

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17924

研究課題名(和文) 電極反応の空間分布解析と二次電池電極設計への応用

研究課題名(英文) Spatially resolved analysis of electrode reactions and application to battery design

研究代表者

片山 真祥 (Katayama, Misaki)

立命館大学・生命科学部・任期制講師

研究者番号：90469198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の正極での反応は、空間的に不均一に進行する可能性があることが明らかになっている。この研究では、正極の不均一反応を空間分解XAFS法を用いて解析し、正極活物質により反応の空間分布がどのように変わるのか、不均一である場合はその起源は何か、どのような条件であればその不均一を解消できるかを解析した。結果、活物質材料により不均一反応の起源が異なるケースが存在することを明らかにした。また、電子電導性が起源となる不均一反応分布は、電極合剤中の導電助剤の割合および集電体と電極合剤層の界面の導電性を制御することで解消できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Inhomogeneous reaction in electrodes of secondary batteries causes serious problems. In this study, origins and mechanisms of the inhomogeneous reactions were investigated by using a XAFS imaging technique. Chemical state maps obtained for various positive electrodes of lithium ion batteries showed the origins of the inhomogeneous reaction depends on an active material of the cathode. It was revealed that the inhomogeneous reaction due to the electron conductivity can be avoided by controlling the ratio of a conductive material in the electrode and the conductivity between the current collector and the electrode materials.

研究分野：放射光XAFS、電気化学、無機化学

キーワード：イメージングXAFS リチウムイオン電池 反応分布 均一化

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の合剤正極では、充放電反応が空間的に不均一に進行する場合があることが報告されている。正極における不均一な充放電反応は、局所的な劣化や安全性の低下につながるため、不均一反応の原因とその機構を理解することは重要である。二次電池の電気化学的な評価では、電極反応が均一かどうかは判断することが困難であり、電極自体の状態分析が必須である。電極中の活物質を空間分解しつつ状態分析するためには、走査型の分析方法が利用可能であるが、電池の充放電過程を比較的大面積にわたって追跡する手法としては、これまでに適当な手法が存在しなかった。一方、本研究代表者らのグループでは、X線吸収微細構造法に二次元検出器を導入したイメージング XAFS法を開発した。この手法は電極全面の化学状態分布が数分から1時間程度で測定でき、系統的に分布解析を行うことが可能となった。

## 2. 研究の目的

リチウムイオン電池の正極反応が不均一となる要因を種々の活物質について明らかにするとともに、活物質ごとに異なる可能性のある不均一反応の起源についての知見を得る。不均一反応の正極反応が充放電の進行とともにどのような挙動をとるのかを詳細に解析することで、反応分布の進行メカニズムについても明らかにする。また、観測された電極反応の不均一性を解消するための電極作製方法を検討し、反応が均一となる電池作製指針の構築を目指す。

## 3. 研究の方法

リチウムイオン電池の正極反応を、電池を解体せずに空間分解解析可能な、X線吸収微細構造(XAFS)イメージング法を用いる。異なる活物質、異なる条件で作製した正極について解析し、遷移金属化学種のXAFSスペクトルから充放電過程での反応の進行度合いを電極中の位置ごとに解析する。得られた充放電の進行状態の分布から、電池反応の進行を空間的に解析する。リチウムイオン電池の正極活物質として、リン酸鉄リチウム、マンガ酸リチウム、ニッケル酸リチウムを対象とし、それぞれの電極について充放電途中での反応分布を解析する。不均一反応が観測された正極系については、充電過程の反応分布と放電過程でのパターンからその起源とメカニズムを明らかにする。均一反応が観測された正極については、より高速な分布解析が可能な鉛直方向波長分散型XAFS法の適用を行い、充放電速度と反応の不均一性との関連を調査する。

不均一反応の解消については、いずれの活物質系においても寄与があると考えられる

電子伝導性に焦点を絞り、合剤電極中の導電助剤の割合を変化させることによる反応分布の特徴を追跡する。また、集電体と合剤電極間の導電性を向上させる手法を開発し、それを適用した電池の分布解析を行う。

## 4. 研究成果

オリビン型構造を持つリン酸鉄リチウム、層状構造を持つニッケル酸リチウム、およびスピネル構造を持つマンガ酸リチウムを正極活物質とするリチウムイオン二次電池正極を作製し、充放電過程における電極面内の反応分布をイメージング XAFS法により解析した。電極反応の空間分解解析より、リン酸鉄リチウム正極では電極内の電子伝導性が原因で不均一反応が、ニッケル酸リチウム正極では電解液の反応により生成した被膜が原因で不均一反応分布を生じることが明らかになった。後者のニッケル酸リチウム正極では、生成した被膜が電解液中のリチウムイオンの移動を阻害することが直接的な原因であると考えられる。一方、マンガ酸リチウム正極では、低レートの充放電で均一反応が観測された。高速充放電過程での反応分布を時間・空間分解DXAFS法で追跡したところ、位置により異なる速度での反応の進行が観測された。すなわち、電極反応の空間分布は活物質の特性に大きく依存すること、反応分布の発生は充放電のレートにも影響を受けることが明らかになった。

電子伝導性が原因である顕著な反応分布を発現するリン酸鉄リチウム正極について、異なる導電助剤の割合で作製した正極についての充放電過程での反応分布を解析した結果、導電助剤を多く含む電極では、導電助剤の割合が少ない電極に比べて、反応起点からの周囲への広がりが大きくなることが明らかになった。これは、反応の不均一性を左右する導電経路が、導電助剤の減少により面内方向で寸断されていることを示す重要な知見である。導電助剤の量を十分に増やすと不均一性が無くなるが、合剤電極中の活物質量はエネルギー密度の観点から必要以上に減らすべきではない。すなわち、導電助剤の最低必要量を決定する必要があるが、今回の分布解析の結果から、導電助剤の不足が反応分布として検出できること、その傾向から三次元的に構築された伝導経路モデルを得ることができた。さらに、合剤層と集電箔との界面に導電層を導入した電極の解析から、導電層の導入により電極面内方向の反応は均一化すること、導入した導電層の抵抗が小さいほど均一化の効果が大きいことを明らかにした。本研究の成果は、より安全で寿命の長いエネルギーデバイス開発に不可欠な知見であると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

(1) 片山真祥, "蓄電池電極反応の空間分布～リチウムイオン電池の不均一正極反応～", 化学と工業, 2017, Vol. 70, pp. 244-245, 査読なし.

(2) Yuki Orikasa, Yuma Gogyo, Hisao Yamashige, Misaki Katayama, Kezheng Chen, Takuya Mori, Kentaro Yamamoto, Titus Masese, Yasuhiro Inada, Toshiaki Otha, Zyun Siroma, Shiro Kato, Hajime Kinoshita, Hajime Arai, Zempachi Ogumi, and Yoshiharu Uchimoto, "Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-sectional Reaction Distribution", Sci. Rep., 2016, Vol. 6, pp. 26382/1-6, 査読あり.

DOI : 10.1038/srep26382

(3) Taro Uenoyama, Ryota Miyahara, Misaki Katayama, and Yasuhiro Inada, "Inhomogeneous distribution of chemical species in lithium nickel oxide cathode of lithium ion battery", J. Phys. Conf. Ser., 2016, Vol. 712, pp. 012143/1-4, 査読あり.

DOI : 10.1088/1742-6596/712/1/012143

(4) Misaki Katayama, Yasuhiro Inada, "X-Ray Absorption Fine Structure Imaging of Lithium Ion Secondary Battery", J. Vac. Soc. Jpn., 2015, Vol. 58, pp. 375-378, 査読あり.

DOI : 10.3131/jvsj2.58.375

(5) Misaki Katayama, Ryota Miyahara, Toshiaki Watanabe, Hirona Yamagishi, Shohei Yamashita, Terue Kizaki, Toshimi Sugawara, Yasuhiro Inada, "Development of Dispersive XAFS System for Analysis of Time-Resolved Spatial Distribution of Electrode Reaction", J. Synchrotron Radiat., 2015, Vol. 22, pp. 1227-1232, 査読あり.

DOI : 10.1107/S1600577515012990

〔学会発表〕(計 16 件)

(1) 亀山高志, 片山真祥, 稲田康宏, "導電助剤が電極反応に及ぼす効果の XAFS イメージング解析", 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2018 年.

(2) Yasuhiro Inada and Misaki Katayama, "XAFS Imaging Approach to Spatial Inhomogeneity of Electrode Reaction in Lithium-Ion Battery Cathode", The 5th

German-Japan Joint Workshop on Advanced Secondary Battery Technologies, 2017 年.

(3) 片山真祥, 佐野智哉, 小林由幸, 堀内雄史, 柴野佑紀, 稲田康宏, "リン酸鉄リチウム正極反応分布の均一化", 第 58 回 電池討論会, 2017 年.

(4) 片山真祥, 稲田康宏, "時間分解・空間分解 XAFS 法を用いた反応解析", 機能性材料ナノスケール原子相関研究会, 2017 年.

(5) 山岸弘奈, 片山真祥, 稲田康宏, "時空間分解 XAFS によるリチウムイオン電池正極面内反応のモデル化", 第 20 回 XAFS 討論会, 2017 年.

(6) 佐野智哉, 片山真祥, 小林由幸, 堀内雄史, 柴野佑紀, 稲田康宏, "リン酸鉄リチウム正極の反応分布に及ぼすグラファイト負極の影響", 電気化学会第 84 回大会, 2017 年.

(7) 山岸弘奈, 宮原良太, 片山真祥, 稲田康宏, "マンガン酸リチウム正極面内の不均一反応の動的解析", 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2017 年.

(8) 片山真祥, 亀山高志, 佐野智哉, 安田翔伍, 塚越海渡, 山岸弘奈, 稲田康宏, "電極反応解析のための波長分散型 XAFS 測定法の開発", 第 30 回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2017 年.

(9) 安田翔伍, 片山真祥, 稲田康宏, "リチウムイオン電池正極反応分布の温度依存性", 第 52 回 X 線分析討論会, 2016 年.

(10) 片山真祥, 山岸弘奈, 宮原良太, 稲田康宏, "リチウムイオン電池合剤電極の面内反応伝播挙動", 第 19 回 XAFS 討論会, 2016 年.

(11) Hirona Yamagishi, Ryota Miyahara, Misaki Katayama, Yasuhiro Inada, "Distribution Analysis of Electrode Reaction of Lithium Manganese Oxide By Means of Time-Resolved XAFS Technique", PRiME 2016/230th ECS Meeting, 2016 年.

(12) Y. Orikasa, H. Yamashige, H. Tanida, M. Katayama, K. Kitada, K. Z. Chen, Y. Inada, T. Ohta, Z. Siroma, S. Kato, H. Kinoshita, H. Arai, Z. Ogumi, and Y. Uchimoto, "Determining Factors for Charge-Discharge Performances of Composite Electrode in Lithium-Ion Battery", PRiME 2016/230th ECS Meeting, 2016 年.

(13) 宮原良太, 山岸弘奈, 片山真祥, 稲田康宏, "リチウムイオン電池の  $\text{LiFePO}_4$  正極と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極に関する VDXAFS 法を用いた動的解析", 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2016 年.

(14) 山岸弘奈, 宮原良太, 片山真祥, 稲田康宏, "リチウムイオン二次電池マンガン酸リチウム正極面内における不均一電極反応の動的解析", 第 29 回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2016 年.

(15) Misaki Katayama, Ryota Miyahara, Hirona Yamagishi, Shohei Yamashita, Yasuhiro Inada, "Time-resolved spatial distribution analysis of electrode reaction by means of vertically dispersive XAFS technique", PacifiChem2015, 2015 年.

(16) Misaki Katayama, Taro Uenoyama, Ryota Miyahara, Yasuhiro Inada, "Reaction distribution in  $\text{LiNiO}_2$  positive electrode of lithium ion battery", 16th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, 2015 年.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

片山 真祥 (KATAYAMA, Misaki)

立命館大学・生命科学部・任期制講師

研究者番号: 90469198