

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¹、武市泰男¹、君島堅一¹、丹羽尉博¹、
内山智貴²、山本健太郎²、大谷紗恵子²、内本喜晴²、木村正雄¹

¹高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所、²京都大学 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

LiCoO₂/1M LiPF₆/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^φ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 μm²(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、LiCoO₂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_xCoO₂(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LiCoO₂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LiCoO₂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.

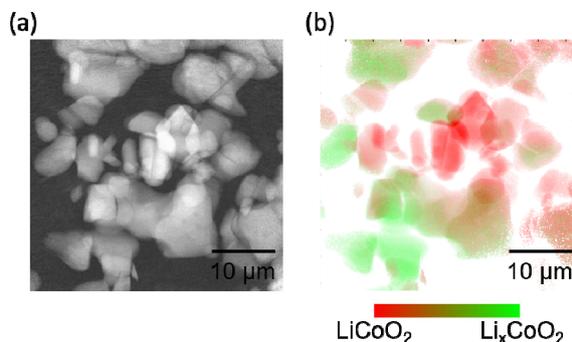


図1 (a) LiCoO₂のホワイトライン7725.7 eVでのX線吸収像、(b) Co化学状態マップ。