

## リチウムイオン電池の充放電動作における電極反応分布の可視化

川合航右<sup>1</sup>, 上村洋平<sup>2</sup>

<sup>1</sup>工学系研究科 化学システム工学専攻 山田・大久保研究室

<sup>2</sup>工学系研究科 物理工学専攻 長谷川・荒井研究室

### 要旨

リチウムイオン電池の電極反応分布を可視化することは、電極構造の合理的な設計にとって重要である。本研究では、可視光を検出プローブとして利用した電極反応の可視化手法の確立を試みた。大気中における光学観察に適した透明な密封セルを作製し、電気化学測定により充放電動作を確認した。変調イメージング法を用いて  $\text{LiCoO}_2$  正極の反応分布を観察した結果、予想に反して変調電圧による光学特性の変化は小さく、充電前後で優位な変化は見られなかった。

### 著者紹介

川合航右: 専門は蓄電池の正極材料に関する研究。本研究では電極材料の合成およびリチウムイオン電池の作製を担当した。

上村洋平: 専門は分子性強誘電体における基礎物性の研究。本研究では変調イメージング測定を担当した。

### 1. 研究背景

リチウムイオン電池のさらなる高性能化に向けて、電極反応を有効に利用できる電極構造の設計が求められている。合理的な設計のためには、充放電中の電極面内における電極反応分布を可視化し、正常に電極反応が起きる箇所とそうでない箇所を把握する必要がある。

これまで電極反応分布の可視化手法として、ラマン分光法に基づくイメージング法が広く用いられている[1–4]。しかし得られる信号は振動モードに対応しているため、一般的に元素選択性に乏しい。また電解液の酸化/還元分解によりラマン活性を持つ化合物が電極表面に堆積するため、電極活物質の反応の検出が妨げられる。したがって、充放電動作において一定のスケールで信号を検出できず、充放電深度を正確に分析することは困難である。高輝度 X 線や電子線を用いた場合、高い空間分解能 (<10 nm) および元素選択性が得られる一方、測定にかかる時間的および資源的コストが高い[5–7]。したがって、汎用的で簡便な可視化手法の開発が必要である。

本研究では、可視光による顕微鏡観察を用いた変調イメージング法に着目した[8, 9]。本手法では、外場の印加による光透過率/反射率の変化を、変化前後の光学イメージの差分画像処理により高感度に検出する(図 1)。さらに差分画像を積算しノイズを低減することにより、0.01%程度の微小な光学像の変化を可視化できる。リチウムイオン電池の充放電動作においては、電極活物質の化学状態、すなわち充放電深度を反映して光学特性が変化すると考えられる。よって、変調イメージング法を用いることにより電極面内の反応分布を可視化できると期待される。また電極反応に伴う光の吸収率の変化は、光の波長と元素に依存する。したがって、照射する光の波長を変えることで特定の元素からの信号を選択的に取り出し、電極反応を担う化学種毎にイメージングが可能であると期待される。加えて、画素数が数百万画素に及ぶ CMOS エリアセンサを用いることで、一括して高速にマッピング可能であり、空間分解能 300–400 nm の像を数分で得られる。したがって、変調イメージング法により高速充放電作動時の電極反応分布を高い空間および時間分解能で追跡することが可能になると期待される。

## 2. 目的

大気中で顕微鏡観察が可能なりチウムイオン電池を作製し、可視光を用いた変調イメージング法により電極面内の充放電反応分布を可視化する。

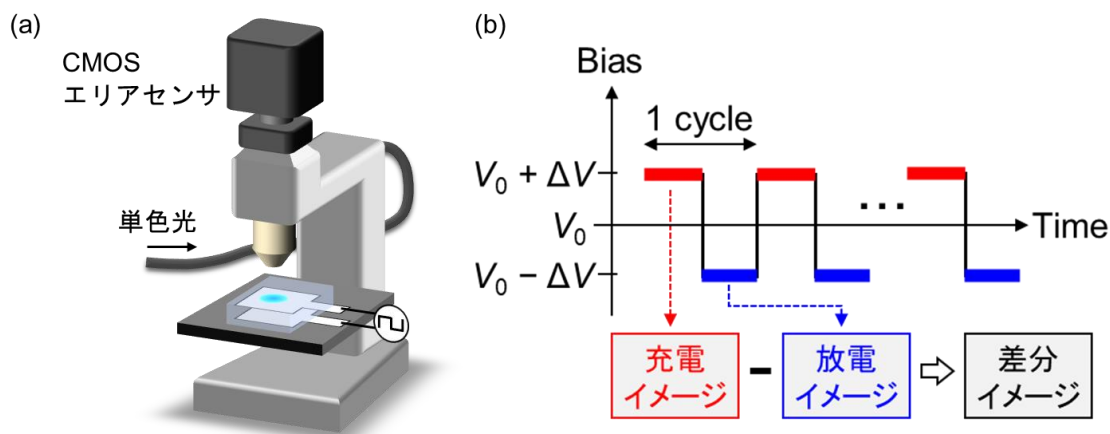


図 1. (a)測定装置および(b)交流電圧の模式図

### 3. 実験手法

#### 3.1 リチウムイオン電池の作製

LiCoO<sub>2</sub> は固相法により合成した。遊星型ボールミルを用いて Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (関東化学株式会社、純度：99.0%) と CoO (富士フィルム和光純薬株式会社) をモル比 1:2 で 400 rpm 12 時間混合した後、大気中 800 °C で 12 時間焼成した。RINT TTR-III (株式会社リガク, CuK $\alpha$  線源) を用いて、得られた粉末の X 線回折 (XRD) パターンを測定した。結晶構造は、結晶構造・電子・核密度可視化プログラム VESTA を用いて描画した[10]。マグネティックスターラーを用いて、LiCoO<sub>2</sub> 粉末と結着剤 polyvinylidene fluoride (株式会社クレハ) を重量比 95:5 で溶媒 N-methyl-2-pyrrolidone (関東化学株式会社、純度：>99.0%) に分散させた。得られたスラリーを SUS304 メッシュ (株式会社ニラコ、線径：0.10 mm、目開き：0.149 mm) に滴下し、大気中 80 °C で 1 時間乾燥させた後、真空中 120 °C で 12 時間乾燥させた。作製した正極の厚みはメッシュの線径と同程度 (0.10 mm) であった。負極に Li 金属、負極集電体に Ni 線、電解液に 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> ethylene carbonate:diethyl carbonate (キシダ株式会社、1:1 vol%、battery grade)、セパレータに真空中 140 °C で 12 時間乾燥させたガラス繊維フィルター (アドバンテック株式会社、GB-100R)、セル材にラミネートパック (株式会社生産日本社、ラミジップ®) を使用した。電気化学セルは Ar 雰囲気グローブボックス内で作製した。電極反応を電極面内で均一に進行させるため、正極と負極はセパレータを挟んで積層するように配置した。また大気混入を防ぐため、ヒートクリップとホットメルト接着剤を用いてラミネートパックの各部を封止した。電池動作を確認するため、ポテンショ/ガルバノスタット VMP3 (Bio-Logic Science Instruments Ltd.) を用いてサイクリックボルタンメトリー測定 (掃引速度：0.5 mV/s) およびクロノアンペロメトリー測定を行った。なおセルを作製してから 12 時間以上経過した後に測定を行ったため、電解液は電極層の内部へ十分に浸透しており、電極反応は均一に進行するものと想定される。

#### 3.2 変調イメージング法による測定

本研究では、交流電圧を印加しながら充電および放電過程における光学像を交互に撮影し、それらの差分画像を積算することにより光学特性の変化を空間分布として一括測定する。光源として LED (Thorlabs, Inc., M455L4) を用いて反射配置で測定を行い、光学像は CMOS エリアイメージセンサ (PCO AG, pco.edge 5.5) を用いて撮影した。これにより、基準電圧における反射率  $R$ 、充電過程と放電過程における反射率の差  $\Delta R$  としたとき、 $\Delta R/R$  の空間分布を測定した。観察対象である Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> ( $0 < x < 0.6$ ) は 3.9–4.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) の電位範囲で作動すること[11]を踏まえて、3.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) を基準電圧として 1 V<sub>pp</sub> ( $\pm 0.5$  V) の変調

電圧を印加した。電極反応は 1–1000 Hz 程度の周波数領域で生じることが知られているため、交流電圧の周波数は 10 Hz とした[12]。交流電圧と同期して充電過程 (4.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) と放電過程 (3.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) の光学像をそれぞれエリアイメージセンサにより撮影し、同時に差分画像処理を行った。変調イメージングに用いる光の波長は、LiCoO<sub>2</sub> の可視紫外吸収スペクトルにおいて吸収率の波長依存性が大きい 455 nm とした[13]。対物レンズの倍率は 50 倍を用い、空間分解能は約 300 nm である。初期状態で変調イメージを撮影した後、4.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) で 2 時間保持してから再度、変調イメージを撮影することで、反応分布の可視化を試みた。

#### 4. 結果と考察

得られた粉末の XRD で観測された Bragg 反射は、六方晶系で指数付けできた (図 2a)。格子定数は  $a = 2.81541(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.0490(3) \text{ \AA}$  であり、既報と良い一致が見られた[11]。

作製したセルを図 2b,c に示す。開回路状態で 24 時間、大気中に静置したところ、液漏れや気泡の混入、電極および電解液の変色は見られなかった。作製したセルを用いてサイクリ

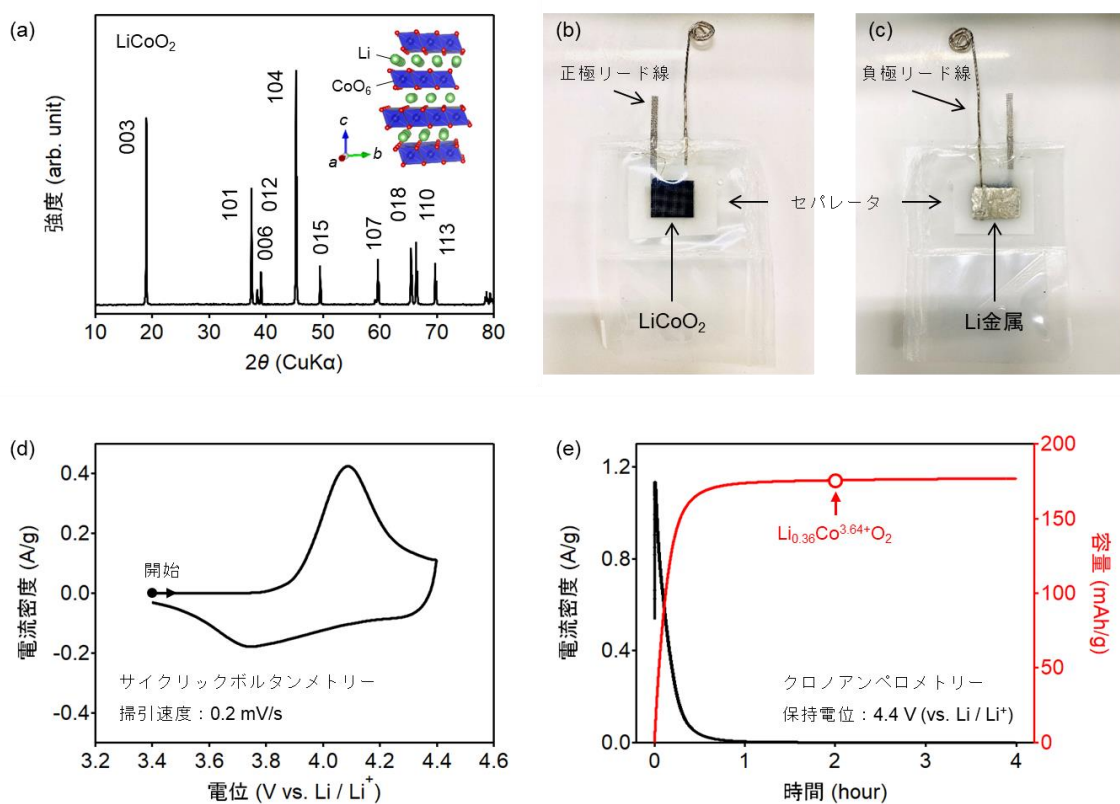


図 2. (a)合成した LiCoO<sub>2</sub> の粉末 X 線回折パターン、作製した電気化学セルの(b)正極側および(c)負極側の写真、(d)サイクリックボルタモグラム、(e)クロノアンペログラム。

ックボルタンメトリー測定を行った結果、既報と同様に 3.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)前後で酸化還元ピークが見られた (図 2d) [11]。セル電圧を 4.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)に保持してクロノアンペロメトリー測定を行ったところ、電圧を印加し始めてから約 1 時間後には電流は十分減衰した (図 2e)。また測定を開始してから 2 時間後までに流れた総電荷量は 175.6 mAh/g となり、コバルトの価数は+3.64 であると見積もられる。以上より、作製したセルは電池として機能することが確認された。

図 3a に測定系の写真を示す。充電前に観察した光学像において、LiCoO<sub>2</sub> の粒子であると考えられる直径 3 μm 程度の白い斑点が見られた (図 3b 左上)。この状態で変調イメージを撮影したところ、電極面内のいずれの領域においても信号強度に大きな差は観測されなかった (図 3b 右上)。またその信号強度  $\Delta R/R$  は 10<sup>-5</sup> 以下であり、変調電圧の印加により光学

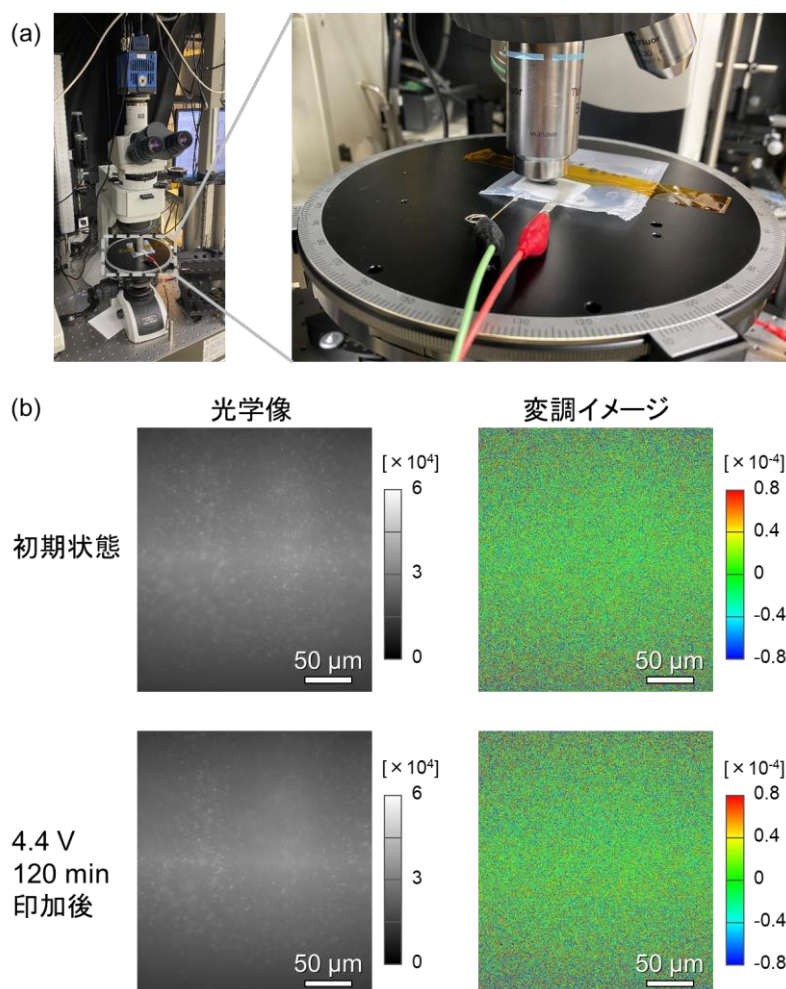


図 3. (a)測定系の配置図。観察台上にセルを配置し、テープで固定することで振動によるノイズを除去した。(b) Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 正極の表面状態。変調イメージについては、ノイズレベルを下げるため、メディアンフィルタ処理を施した。

像がほぼ変化していないことがわかった。充電のため 4.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)で 2 時間電圧を印加して同様の測定を行ったが、光学像および変調イメージいずれにおいても充電前と有意な差は見られなかった (図 3b 下段)。

以上の結果は、今回用いた測定条件 (交流電圧の周波数 10 Hz、光の波長 455 nm) では、予想に反して充放電による吸収/反射率の変化は非常に小さく、変調イメージングの検出下限を下回っていたことに由来すると考えられる。十分な強度で電極反応の信号を検出するためには、測定条件を変える必要がある。例えば周波数について、10 Hz 未満の低周波数で変調イメージングすることにより電極反応の時間を長くし、十分なシグナルを検出できると推察される。しかし周波数を小さくするほど測定時間が長くなるため、短時間で測定するという実用上の利点が損なわれる。また波長について、Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> は充電に伴い紫外領域の吸収強度が大きく変化することが報告されていることから、紫外線を用いることで電極反応の分布を可視化できると期待される。

## 5. 結論

可視光によるイメージング手法を用いてリチウムイオン電池における Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 電極の充放電反応の分布を可視化することを試みた。可視光を透過する光学観察に適したセルを製作し、電池として作動することが確認された。正極について変調イメージング測定を行った結果、変調電圧による光学特性の変化が小さく、電極反応の分布を可視化することはできなかった。電極材料の光学特性と測定に用いる周波数や波長の組み合わせを更に検討することで、変調イメージング法を用いた反応分布の可視化が実現されることが考えられる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員である工学系研究科 山田淳夫教授、同研究科 長谷川達生教授から多大なご支援・ご協力を賜りましたことを深く感謝いたします。副指導教官である同研究科 長谷川達生教授、同研究科 川崎雅司教授には本研究の提案をご快諾頂いたことを感謝いたします。また、貴重な機会を与えてくださった MERIT プログラムに深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] T. Gross *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 84, 073109 (2013).
- [2] T. Nishi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 160 A1785–A1788 (2013).
- [3] T. Gross & C. Hess, *J. Power Sources* 256, 220–225 (2014).

- [4] E. Flores *et al.*, *Front. Energy Res.* 6, 82 (2019).
- [5] Y. Gong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 139, 4274–4277 (2017).
- [6] Y. Xu *et al.*, *ACS Energy Lett.* 2, 1240–1245 (2017).
- [7] F. Zhang *et al.*, *Nat. Commun.* 11, 3050 (2020).
- [8] J. Tsutsumi *et al.*, *Org. Electron.* 25, 289–294 (2015).
- [9] Y. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Applied* 11, 014046 (2019).
- [10] K. Momma & F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* 44, 1272–1276 (2011).
- [11] K. Mizushima, *et al.*, *Mater. Res. Bull.* 15, 783–789 (1980).
- [12] W. Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 22226–22236 (2018).
- [13] F. Khatun *et al.*, *J. Sci. Res.* 6, 217–231 (2014).