

近年では車両電動化ニーズの高まりにより、車載用二次電池は、航続距離増大のための高容量化、充電時間短縮のための急速充電対応といった課題解決が望まれている。その中で、本稿では充放電中におけるリチウムイオンの動きに着目した。急速な充放電によってリチウムイオンは電極中に偏在することが知られている^{1), 2)}。これらは電池性能や安全性の観点で懸念となるため、電極中のリチウムイオン分布を知ることは電極設計を検討する上で重要な指針となる。そこで当社では、特徴的な分析設備・サンプリング方法を組み合わせることにより、リチウムイオン分布を評価することを可能とした^{3), 4)}。本稿ではこの評価方法を紹介する。



技術本部
材料ソリューション事業部
応用物理技術部
つねいし ひでまさ
常石 英雅

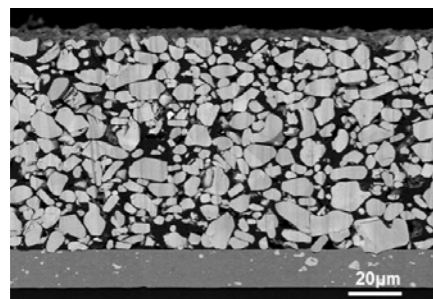
G-1 GD-OESによる電極深さ方向 Li濃度分布の可視化

リチウムイオン電池の電極は金属箔の集電体の上に厚さ50~100 μm 程度の合材層を塗工して作製される。また合材層は粒径数 μm ~数十 μm 程度の活物質、および粒径数十nm程度の導電助剤をバインダーと混ぜ合わせて作製される(第1図)。

このような電極に対し、その内部の分散状態を観察する際は断面SEMが活用され、活物質表面のごく薄いSEI(Solid Electrolyte Interphase)被膜を評価する際はXPSが活用されるなど、目的に合わせてさまざまな評価手法が使い分けられている。一方で、電極内のリチウムイオンの偏在を可視化する簡便な方法は確立されておらず、放射光施設をもちいた実験などでしか実現されていない。

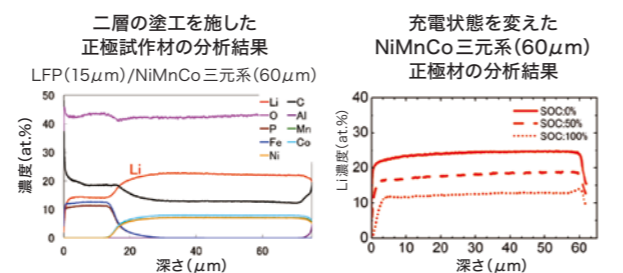
グロー放電発光分析法(GD-OES; Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy)は、試料表面-筒状対極間でプラズマを発生させ、試料表面をプラズマに照射し、スパッタされた成分を同プラズマ内で発光分析するというユニークな分析手法である。 ϕ 4mmという比較的広いエリアをスパッタすることができ、100 μm 超という深くまで掘り進めることができる。元素分析については発光分析を採用しているために、電子分光等で感度確保が困難な

第1図 電極合材の断面SEM像

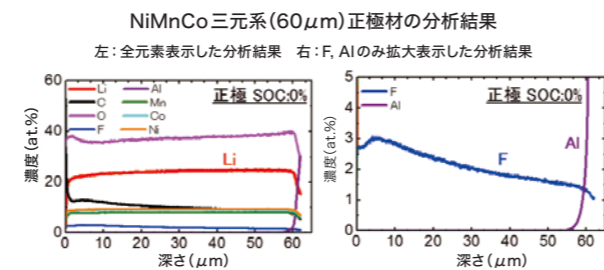


軽元素(Li)を高感度に検出・定量評価できるという特徴をもつ。すなわち、Liの電極厚さ方向濃度分布を取得するうえで、最適な仕様を持つ設備であるといえる。測定例を第2図に示すが、深さ方向のLi濃度の変化や、充放電に伴ったLi量の変化が観察されている。また、バインダーのような活物質の粒の間に微量で不均一に含まれる成分も、面方向に広く平均化された結果、深さ方向の偏在を精度良く検出することができる。

第2図 GD-OESによるリチウムイオン電池電極の測定例



・Liの深さ方向濃度変化を捉えることが可能
(想定値 LFP: 14at.%, 三元系: 25at.%)
・充電状態に対応した濃度プロファイルの変化を捉えることが可能



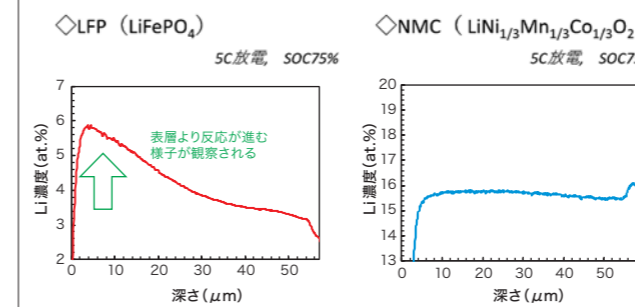
・Fが表面側で高くなっており、Fを含むバインダーの深さ方向分布に偏りがあることが分かる。

G-2 急速充放電時のリチウムイオン分布

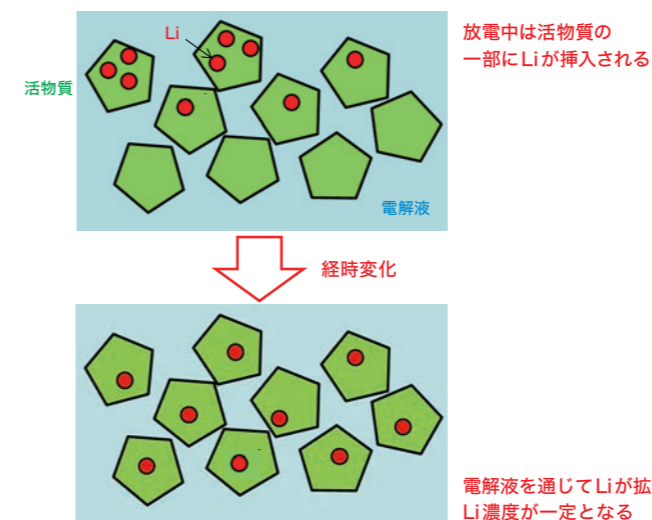
前述の通り、リチウムイオン電池を急速充放電させた際、リチウムイオンが挿入・脱離しやすい部分から優先的に反応することにより、反応ムラが生じることが知られている。特に電極厚さ方向では、対極と近い電極表面がより反応しやすく、リチウムイオンの偏在が生じていると予想される。そこで急速放電させた正極材について、GD-OESをもちいて電極厚さ方向のLi濃度分布を調査した。

活物質はリン酸鉄リチウム(LFP; LiFePO_4)、三元系(NMC; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)の2種類をもちい、5Cの放電レートにてSOC100%~SOC75%まで放電を行った正極シートのGD-OES測定結果を第3図に示す。LFPをもちいた電極では表層側でLi濃度が高い様子が確認されたが、NMCをもちいた電極では深さ方向にLi濃度はほぼ一定であった。この結果は、LFPは反応ムラが生じやすく、NMCでは生じにくいと解釈できるが、当社では充放電直後からGD-OES測定に至るまでの時間でリチウムイオンが移動してしまった可能性に着目した。すなわち、NMCをもちいた電極では、充放電停止直後にリチウムイオンの偏在が生じていても、それぞれの活物質の持つリチウムイオン数の大小による電位差が大きいため、これを駆動力としてリチウムイオンの数が均一化するのではないかと考えた(第4図)。一方のLFPでは電位差が小さく、上記のような駆動力が小さいため、偏在化した様子が均一化せず

第3図 急速放電時の電極厚さ方向 Li濃度分布



第4図 NMCの経時緩和とメカニズム



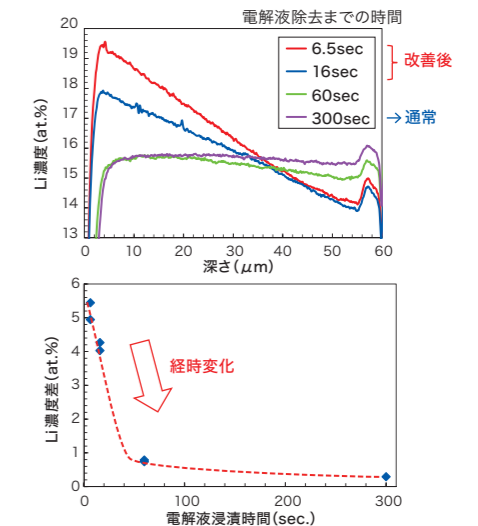
放電中は活物質の一部にLiが挿入される

電解液を通じてLiが拡散し、Li濃度が一定となる

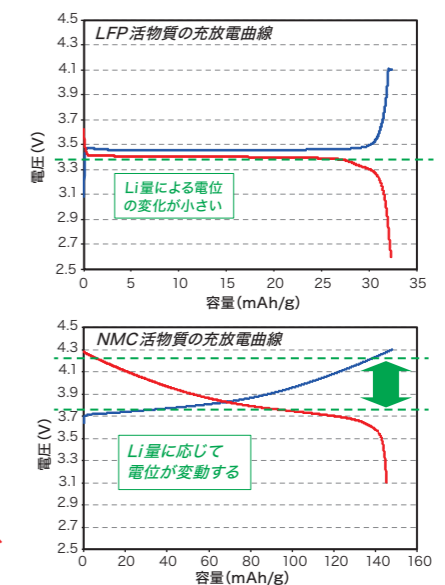
そのまま観察されたものと考えられる。

上記の仮説を検証するため、充放電直後に電解液をごく短時間で除去する工程を提案した。リチウムイオンが活物質-活物質間を移動するためにはイオン経路となる電解液が必須であるため、電解液を短時間で除去することによりリチウムイオン数の均一化が抑制されると考えた。NMCをもちいた電極にて、充放電停止直後から電解液除去するまでの時間を6.5秒、16秒、60秒、300秒と掃引し、各条件の電極をGD-OESにて測定した結果を第5図に示す。電解液除去までの時間が短時間であるほど大きく表層側にリチウムイオンが偏在している様子が観察された。この結果より仮説が正しいことが立証され、また電解液除去までの時間が短ければ短いほど充放電中のリチウムイオンの様子が可視化できるといことが分かった。

第5図 Li濃度分布の電解液除去時間依存性



上: GD-OESによって測定した電極厚さ方向のLi濃度プロファイル
下: 表層部と深層部のLi濃度差の電解液浸漬時間による変化



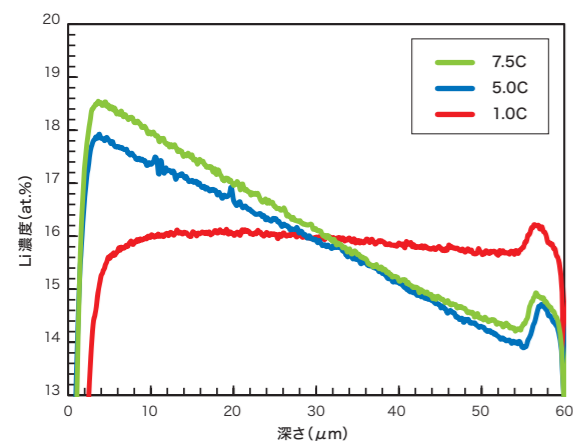
G-3 電極設計パラメータによる反応分布の変化

本項からは、上述の通り考案・検証を経た本手法を適用し、さまざまな電極で実験を行った事例を紹介する。

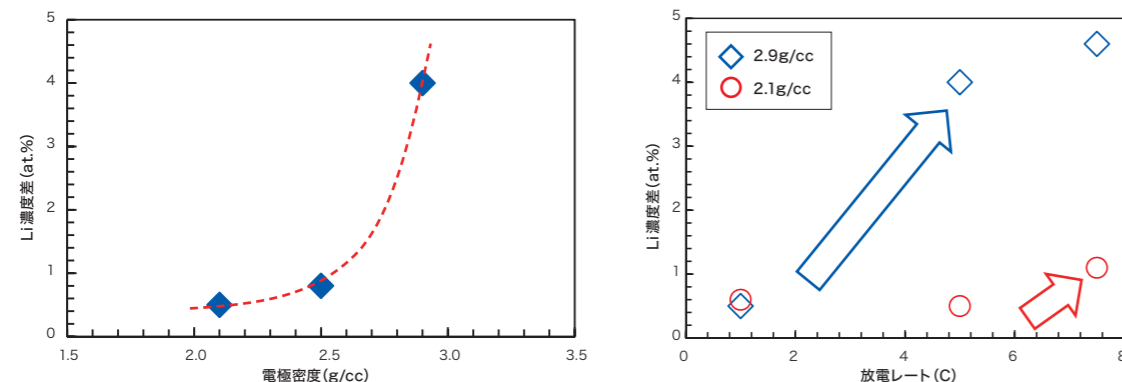
3.1 充放電レートを変えた際の反応分布

正極材にNMCをもちい、放電レートを変え、SOC100%~SOC75%まで放電した電極での実験結果を第6図に示す。1Cのような低レートでは偏在が生じない電極であっても、5Cや7.5Cといった高レートであればリチウムイオンの偏在が生じている。これらの結果は高レートであるほど反応分布が生じやすいという従来知見と矛盾しない。ガソリン車にかかる給油時間を仮に3分とすれば、同じ時間で充電するためには20Cという高い充放電レートが必要とされる。充放電レートに応じた電極中の反応の様子を調査することは、急速充放電時に効率的に活物質を活用するために有効な情報であると考えられる。

第6図 Li濃度分布の放電レート依存性



第7図 Li濃度分布の電極密度依存性



3.2 電極密度を変えた際の反応分布

電極密度を2.1g/cc, 2.5g/cc, 2.9g/ccと変え、5Cの放電レートにて、SOC100%~SOC75%まで放電した電極での実験結果を第7図左に示す。縦軸には、表層近傍の極大値と深部の極小値の差を算出したものを濃度差としてプロットしている。電極密度2.1g/ccから2.5g/ccでは、その濃度差は若干おおくなる程度であったが、2.9g/ccでは急激に増大する傾向が得られた。

また、第7図右に2.1g/ccと2.9g/ccの充放電レート依存性を示す。低レートでは同程度の変化しかないが、5Cでかなり大きな差が生じている。しかし、その先の7.5Cでは2.9g/ccの電極であっても濃度差はそれほど大きく増大していない。7.5Cでは2.1g/ccの電極も濃度差が微増する傾向が見られており、低密度電極であってもレートが高くなれば濃度差が大きくなること分かる。

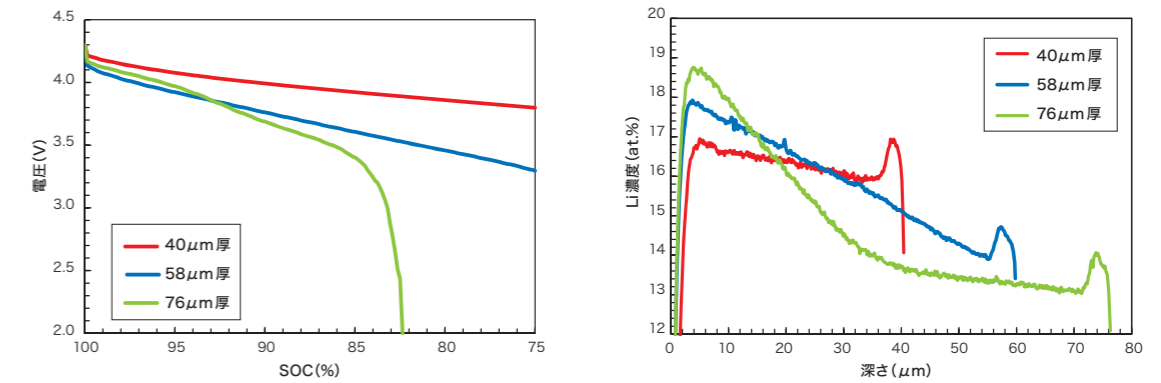
これらの要因は、高密度であるほど電極内の電解液の体積分率が減り、電解液-活物質界面の面積が減少するために深部にリチウムイオンが挿入される頻度が減ったものと考えられる。また、同様の要因により、電極内部で生じる活物質間の電位差を駆動力としたリチウムイオンの拡散(均一化)の速度も低下しているものと考えられる。

単位体積あたりの容量を増やすために電極の高密度化が有効であるが、密度が高過ぎると高レートでの活用が難しくなるため、用途を踏まえバランスの取れた電極設計が重要であるといえる。

3.3 電極膜厚を変えた際の反応分布

電極膜厚を40μm, 58μm, 76μmと掃引した実験結果を第8図に示す。特に厚膜化した76μm厚の電極では、SOC100%~75%の放電ができず、82%までしか放電できなかつた。厚膜であるほどLi濃度プロファイルの傾きが大きく、強く偏在している様子が観察される。

第8図 Li濃度分布の電極厚さ依存性



左：充放電カーブ、右：電極厚さ方向Li濃度プロファイル

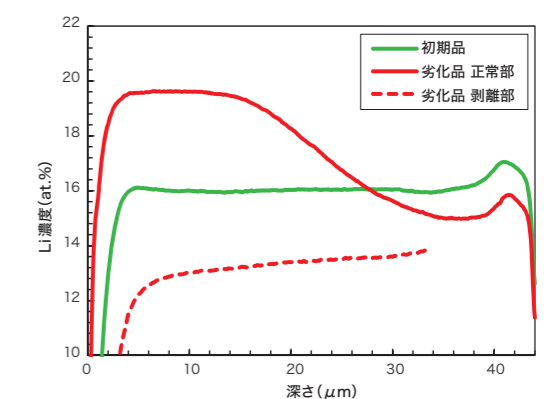
これらの結果は、厚膜であるほど高容量であるため、同一充放電レートでの電流量が増え、単位面積当たり流れ込むリチウムイオンが多くなったことが要因であると考えられ、すなわち3-1項にて示したレートに依存する変化に近い現象が生じたものと推察される。また、特に76μm厚の電極では、表層のリチウムイオン量が過剰に多くなりリチウムイオンが挿入困難なことで内部抵抗増大が生じ、大きな電圧降下によって下限電圧に到達したのと考えられる。

厚膜化することにより集電体やセパレータの量を変えず容量増ができるため、高容量化に有効といえる。厚膜・高密度化は高容量化に有効であるが、一方で急速充電対応には不向きであり、このようなトレードオフのなかで最適な電極設計が望まれている。

3.4 電極面内で生じる反応分布

GD-OESの測定範囲はφ4mmであるため、広い電極面を数箇所測定することによって、面内の反応分布も評価できる。第9図に、60°C 200cycleの劣化試験後の、電極面積の半分ほどが集電箔より剥離してしまった電極について、これまでと同様に5Cの放電レートにて、SOC100%~SOC75%まで放電した結果を示す。劣化前の電極(初期品)ではリチウムイオンは電極厚さ方向に均一であるが、劣化品の剥離部ではリチウムイオン濃度が低く、一

第9図 剥離状況による電極厚さ方向Li濃度分布の変化



方で劣化品正常部では、リチウムイオン濃度が高く、かつ表層への偏在も生じている様子が観察された。

これは、剥離によって導電パスが不十分となり剥離部では充放電反応は起こらず、正常部に集中したためと考えられる。このようにφ4mmのGD-OES分析点を多点評価することにより、面内方向の反応分布も解釈可能となる。

本稿ではLi濃度が定量可能な分析設備としてGD-OESを活用し、電解液を短時間で除去する方法と組み合わせ、Li濃度より充放電中のリチウムイオンの動きを調査する方法を紹介した。反応分布はこれまでも大型設備や専用設備のその場観察によって評価されてきたが、電解液を短時間で除去し電極内部の経時変化を抑制したことにより、一般的な分析方法の大半が適用可能となる。例えば、SPMによる2次元電位マッピング⁵⁾による特異な活物質の発見し、その特異部についてTEM観察によってさらに詳細な解析を進めるなど、これまでの劣化解析とほぼ同様の解析ノウハウが適用可能となる。今後も評価する現象に合わせ最適なサンプリング方法・分析方法を提案・考案し、分析ニーズに的確に応えられる技術を提供していきたい。

参考文献 *1) J. Liu et al.: J. Phys. Chem. Lett., Vol. 1(2010), No. 14, p. 2120.
 *2) K. Mima et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B, Vol. 290(2012), p. 79.
 *3) 常石英雅ほか：第56回電池討論会講演要旨集(2015), 3M09, p. 54
 *4) 常石英雅ほか：第57回電池討論会講演要旨集(2016), 3C04, p. 203
 *5) 常石英雅：こべるにくす, Vol. 28(2020), No. 50, p. 13