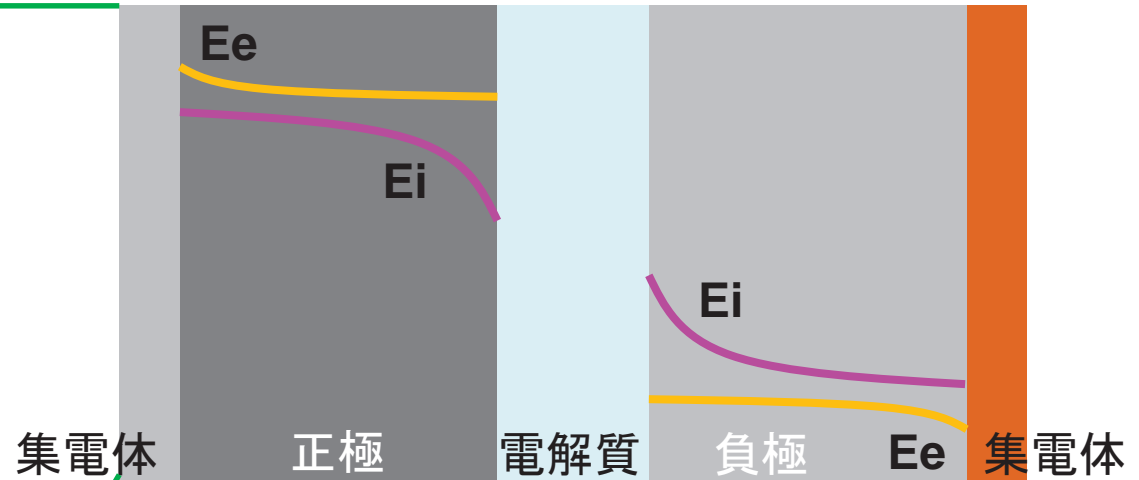


集電箔

合剤

観察したいこと:
深さ方向において活物質粒子
(約5~15um)間のLi量の違い

電極内の電位分布



Ee: 電子抵抗由来の電位分布
Ei: イオン抵抗由来の電位分布

$$Ee < Ei$$

表面側が奥側よりも使われることが予測される

分解能: 1um程度
特定元素とその化学状態

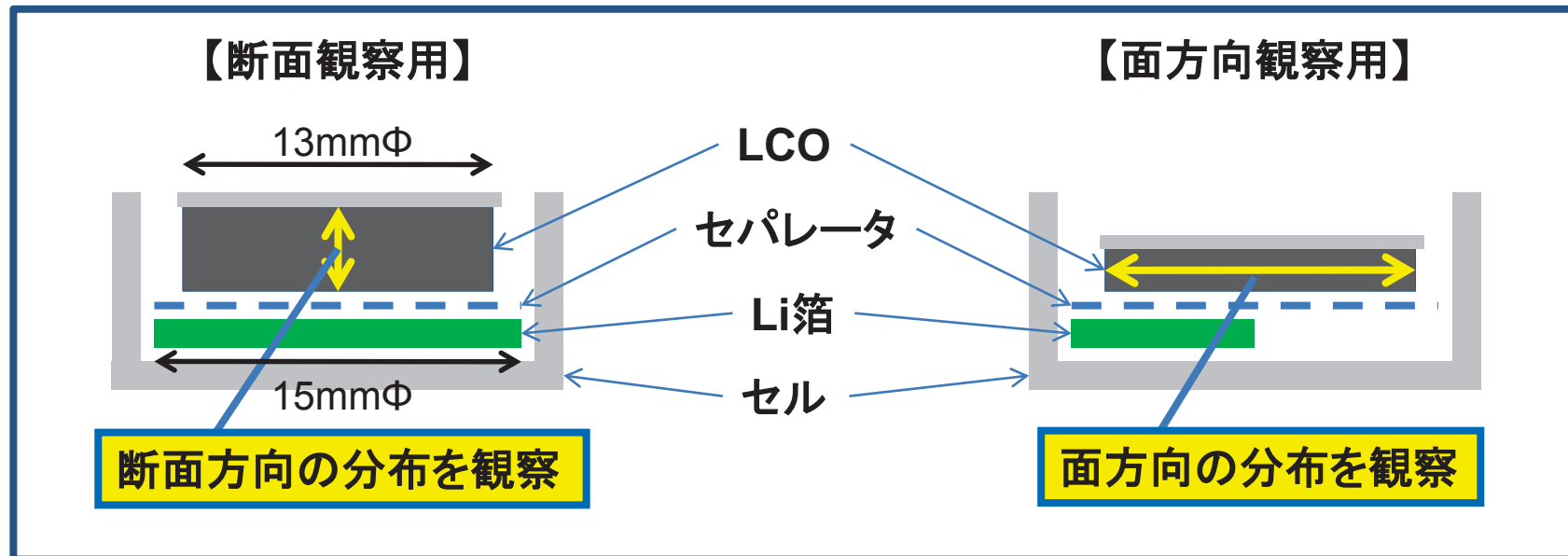
マイクロXAFS法

実験：電池材料とセル内の電極配置

電池材料:

- ・正極: LiCoO_2 (LCO: 平均粒径12.5 μm) 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 LiPF_6 (EC/EMC)
- ・電極厚: 【断面観察用: 100 μm 】、【面方向観察用: 30 μm 】

セル内における電極の配置



サンプル作製条件:

- ・単電池を作製
低レートサイクルを2回し容量を確認後、放電状態から5C充電:4.5Vに到達した直後に電池を解体し、DMCにて洗浄・乾燥した。

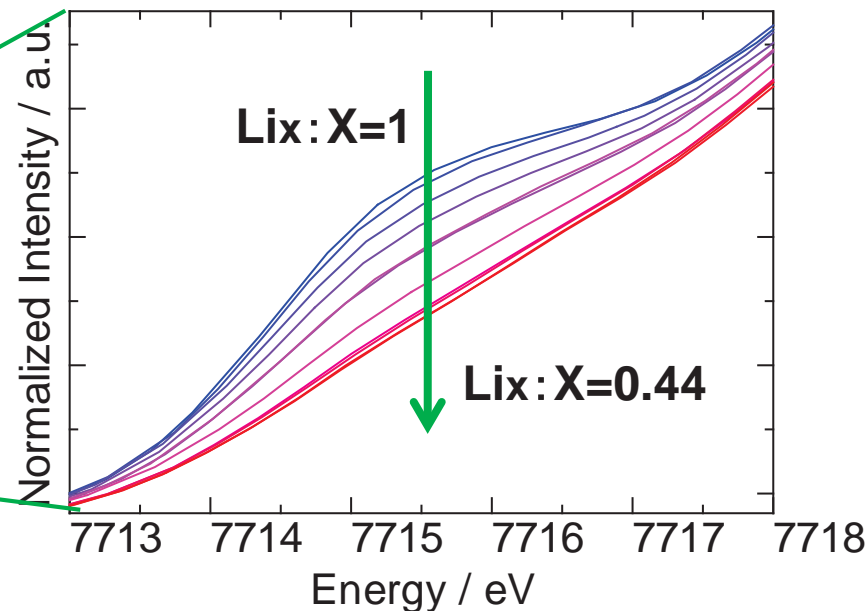
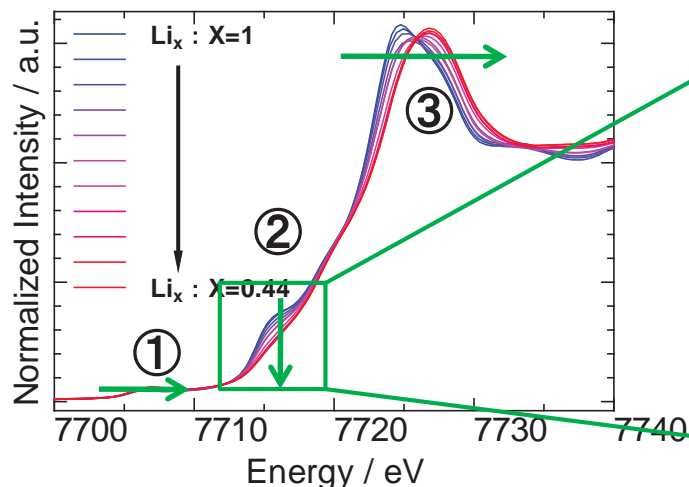
測定用サンプルの加工:

- ・断面方向観察用: 樹脂埋めして切断
- ・面方向観察用: 加工なし

マイクロXAFS測定条件:

- ・SPring-8 BL37XU
ビームサイズ:縦0.8um×横1.3um (KBミラーにて集光)
検出法: 断面方向サンプル:蛍光法(SDD)
面方向サンプル:透過(IC)

Co-K XANESスペクトル



Li量ともに変化するピーク:
①プレエッジ ②ショルダー ③メイン

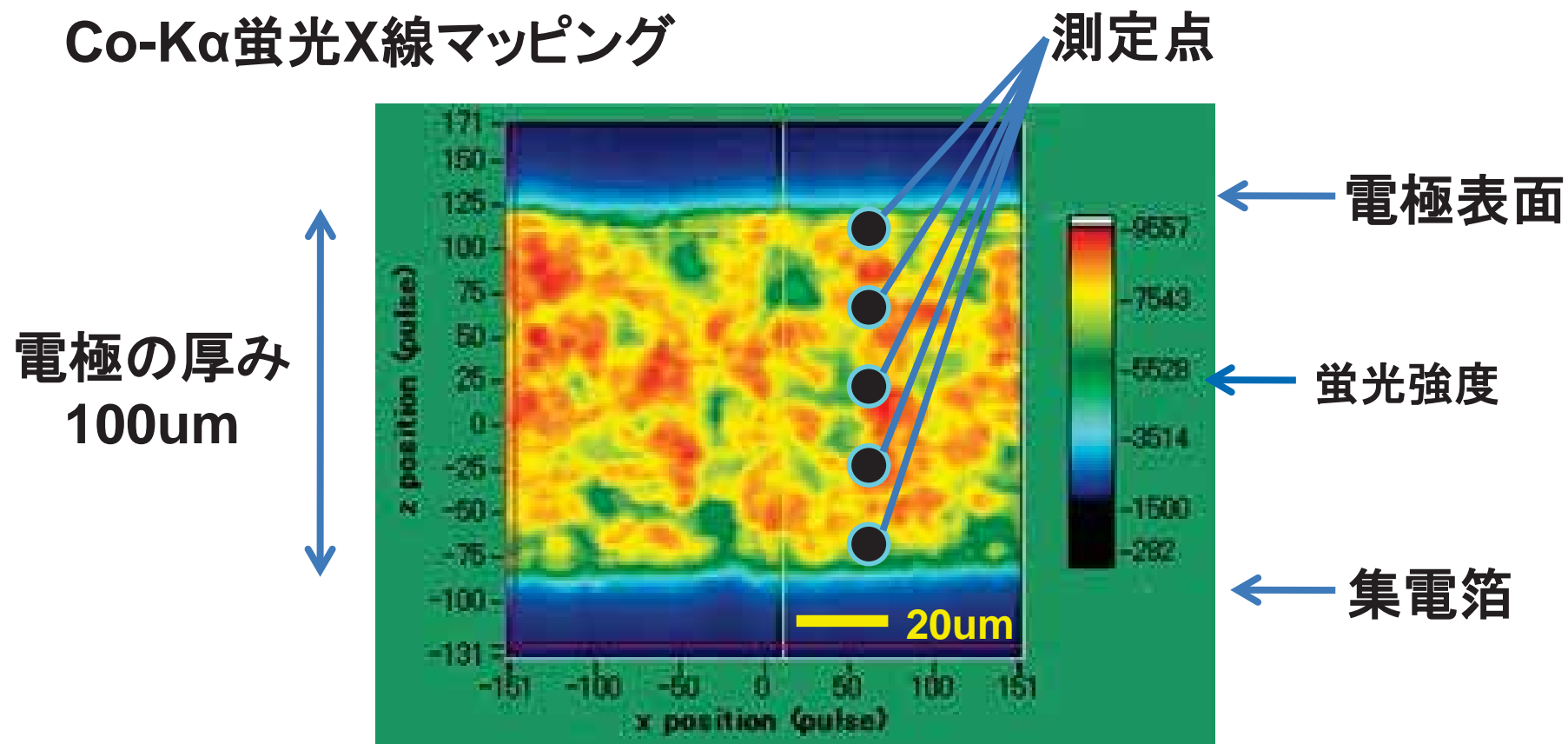
7715eV付近のショルダーピーク:
Li量:多 → 強度:上がる
Li量:少 → 強度:下がる

透過XAFS測定(ラミネートセル)



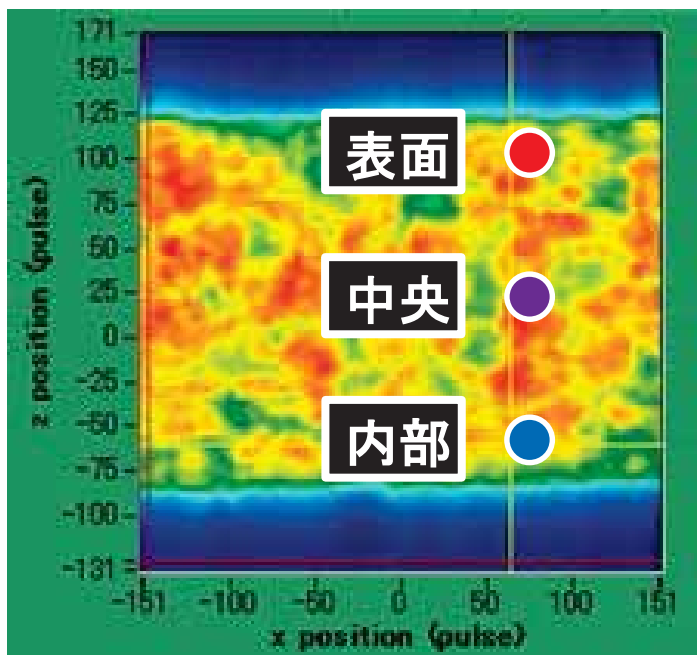
実験
サンプル: LCOのラミネートセル
測定法: 透過法
ビームライン: SPring-8 BL14B2

Co-K α 蛍光X線マッピング

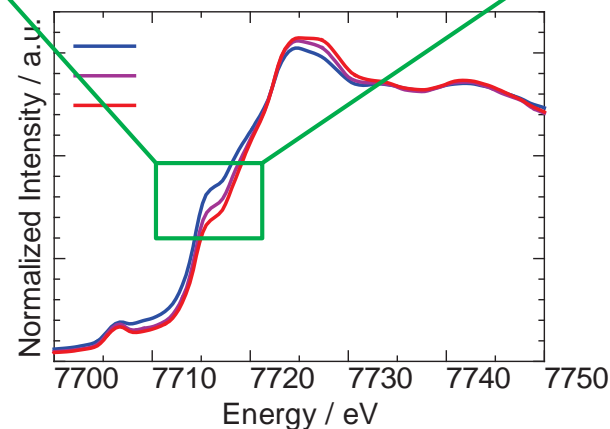
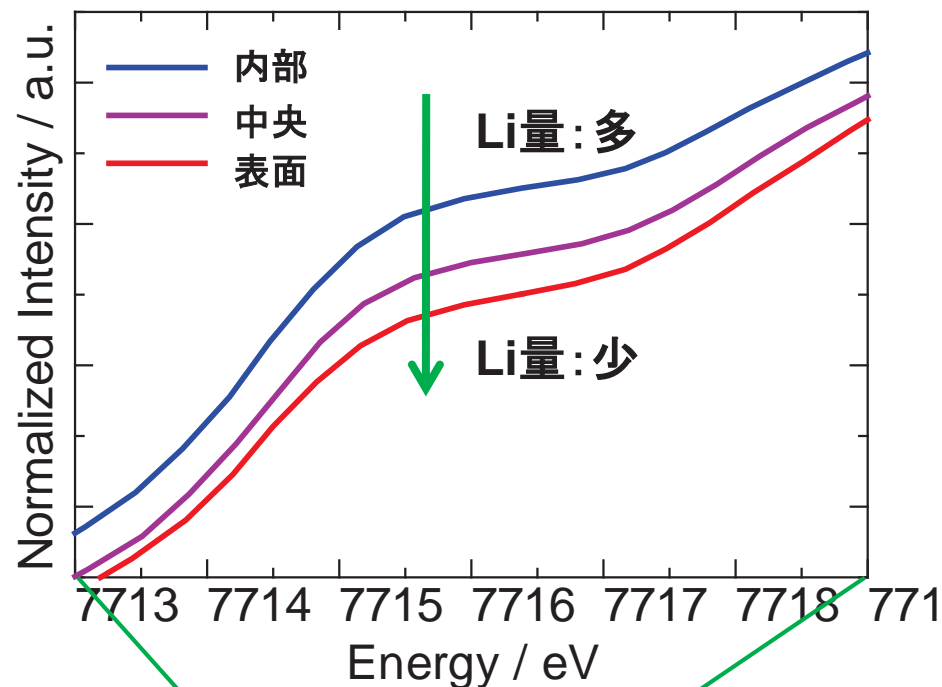


集電箔側から25 μ mごとに測定
(各測定点は蛍光X線の強度が等しくなる場所を選択)

Co-K α 蛍光X線マッピング



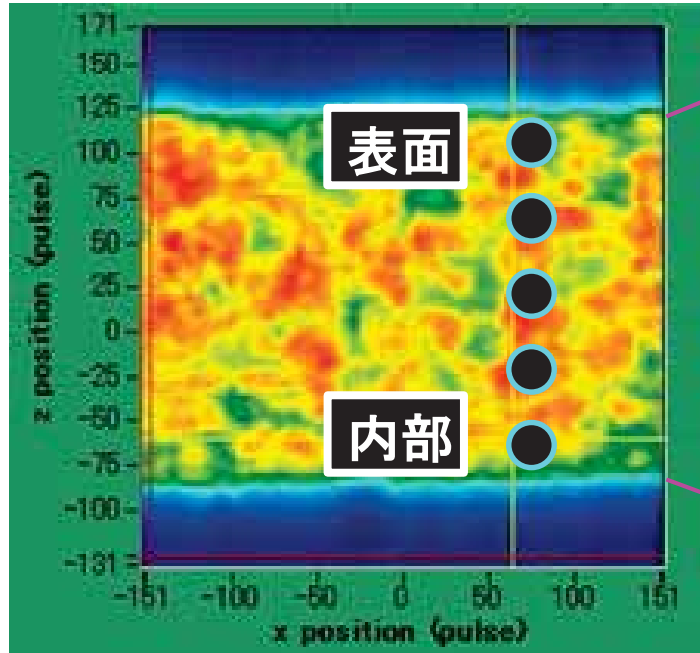
Co-K XANESスペクトル



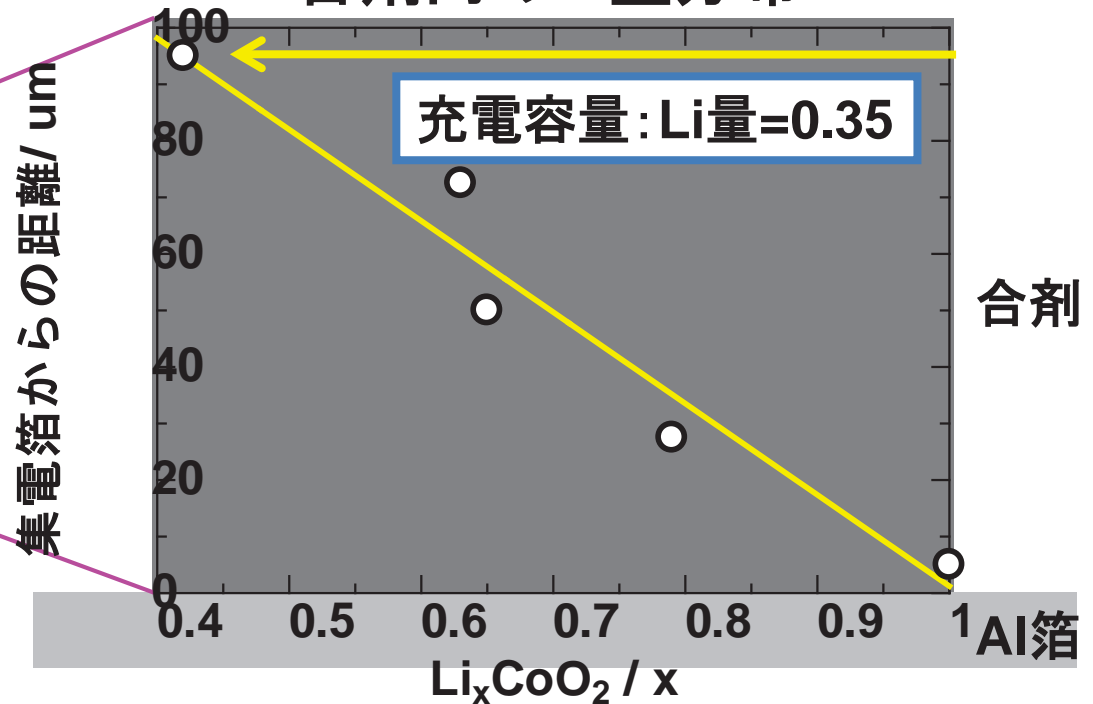
電極の内部<中央<表面の順に
Li量が少なくなっている

断面方向のLi量分布

Co-K α 蛍光X線マッピング



合剤内のLi量分布



内部 (X=1) 中央 (X=0.7) 表面 (X=0.4)

電極の表面から内部にかけてLi量のグラデーションがほぼ単調についている
 (他の部位における表面では過充電気味になっている可能性もある)

Cross-section Li-ion distribution in LCO

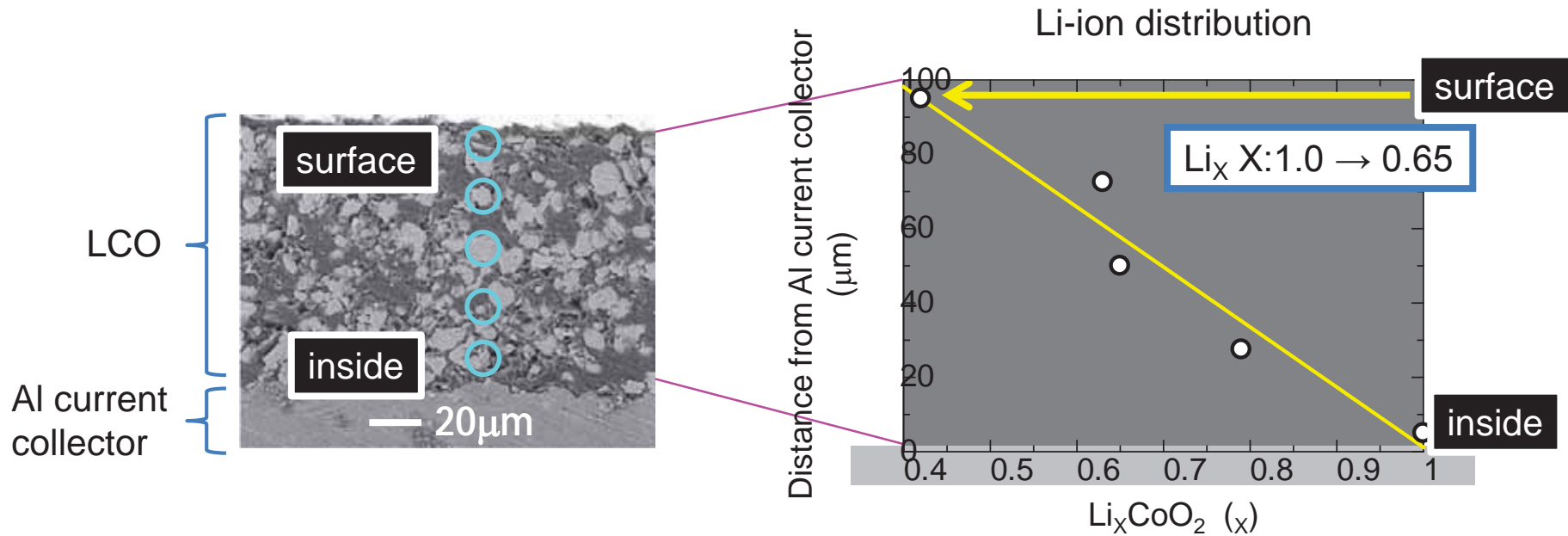


Fig. 6: SEM image of cross-section sample

Fig. 7: Li-ion distribution

Key Findings

- An electrode was measured from the surface to inside by u-XAFS method.
- Li-ion conc. was estimated from the valence state of Co by XANES edge energy.
- Li-ion are extracted preferentially from the electrode surface.
(The delithiation does not proceed at the inside of the electrode.)

Distribution of Li-salt conc. in electrolyte

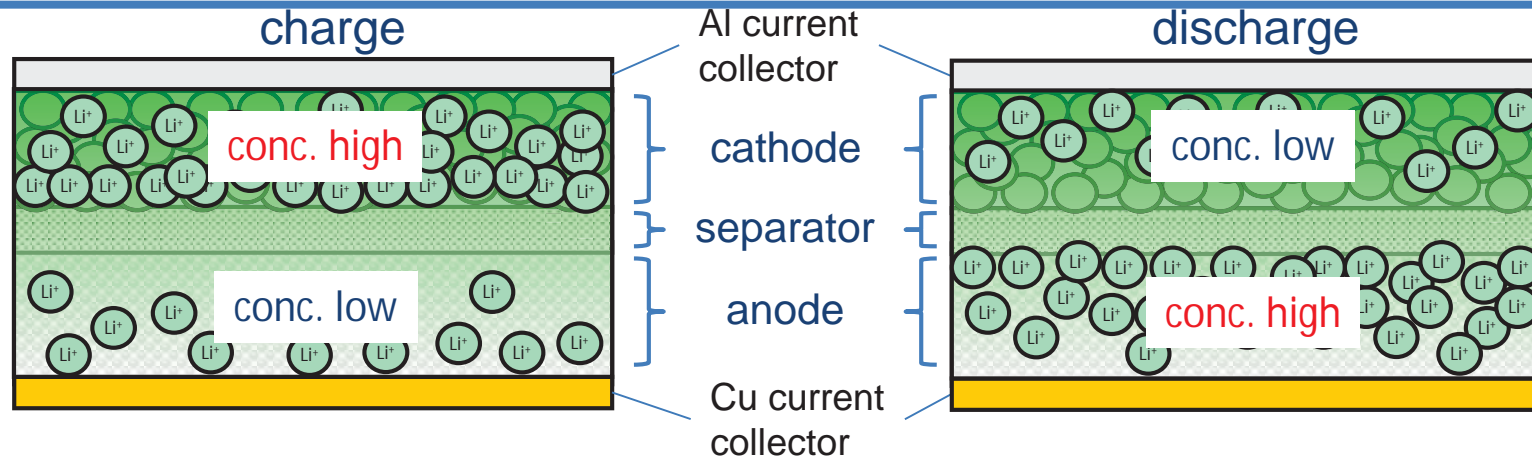


Fig. 8: Distribution of Li-salt concentration in electrolyte

Main Logic

**The Li-ion distribution in the electrode” causes
“Li-salt distribution in the electrolyte”** in the electrode and separator.

During Charging

(a) Positive Electrode

- Li-salt conc. increases due to Li-ion extraction from LCO.
- Li-salt conc. is higher at the electrode surface.
(because Li-ion extraction preferentially proceeds at the surface)

(b) Negative electrode

- Li-salt conc. decreases due to the insertion of Li-ion into the electrode.
- Li-salt conc. is expected to be lower at the electrode surface.

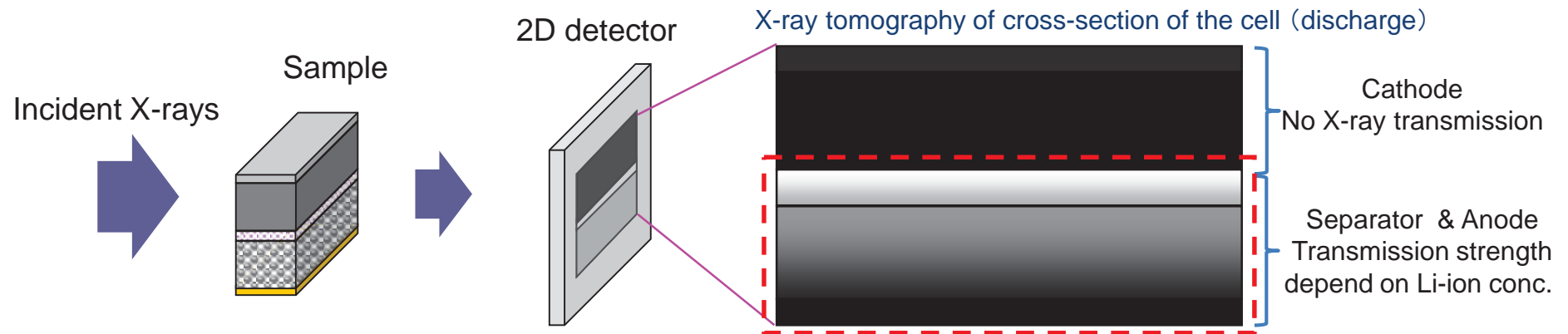
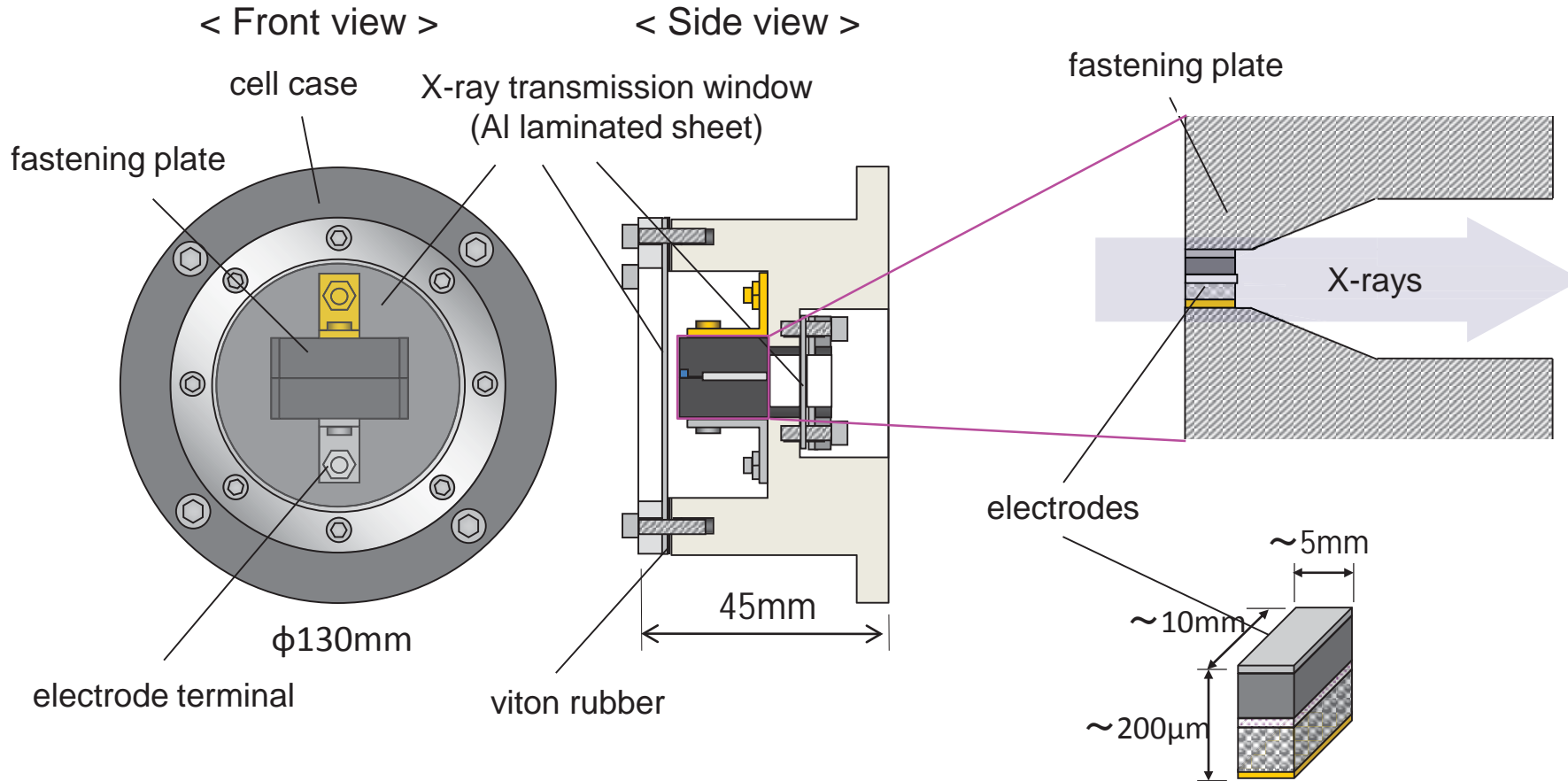


Fig. 9: in-situ X-ray imaging method

- The purpose is to visualize distribution of Li-salt conc. in an electrolyte
- We measured the Li-salt distribution of the separator and negative electrode. (Positive electrode is too heavy for the X-ray transmission.)
- It is hypothesized that absorption by P and F in Li-salt (LiPF_6) causes uneven distribution of the levels of the X-ray transmission intensity in the electrolyte. Thus, the X-ray tomography reflects the concentration variation of Li-salt in the electrolyte.

in-situ X-ray imaging model cell



- The cell was attached to a fastening plate and was cut to 5 mm in thickness.
- The cell was fixed to the imaging mode cell and the electrolyte was injected to the cell under an Ar-gas atmosphere.

in-situ X-ray imaging model cell

fastening plate



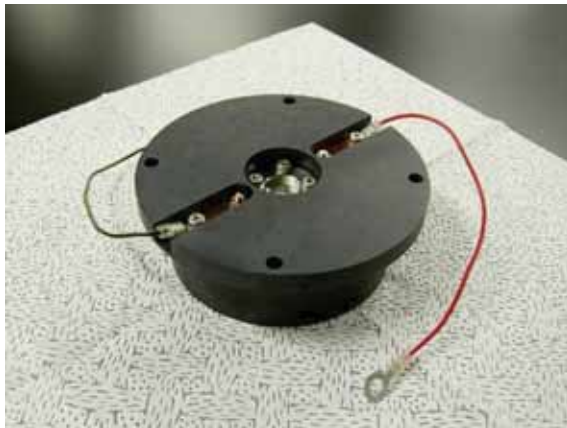
fastening plate mounted to a model cell



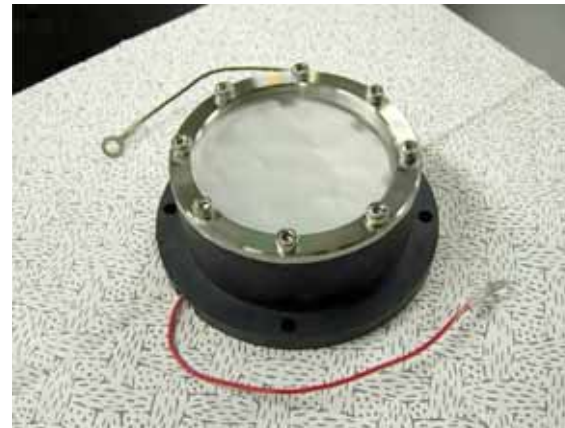
parts for sealing



model cell (upstream side)



model cell (downstream side)



Charge – Discharge Profiles

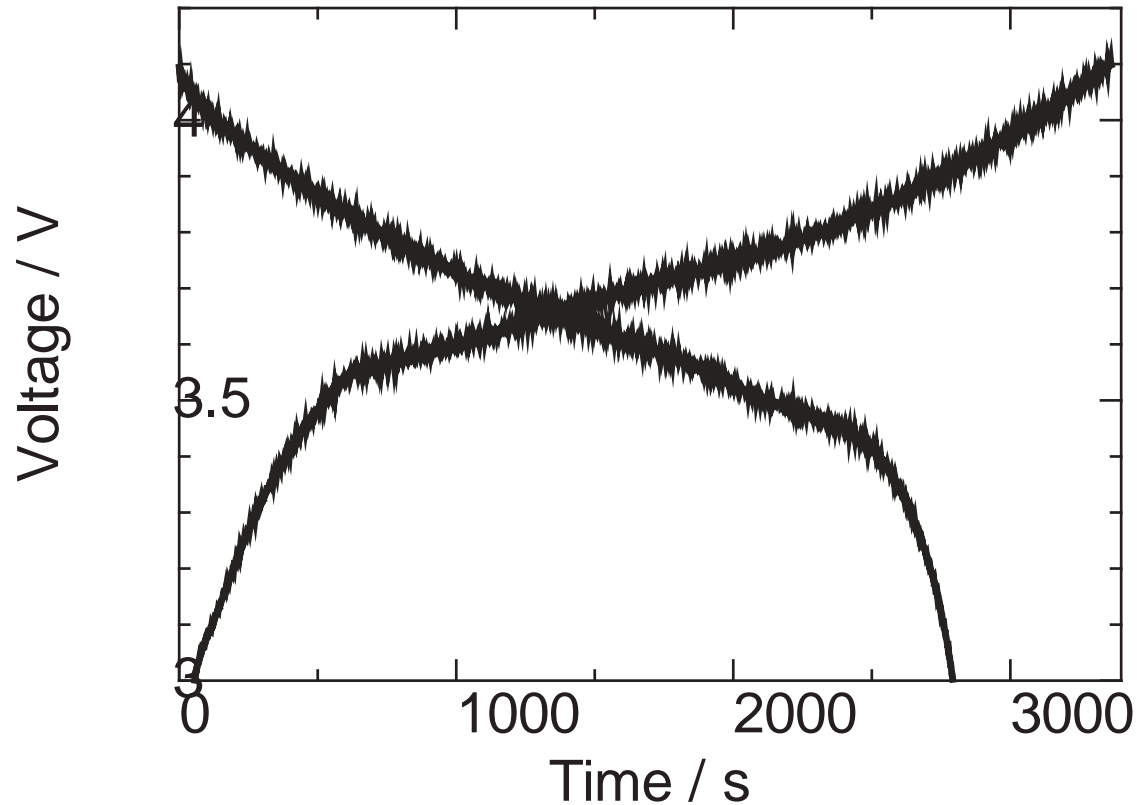
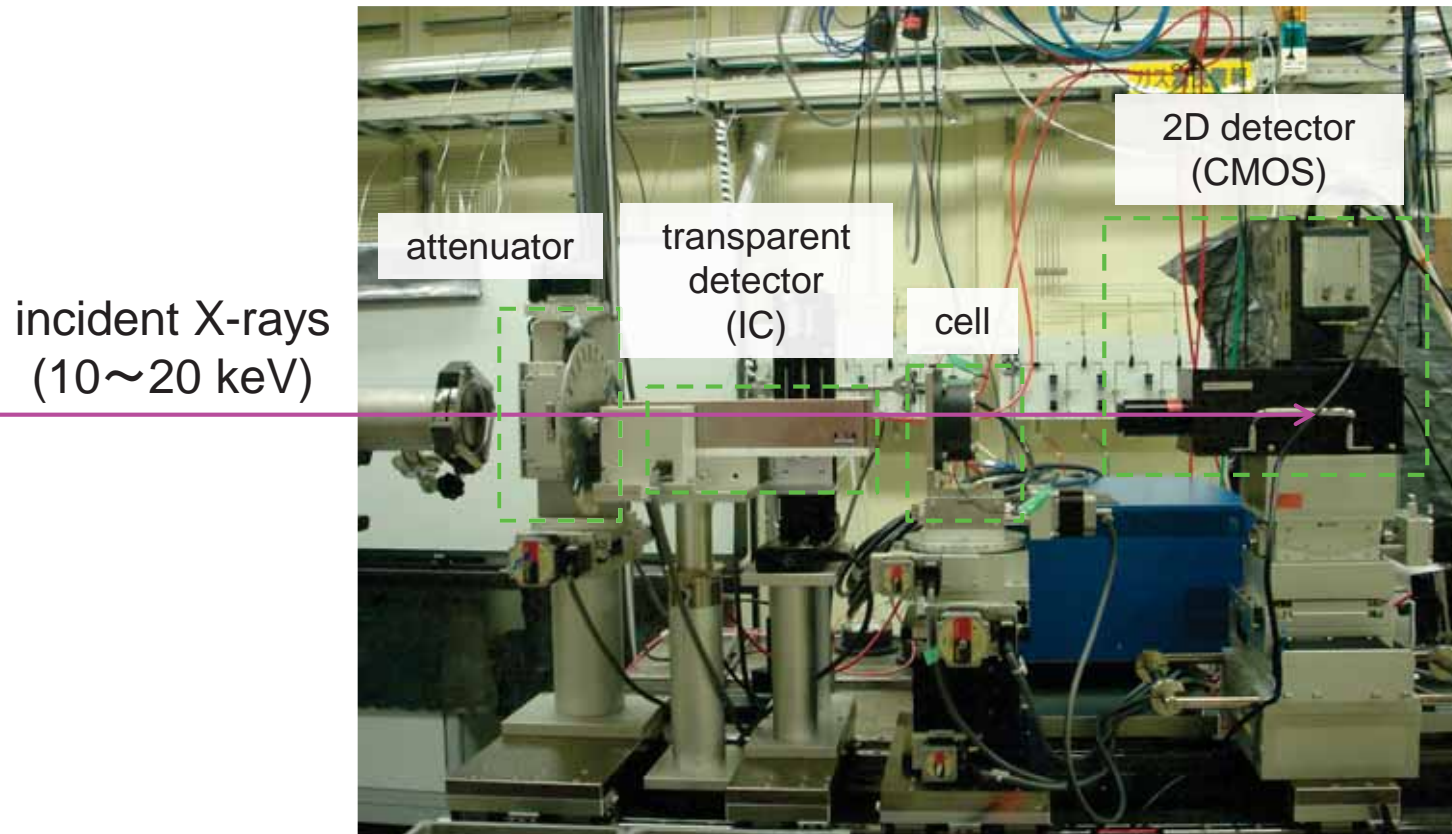


Fig. 11: Charge – discharge profile at 1C CC rate

The cell showed desirable functionality.

- The cell functioned normally in the imaging model cell.
- The model cell functioned stably for approximately three days.

in-situ X-ray imaging setups (TOYOTA BL) **TOYOTA**



X-ray size: 1 mm × 1 mm

Detection method : 2D detector (CMOS)

Space resolution: 1 μ m

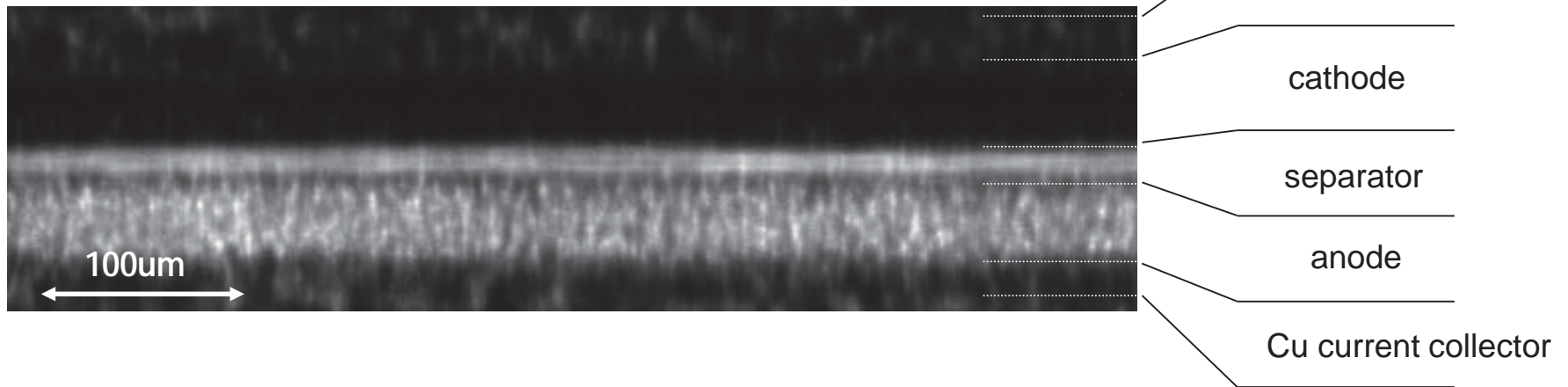
Time resolution: \sim 500 ms

in-situ imaging measurements at

BL33XU:TOYOTA BL (SPring-8, JAPAN)

X-ray transmission image

X-ray transmission image of cross-section electrodes

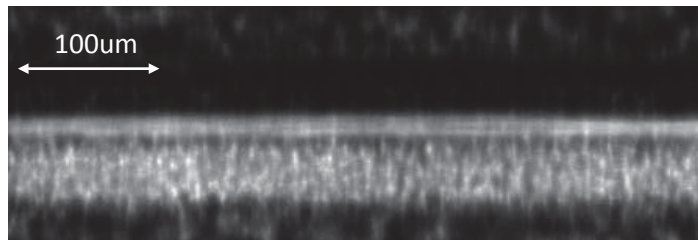


Our hypothesis was verified;

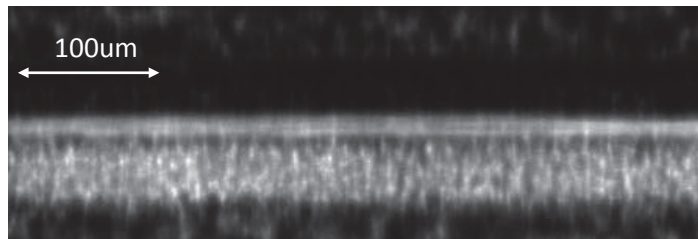
- The electrodes, separator, and their interfaces are clearly recognized.
- The image of the positive electrode became dark because X-rays did not penetrate through it.

Experimental data analysis method

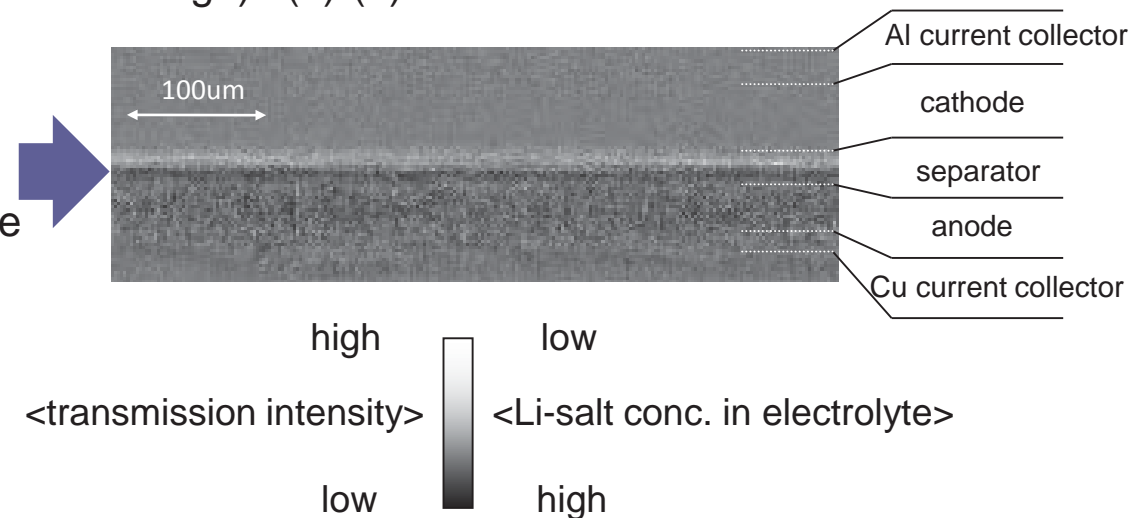
(a) X-ray image before discharge



(b) X-ray image after 15 s CC discharge



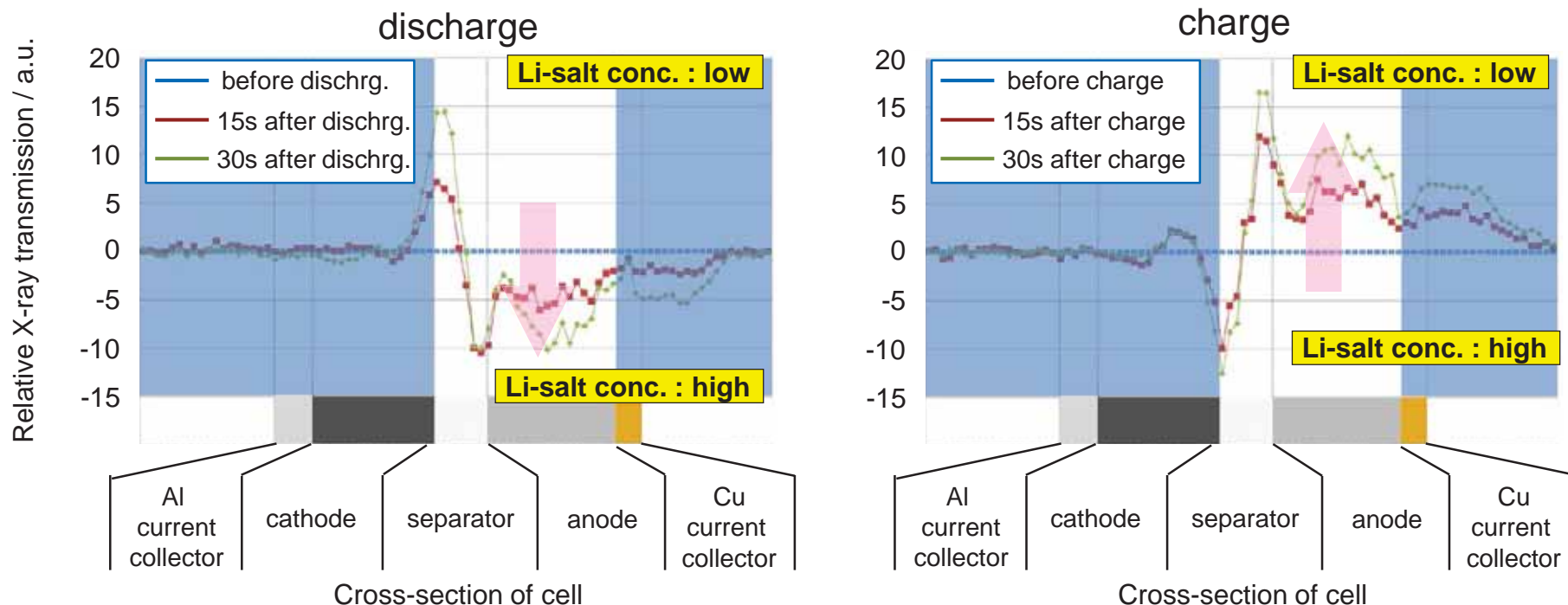
(c) Intensity (before the discharge) - Intensity (after discharge) : (b)-(a)



- The degree of X-ray transmission intensity of various conditions was obtained by subtracting the intensity degree of the initial state from that after 15 seconds.
- The larger intensity (light color) means low Li-salt concentration.
- The lower intensity (dark color) means high Li-salt concentration.

Li-salt concentration distribution (5C)

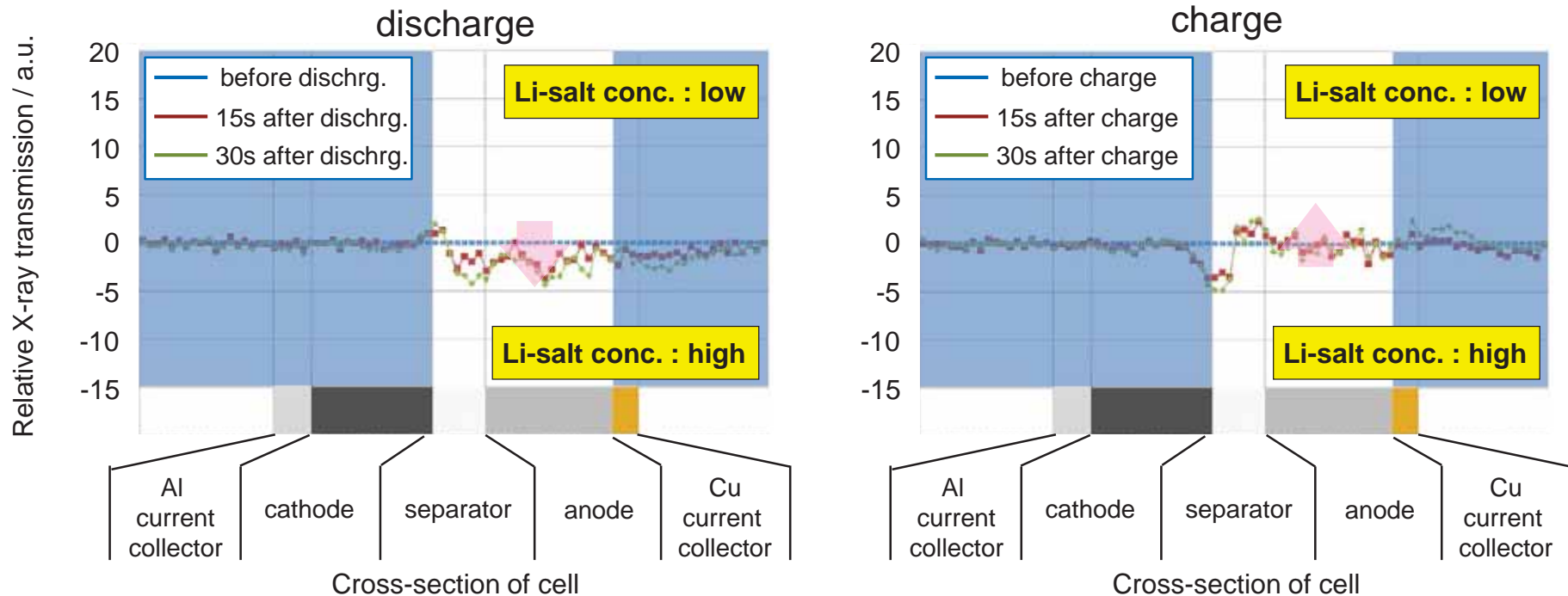
Relative X-ray transmission profile during 5C CC discharging and charging



- The charging process showed the opposite results to the discharging process.
- The ionic resistance in the composite electrode is the primary factor to generate the Li-salt distribution in the negative electrode; Because the (de)lithiation reaction preferentially proceed from the surface, more Li-salts exist at the surface.
- The different levels of Li-salt conc. between the positive and negative electrode create the uneven distribution of Li-salt in the separator.

Li-salt concentration distribution (1C)

Relative X-ray transmission profile during 1C CC discharging and charging



- The Li-salt concentration distribution is lower in 1C CC charge/discharge than in 5C CC.
- At lower C rates, the Li-salt distribution is well released during the charge/discharge process.

まとめ

■放射光分析の有用性:

- ・反応分布や劣化挙動把握
→種々の手法を組み合わせることで
分布を可視化することが可能

■解析事例

- ・XAFS法による電極内Li量の分布解析
→XAFS法によりイオン抵抗起因による反応分布を
捉えることに成功
- ・X線img.法による電解液塩濃度の分布解析
→負極およびセパレータ内における塩濃度の分布を
捉えることに成功

■今後の予定:

- ・今後の放射光施設の高度化を活用した新規手法開発を
進めていく

革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING)

京都大学

小久見 先生、内本 先生、荒井 先生、折笠 先生、
谷田 先生、中西 先生、大石 先生、村山 先生、
出向研究員の皆様、内本研の学生の皆様

SPring-8

BL14B2、BL37XUの関係者の皆様

(株)豊田中央研究所
堂前様、野中様

(株)日本自動車部品総合研究所
太田 様、菊池 様、古田 様、川村 様、加藤 様