

# 高分解能 2D-XANES 法によるリチウムイオン電池の電極反応の分布観察

○渡邊稔樹<sup>1</sup>、武市泰男<sup>1</sup>、君島堅一<sup>1</sup>、丹羽尉博<sup>1</sup>、  
内山智貴<sup>2</sup>、山本健太郎<sup>2</sup>、大谷紗恵子<sup>2</sup>、内本喜晴<sup>2</sup>、木村正雄<sup>1</sup>

<sup>1</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所、<sup>2</sup>京都大学 大学院人間・環境学研究科

## 1. 緒言

リチウムイオン電池の合剤電極は、様々な化学種から構成されており、充放電サイクルによりその化学種の化学状態が複雑に変化することが、X 線顕微鏡等を用いた研究により報告されている[1,2]。充放電サイクルにおける化学状態の変化と電池性能の関係を理解するためには、nm~mm に渡るマルチスケールでの観察が必要となる。高エネ機構・物質構造科学研究所では、ここ数年様々な X 線顕微鏡の整備に力を入れており、それらを活用して X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いたリチウムイオン電池のマルチスケール観察、特に空間分解能が数 10 nm でのオペランド観察を目標として取り組みを進めている[3-5]。本研究では、その一環としてリチウムイオン電池の電極反応の化学状態変化の分布を高分解能 2D-XANES 法により測定した。

## 2. 実験

LiCoO<sub>2</sub>/ 1M LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC /Li 箔 で構成された小型電池を作製しアルミラミネートで密閉した。高分解能 2D-XANES 測定は小型電池を 2 mm<sup>φ</sup> の窓が開いた PEEK 板で挟み込み、PF-AR の NW2A にて、透過型 X 線顕微鏡[3-5]を用いて測定した。0.2 C で電池を充放電させながら Co-K 吸収端周りのエネルギー 32 点について、視野 40×40 μm<sup>2</sup> (ピクセルサイズ: 39 nm) の 2次元の透過 XAFS 測定を繰り返し実施した。

## 3. 結果と考察

透過型 X 線顕微鏡を用いた、LiCoO<sub>2</sub> の Co-K 吸収端ホワイトライン 7725.7 eV における X 線吸収像と放電過程 50% における化学状態マップを図 1 に示した。化学状態マップはあらかじめ測定しておいた Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x=1.0, 0.5) に相当するスペクトルを標準スペクトルとして、ピクセルごとに得られた XANES スペクトルに対して線形結合近似解析を行った。二次元観察から LiCoO<sub>2</sub> 粒子一つ一つの形状を観察することができ、各充放電状態における LiCoO<sub>2</sub> 粒子とその内部の不均一な反応を明らかにすることができることを確認した。

今後は、より詳細な観察を進めることによって不均一性の観点から活性/不活性を決める材料科学的因子の解明を進めていきたい。

## 謝辞

放射光実験は、PF-PAC 課題番号 2019S2-002 で実施した。また本研究の一部は JSPS 科研費 JP 19H00834 の助成を受けたものです。

## 参考文献

- [1] M. Katayama, et al., J. Power Sources, 269, (2014) 994.
- [2] T. Nakamura, et al., J. Phys. Chem. C, 121, (2017) 2118.
- [3] Y. Takeichi, et al., Microsc. Microanal., 24 (2018) 484.
- [4] T. Watanabe, et al., Microsc. Microanal., 24 (2018) 432.
- [5] Y. Niwa, et al., AIP Conf Proc, 2054 (2019) 050003.

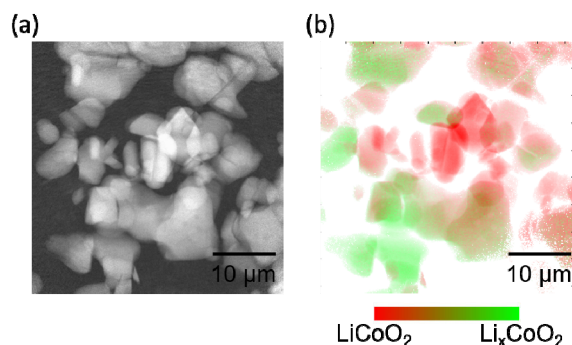


図 1 (a) LiCoO<sub>2</sub> のホワイトライン 7725.7 eV での X 線吸収像、(b) Co 化学状態マップ。