

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14444

研究課題名(和文) レーザ誘起プラズマ分光法を用いたリチウムイオン電池材料の定量分析法の確立と応用

研究課題名(英文) Establishment and application of quantitative analytical method for lithium distribution of lithium-ion battery electrodes using laser-induced breakdown spectroscopy

研究代表者

今宿 晋 (Imashuku, Susumu)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40606620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、レーザー誘起プラズマ発光分析法を用いて、LiCoO₂を正極活物質に、グラファイトを負極に用いたリチウムイオン電池の両電極のリチウムの分布を得る方法を確立した。減圧(1000 Pa)のアルゴン雰囲気中で測定をすることで、大気中で測定したときと比較して、自己吸収の影響が小さくなり、リチウムの定量性が向上した。減圧アルゴン雰囲気中で測定することで、充放電試験後の正極および負極のリチウム分布を定量あるいは半定量的に表示することができた。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we established a method to obtain the lithium distribution of lithium-ion battery cathode (LiCoO₂ as an active material) and anode (graphite) using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) measurements. Linearity of the calibration curve of lithium was improved by performing LIBS measurement in a reduced argon atmosphere of 1000 Pa. We could quantitatively or semi-quantitatively display lithium distribution of the cathode and anode after charge-discharge tests by measuring them in the reduced argon atmosphere.

研究分野：材料分析化学

キーワード：レーザー誘起プラズマ分光法 リチウムイオン電池 反応分布 リチウム分析

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の性能を向上させる研究が世界中で盛んに行われており、性能向上には電極と電解質との界面における反応機構の解明が不可欠である。反応機構の解明には、充放電を行いながら電極/電解質界面のリチウムの元素分布および化学状態分布を測定することが最も有効である。X線吸収分光(XAS)測定やラマン分光法などのリチウムを間接的に測定する方法は存在するが、リチウムを直接測定する分析法は確立されていない。

我々のグループは、レーザー誘起プラズマ分光法(LIBS)を用いたオンサイト元素分析手法の開発を行っており、鉄鋼材料中の 10 μm 程度の粒径を持つ非金属介在物(アルミナやシリカなど)をマッピングする手法を確立しつつある。LIBS 法では、アルカリ金属やアルカリ土類金属の測定は可能であり、これらの元素の感度は非常に高い。そこで、我々は LIBS 法による元素分析法を応用すれば、リチウムイオン電池の電解質/電極界面におけるリチウムの元素分布を微小領域にわたって測定できると考えた。

2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本研究では、LIBS 法を用いて、充放電試験後のリチウムイオン電池の正極および負極のリチウムの元素分布を 3 次元的に表示する手法を確立する。

3. 研究の方法

(1) LIBS 測定装置

図 1 に本研究で用いた LIBS の装置の写真および模式図を示す。レーザーは Nd:YAG レーザー (LOTIS TII, LS-2137, 波長 532 nm, パルス幅 16~18 ns) を用いた。レーザーを焦点距離 15 cm の片凸レンズによって集光し焦点距離に設置された測定試料に照射した。レーザーの射出エネルギーは 20 mJ/pulse とした。測定は、1 回の測定で 1 回のレーザーパルス照射を行うシングルパルスモードで行った。試料はチャンバー内のステージに設置し、真空チャンバーの上部にある石英ガラス製の窓を通して試料にレーザー光を照射した。真空チャンバーにはロータリーポンプおよびガスポンプを接続し、バルブを用いて圧力を調整できるようになっている。また、自動ステージと接続し、試料を XY 方向に移動できる。

プラズマからの発光は、側部にある石英ガラス製の窓および焦点距離 10 cm の片凸レンズで集光し、光ファイバーを通してエッセル型分光器 (ANDOR, ME5000) と ICCD (ANDOR, iStar DH734 GenII) を組み合わせた分光システムへと伝送し計測した。また、測定にはツェルニターナー型分光器 (SOL instruments Ltd, MS7504i) と ICCD 検出器 (ANDOR, iStar DH334T-18F-03) を組み合わせた分光システムも用いた。

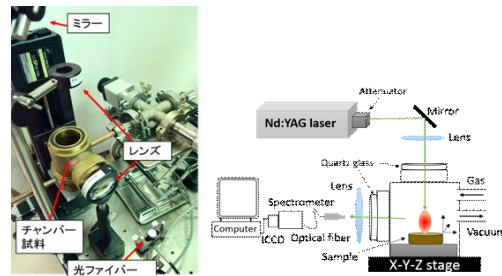


図 1 LIBS 装置の写真と模式図

(2) 測定試料の作製

本研究では、正極の活物質に LiCoO_2 を負極には金属リチウムあるいはグラファイトを用いたリチウムイオン電池を作製し、充放電試験を行った後の正極および負極の LIBS 測定を行った。

LiCoO_2 (ALDRICH, 純度 99.8%), アセチレンブラック(導電材)およびテフロン(バインダー)を重量比 70: 25: 5 で乳鉢を用いて 30 分間混合して正極を作製した。作製した正極材は厚さ 100 μm 程度のシート状に成形した後、直径 10 mm の円形に加工した。負極材料には金属リチウム(本城金属株式会社, 厚さ 1 mm, 直径 15 mm)あるいは直径 15 mm に成形したグラファイトシート(株式会社ニラコ, 厚さ 300 μm)を用いた。電解液はエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を体積比 1:1 で混合した溶液 (EC:DMC(1:1 v/v%)) に電解質である LiPF_6 を 1 mol/L で溶解させた試薬(キシダ化学株式会社)を用いた。正極シート、負極材料、電解液、セパレータ(ポリエチレンフィルム)を図 2 に示すように組立てた。電解液はマイクロピペットを用いて 300 μL 注入した。電池の組み立ては酸素 10 ppm、露点 70 以下に制御されたグローブボックス内で行った。

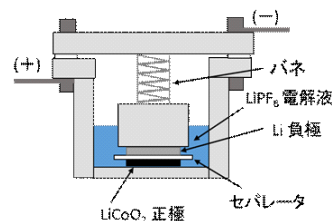


図 2 本研究で用いたリチウムイオン電池の模式図

作製したリチウムイオン電池は充放電装置(北斗電工株式会社, HJ1001SD8)を用いた。充放電試験は、定電流(140 mA/g あるいは 14 mA/g)で、電位: 3.0~4.2 V (vs. Li^+/Li)の間で行った。4.2 V は LiCoO_2 の理論容量の 50% の充電に、3.0 V は放電状態(充電率 0%)に相当する。

正極のリチウムを定量分析する際、標準試料として、 LiCO_3 (ナカライテスク株式会社, 純度 99.0%)と Co_3O_4 (高純度化学研究所, 純

度 99.9 %) の粉末を 900 °C で 20 h 焼成した圧粉体を用いた。原料の混合比を変化させることで、任意の Li/Co 比となる標準試料を作製した。作製した標準試料の Li/Co 比は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)によって求めた。

(3) X線吸収分光(XAS)測定

充放電試験後の正極については、LIBS マッピングの結果との比較を行うため、XAS 測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構の実験ステーション PF(BL-7C)の放射光を用いて行った。Si(111)のモノクロメータを用いて X 線を単色化し、エネルギーは 7674.5 eV から 7779.5 eV までの間を 0.35 eV ステップで変化させ測定を行った。エネルギーの走査速度は 1 step s⁻¹とした。XAS 測定は充放電によるコバルトの価数変化に起因する吸収端エネルギーの変化を測定した。測定試料はポリエチレンのフィルムで覆い、メンディングテープで試料が動かないように固定し、X 線照射方向に対して鉛直方向に動く自動ステージに取り付けた。500 × 500 μm に絞った X 線を試料に透過させ、試料ステージを移動させながら測定を行った。測定間隔は 500 μm とし、正極試料の 1/4 の領域とした。コバルトの吸収端のエネルギーシフトから、相対的に充電反応の進行度を評価した。標準試料は、充放電を行っていない正極(充電率 0% (Co(III)100%に対応))と、14 mA/g で 4.2 V vs. Li⁺/Li⁻ まで充電を行った正極(充電率 50% (Co(III)100%に対応))を用いた。標準試料の XAS スペクトルを図 3 に示す。XAS スペクトルのピークトップ位置から正極中の Co(III)の割合を求めた。

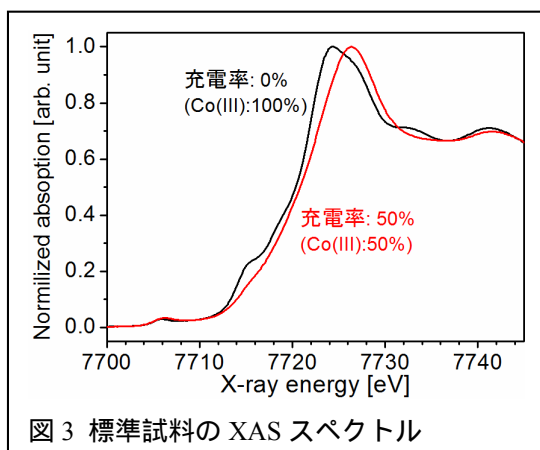


図 3 標準試料の XAS スペクトル

4. 研究成果

(1) 正極のリチウム分布測定

正極の活物質 LiCoO₂ は充放電を行うことで、 $\text{LiCoO}_2 = \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ の反応が起こり、Li/Co 比 x が 0 から 1 の範囲で変化する。そこで、電極中のリチウムの定量分析を行うために、Li/Co 比 x を変化させた標準試料の測定を行い、検量線の作成を行った。図 4 に $x=0.8$ の標準試料を大気および 1000 Pa のアルゴン雰囲気中で測定した際の発光スペクトル

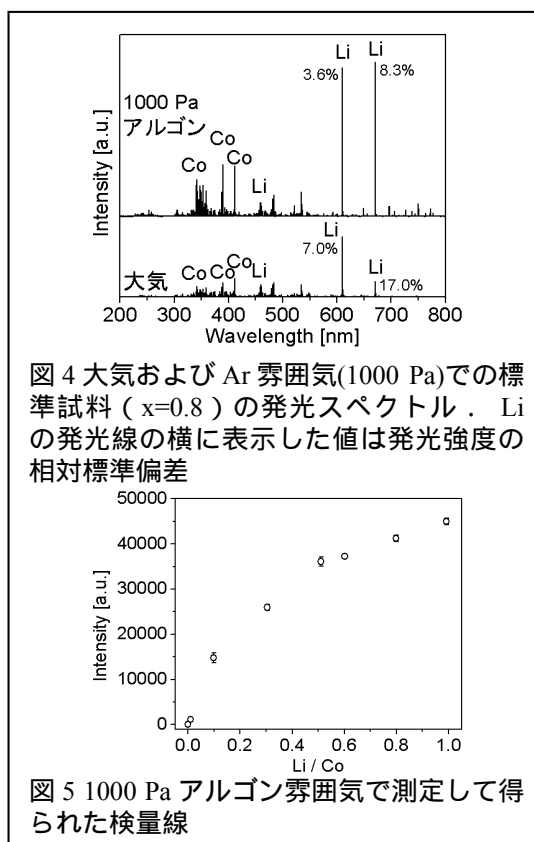


図 4 大気および Ar 雰囲気(1000 Pa)での標準試料 ($x=0.8$) の発光スペクトル。Li の発光線の横に表示した値は発光強度の相対標準偏差

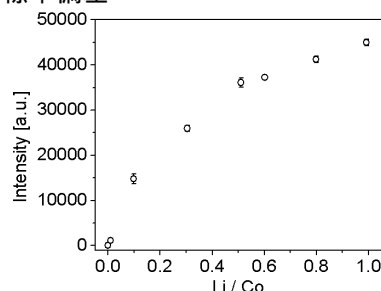


図 5 1000 Pa アルゴン雰囲気中で測定して得られた検量線

を示す。どちらの雰囲気でも、610.4 nm と 670.8 nm に強いリチウムの発光線が検出された。発光強度の相対標準偏差は 1000 Pa アルゴン雰囲気中で測定した 610.4 nm の発光線が最も小さかった。610.4 nm の発光線は 1s²3d → 1s²2p の遷移起因しており、基底状態とは関係がなく、減圧アルゴン雰囲気ではプラズマが膨張する。そのため、プラズマ中の 1s²3d 状態のアルゴン原子の密度が大気中より減少して、自己吸収が抑えられたことが、相対標準偏差が最も小さくなった原因と考えられる。アルゴンの圧力を 5 ~ 1500 Pa まで変化させて同様の測定を行ったが、1000 Pa の場合の発光強度が最も大きく、相対標準偏差は最も小さかった。以上の結果から、1000 Pa アルゴン雰囲気中で測定した 610.4 nm の発光線を用いて、定量分析を行い、図 5 に示す検量線を得ることができた。

図 5 で得られた検量線を用いて、充放電を 30 および 50 サイクル繰り返した後の正極を LIBS 測定し、得られたリチウムの分布を図 6 に示す。正極の 1/4 の部分を測定しており、リチウム濃度は、表面から深さ 50 μm までの平均値となっている。30 サイクル後の正極のリチウムは比較的均一に分布しているのに対して、50 サイクル後の正極のリチウムは不均一に分布していた。50 サイクル後の正極については、端の部分は Li/Co=1.0 より大きな値となっていた。これは、LiCoO₂ 以外のリチウム化合物の存在を示唆している。そこで、SEM-EDX によって元素分析を行ったところ、Li/Co>1.0 の領域にフッ素(F)とリン(P)の存在を確認した。このことから、 $x>1$ の領域には、電解質中に含まれる LiPF₆ の分解生成物であ

る、LiF と PF₅ が析出した[1]と考えられる。LiF と PF₅ が正極の端の部分で優先的に析出していたが、これは図 2 からわかるように、正極の中心より端のほうが電解液と接している量が大きいためであると考えられる。以上の結果から、LIBS 測定によって正極のリチウム濃度の分布だけでなく、電荷質の分解生成物である LiF の検出も可能であることがわかった。

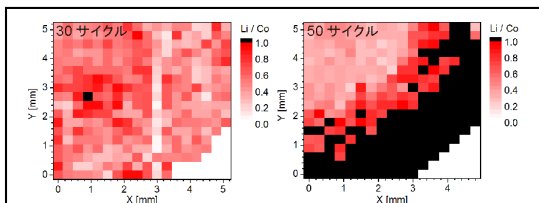


図 6 30, 50 サイクル充放電を行った正極を LIBS 測定して、得られたリチウム分布

次に、充放電を 50 サイクル行った正極について、XAS 測定によって Co の価数分布を測定し、LIBS 測定によるリチウム分布と比較した。測定に用いた正極は、最初に XAS 測定を行い、その後同じ部分を LIBS 測定した。得られた結果をそれぞれ図 7 に示す。リチウムの分布は Co(III)の分布と類似していた。Li/Co>1.0 となっている領域は、LiF が析出していると予想され、電解質が分解して LiF が生成する際、電子が必要となる[1]ので、Co(III)濃度が高くなっていると考えられる。Co(III)の分布は LiCoO₂ の反応分布に対応する[2]ので、LIBS 測定で得られたリチウムの分布は LiCoO₂ の反応分布を表していると言える。

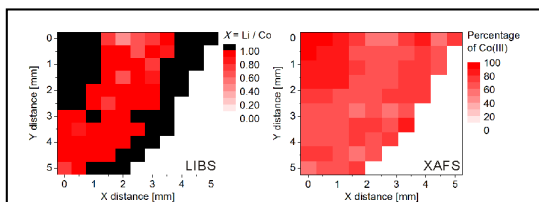


図 7 50 サイクル充放電を行った正極の Co(III)分布(XAFS)とリチウム分布(LIBS)

(2) 負極のリチウム分布測定

負極にグラファイトを用いた場合、充放電を行うことで、 $C_6 + xLi^+ + xe^- = Li_xC_6$ の反応が起こる。14 mA/g で充電率 50%まで充電した負極の表面からの深さ $10 \pm 10 \mu\text{m}$ 、 $70 \pm 10 \mu\text{m}$ 、 $120 \pm 10 \mu\text{m}$ におけるリチウム分布を図 8 に示す。LiC₆ が均一に生成した負極を作製できなかったため、リチウムの分布は 610.4 nm の発光線の強度で表示した。表面(電解液側)に近づくほど、また負極の端に近づくほど、リチウムの発光強度が大きくなった。これは、電解液と接している量が多い表面と負極の端から優先的に電極反応が起こっているためと考えられる。正極と同じような反応分布を示したことから、LIBS 測定により負極のリチウム分布を 3 次元的に捕らえることができ

たと言える。

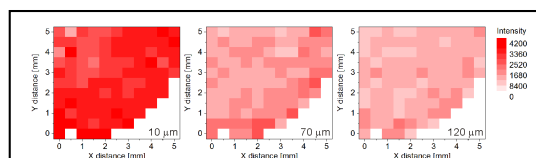


図 8 14 mA/g で充電率 50%まで充電した負極の表面からの深さ 10, 70, 120 μm におけるリチウム分布

参考文献

1. Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid State Lett.* 4, (2001) A68–A70.
2. T. Nakamura, T. Watanabe, K. Amezawa, H. Tanida, K. Ohara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Solid State Ion.* 262 (2014) 66–69.

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 1 件)

Hiroyuki Taguchi, Susumu Imashuku, Shunsuke Kashiwakura, Kazuaki Wagatsuma, Shun Fujieda, Toru Kawamata, Shigeru Suzuki, Observation of reaction distribution in electrodes of lithium-ion battery using laser-induced, ALC'17 Proceedings, 査読無, 2017, 4p-P-7.

[学会発表](計 10 件)

Susumu Imashuku, Observation of lithium distribution on lithium-ion battery cathode by laser-induced breakdown spectroscopy, 第 3 回 東北大 & GREEN 合同シンポジウム(第 16 回 GREEN シンポジウム), 2017 年 12 月 22 日, 物質・材料研究機構(茨城県つくば市).

Hiroyuki Taguchi, Susumu Imashuku, Shunsuke Kashiwakura, Kazuaki Wagatsuma, Shun Fujieda, Toru Kawamata, Shigeru Suzuki, Observation of reaction distribution in electrodes of lithium-ion battery using laser-induced, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17, 2017 年 12 月 4 日, Hawaii (USA).

田口洋行, 今宿 晋, 柏倉俊介, 我妻和明, 藤枝 俊, 川又 透, 鈴木 茂, 走査レーザー誘起プラズマ発光分光法を用いたリチウムイオン電池中のリチウム原子の空間分布解析, 第 16 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 2017 年 11 月 22 日, 東北大学(宮城県仙台市).

田口洋行, 今宿 晋, 柏倉俊介, 我妻和明, 藤枝 俊, 川又 透, 鈴木 茂, リチウムイオン電池電極におけるリチウムの分布測定(LIBS)と遷移金属価数分布測定(XAS)の比較, 第 53 回 X 線分析討論会, 2017 年

10月26日,徳島大学(徳島県徳島市).
田口洋行,今宿 晋,柏倉俊介,我妻和明,
藤枝 俊,川又 透,鈴木 茂,リチウムイ
オン電池中の不均一反応解析におけるレ
ーザー誘起プラズマ発光分光法と X 線吸
収分光法の比較,日本鉄鋼協会第 174 回秋
季講演大会,2017年9月6日,北海道大
学(北海道札幌市).

今宿 晋,レーザー誘起プラズマ発光分光
法を用いたリチウムイオン電池電極のリ
チウム分布測定,第二回精錬関係討論会,
2017年7月19日,伊豆山研修センター(静
岡県熱海市).

田口洋行,今宿 晋,柏倉俊介,我妻和明,
藤枝 俊,川又 透,鈴木 茂,レーザー誘
起プラズマ発光分析法を用いたリチウム
の定量分析による電池材料の不均一反応
分布の観察,第 133 回東北大学金属材料研
究所講演会,2017年5月26日,東北大学
(宮城県仙台市).

田口洋行,今宿 晋,柏倉俊介,我妻和明,
藤枝 俊,鈴木 茂,レーザー誘起プラズマ
発光分析法を用いたリチウムイオン電池
正極中の充放電過程におけるリチウム原
子分布測定,日本鉄鋼協会第 173 回春季講
演大会,2017年3月16日,首都大学東京
(東京都八王子市).

田口洋行,今宿 晋,柏倉俊介,我妻和明,
藤枝 俊,鈴木 茂,リチウムの直接測定に
よるリチウムイオン電池電極における不
均一反応の観察,日本鉄鋼協会「金属およ
びその関連材料に対する量子線解析」,
2017年2月10日,作並温泉岩沼旅館(宮
城県仙台市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今宿 晋 (IMASHUKU, Susumu)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 40606620

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

我妻 和明 (WAGATSUMA, Kazuaki)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 30158597

鈴木 茂 (SUZUKI, Shigeru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 40143028

藤枝 俊 (FUJIEDA, Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 60551893

川又 透 (KAWAMATA, Toru)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 90638355

(4) 研究協力者

田口 洋行 (TAGUCHI, Hiroyuki)

柏倉 俊介 (KASHIWAKURA Shunsuke)