

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05305

研究課題名（和文）二次電池正極反応分布の充放電環境依存性と不均一反応の起源の解明

研究課題名（英文）Dependence of inhomogeneous cathode reaction on charge/discharge conditions

研究代表者

片山 真祥（Katayama, Misaki）

立命館大学・総合科学技術研究機構・准教授

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）：本研究ではリチウムイオン電池正極で進行する面内不均一反応について解析し、反応分布が充放電時の環境にどのような影響を受けるのかを明らかにした。放電時の温度が高く放電レートが大きいほど、電極面内分布の不均一性が增大することが明らかになった。電解液の濃度が高い電池では不均一反応が強調される傾向が見られ、電解液中に生じた濃度勾配が不均一反応に影響する要因の一つであることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池は広く利用されているが、有機電解液を含むため発熱・発火などの問題があり、安全性を向上させるためには様々なアプローチでの研究が必要がある。本研究では不均一反応に注目し、環境・条件により不均一反応分布がどのように変化するかを詳細に解析した。電池の性能低下や事故の要因の一つと考えられる不均一反応について、理解を一步進めることができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we clarified how the reaction distribution is affected by conditions during charging and discharging. The chemical state maps demonstrated that higher discharge rate and higher temperature promoted the inhomogeneous reaction. Further, it was clarified the limited ionic diffusion affected the in-plane inhomogeneous reaction at room temperature and lower electrolyte concentrations.

研究分野：X線吸収分光

キーワード：イメージングXAFS 放射光 リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池を電気自動車の動力源として活用し、普及を促進するためには、現状の電池性能および安全性を格段に向上させることが課題である。エネルギー密度や出力特性などの性能向上には革新的な電池材料の開発が必要ではあるが、二次電池の安全性を向上させるためには、電極反応や充放電サイクルのメカニズムを詳細に把握することが不可欠である。電池内部では、空間的に様々なスケールで複雑に現象が進行する。これは比較的マクロな系全体に対してかかる電位や電場と、原子レベルで起こる電気化学反応のスケールにギャップがあることに関係している。巨視的な電池パッケージについての現象と原子レベルの化学反応の間に位置する、電極スケールの反応機構については、未解明の点が多い。電極スケールでの不均一現象であるリチウムイオン電池の反応分布については、これまでに解体電極や Al ラミネートセルについて研究が行われてきている。我々の研究グループでも、X 線吸収微細構造 (XAFS) イメージング技術を用いてリン酸鉄リチウム正極やニッケル酸リチウム正極において、充放電途中に電極の面内方向に不均一な反応分布が存在することを明らかにしてきた。観測されたリン酸鉄リチウム正極の不均一な反応分布の起源は、活物質粒子の導電性が低く合剤電極内部に電子伝導パスが不均一に生成しているためであると結論づけた。不均一な反応はレート特性やサイクル劣化後の特性に影響を与えると考えられるが、具体的にどのような影響が顕在化するのかはまだ明らかになっていない。

2. 研究の目的

電極反応の不均一性は、電極製造プロセスや材料の改良によりある程度は抑制可能である。例えば、電子伝導パスの不完全さに由来する不均一反応は集電体と電極合剤間の抵抗の除去や、合剤電極内の導電助剤の改良が考えられる。しかしながら、一定サイズの粒子が混合している合剤電極においては、ミクロスケールで完全に均一な状態を作り出すことは困難であり、微視的な不均一現象は完全に解消されるものではない。現実的な対応として、電極反応が分布を持つことを前提に、不均一反応の特性を理解することも重要である。不均一反応が原因となるトラブルを抑制・防止するためには、温度や充放電レートといった充放電の環境・条件が不均一反応にどのような影響を及ぼすかを把握することは有用である。本研究ではその場観察手法を駆使し、リチウムイオン電池の不均一な電極反応分布が、電池駆動時の環境でどのように変化するのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに不均一反応の解析が進められてきたリチウムイオン電池リン酸鉄リチウム正極を対象とし、温度と充放電レートを変化させた条件での反応の不均一挙動を、X 線吸収微細構造 (XAFS) 法により解析した。XAFS 法は電池駆動下で正極活物質の化学状態を明らかにすることができるため、過去の正極反応分布研究でも中心的な役割を果たしている。空間分解 XAFS 測定にはいくつかの方法があるが、二次元検出器を利用したイメージング XAFS 法は電極全面をカバーし、10 μm 程度の空間分解能で解析することが可能であるため、本研究で対象とする正極反応分布の解析には最も適している。XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-4 に設置したイメージング XAFS 装置を用いて行なった。BL-4 では放射光源からの白色光を Si (220) 二結晶分光器で単色化した非集光 X 線を利用できる。実験ハッチ内にはその場解析用の電池セルを設置し、試料を透過した X 線を可視光変換型の二次元 CMOS 検出器を用いて観測した。Fe K 吸収端近傍のエネルギー範囲で XAFS 測定することで、4 mm \times 12 mm の範囲の化学状態マッピングが 20~30 分程度で可能である。放電時の温度および放電レート、電池に含まれる電解液のリチウムイオン濃度を変数とし、放電過程の化学状態分布を Fe K 吸収端 XANES スペクトルから評価した。温度および放電レートによる影響は同一の電極・電池セルを用いた充放電過程について評価することが可能であるが、電解液のリチウムイオン濃度はセル作製時点で決定されるパラメータであるため、完全に同一セルで評価することができない。そこで、異なる電極間での反応分布の不均一性を比較・評価するために、化学状態分布の分散を評価基準として用いた。すなわち、電極全面について吸収端エネルギーの値 (活物質の化学状態に相当) を求め、そのヒストグラムの形状および分散を解析した。

4. 研究成果

本研究では電極面内に電子伝導の不均一性に起因する反応分布が発生する正極を解析対象とした。温度および放電レート、電解液濃度を変化させて、放電過程で発生した反応分布を解析した結果、放電時の温度が高く、放電レートが大きいほど、電極面内分布の不均一性が増大することが明らかになった。また、電解液の濃度が高い電池では、濃度が低い電池に比べて、不均一反応が強調される傾向が見られた。これらの結果は以下のように解釈できる。

(1) 温度の影響

60 度は室温に比べ電解液中のイオン拡散が速い。放電反応において、正極活物質にはリチウム

イオンが挿入されるため、反応が先行した領域では電解液中リチウムイオンの濃度が低下する。室温と 60 を比較すると、温度が高い方が電解液中の濃度勾配の解消が速やかに起こるため、反応が先行した領域（およびその周囲）での反応が室温に比べて有利に進む。結果として、温度が高い条件の方が電極内部での抵抗に由来する不均一反応を強調することになる。逆に、低温条件では不均一反応が緩和される傾向にある。

(2)電解液濃度の影響

電解質濃度が高い条件では反応時に濃度勾配が生じてもその影響が低濃度に比べて小さいため、高温での反応過程と同様に、不均一反応が強調される。

(3)放電レートの影響

充放電レートが大きいほど、局所的な濃度勾配は生じやすい。(1)、(2)に記述したような濃度勾配による効果と電極内部抵抗に由来する不均一反応分布の関係に基づくと、レートが大きいほど不均一反応は分散化に寄与すると予想される。実験結果は、レートが速くなるほど化学状態の分散の値が大きくなる傾向を示しており、これは電解液側からのイオン供給ではなく電極内部の電子伝導パスが律速となり、電極内部でより多くの反応チャンネルが使われるようになると考えられる。

以上のように充放電条件や環境に関する因子が不均一反応分布に与える影響が明らかになったことで、不均一反応による悪影響を使用条件により抑制するための指針を得ることができた。すなわち、不均一反応分布を生じる恐れのある電極を使用する際には、高温を避けること、過度に速い充放電レートを避けることで、予期しないトラブルを防ぐことができると言える。

本研究は電子伝導性に由来する不均一反応分布を持つ電極について、充放電条件による反応分布の違いを明らかにした。電子伝導とイオン伝導のバランスにより反応が支配される点は多くの二次電池電極系に共通しており、本研究で得られた知見は他の二次電池にも活用できると期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katayama Misaki, Nishikawa Takuto, Yamagishi Hirona, Yasuda Shogo, Sano Tomoya, Kameyama Takashi, Oriyasa Yuki, Inada Yasuhiro	4. 巻 506
2. 論文標題 Discharge condition dependence of in-plane inhomogeneous cathode reaction analyzed by X-ray absorption near edge structure imaging	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 230256 ~ 230256
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2021.230256	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Misaki Katayama, Hirona Yamagishi, Yuki Oriyasa, and Yasuhiro Inada
2. 発表標題 Analysis of Rate and Temperature Dependence of Inhomogeneous Cathode Reaction By Means of In-Situ XAFS Imaging
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Omote, Misaki Katayama, and Yuki Oriyasa
2. 発表標題 Analysis of Irreversible Charge-Discharge Reaction in LiFePO ₄ /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ Full-Cell Using Two-Phase Reaction Active Material
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mayu Morimoto, Misaki Katayama, and Yuki Oriyasa
2. 発表標題 Imaging XAFS Study on Reaction Distribution of Composite Electrode Used As Commercial Lithium-Ion Battery
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片山真祥, 西川琢斗, 折笠有基, 稲田康宏
2. 発表標題 リチウムイオン電池正極反応分布の充放電条件依存性
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片山真祥, 山岸弘奈, 折笠有基, 稲田康宏
2. 発表標題 イメージングXAFSによる積層型リチウムイオン電池の反応分布解析
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 表勇毅, 片山真祥, 稲田康宏, 折笠有基
2. 発表標題 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /LiFePO ₄ フルセルにおける充放電反応不可逆性の解析
3. 学会等名 第60回 電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Misaki Katayama, Tomoya Sano, Takashi Kameyama, Hirona Yamagishi, Yuki Orikasa, and Yasuhiro Inada
2. 発表標題 XAFS Imaging Study on Inhomogeneous Reaction of LiFePO ₄ Cathode
3. 学会等名 The 19th International Meeting on Lithium Batteries (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomohiro Ohsaki, Hirona Yamagishi, Yusaku Yamamoto, Shohei Yamashita, Misaki Katayama, and Yasuhiro Inada
2. 発表標題 Surface Modification Conditions of LiFePO4 Particle by Carbon Nanotube Using Ni Catalyst for Performance Improvement of Lithium Ion Battery
3. 学会等名 17th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片山真祥
2. 発表標題 二次電池正極における不均一な反応の観察
3. 学会等名 X線顕微鏡による機能の可視化と多次元情報の活用 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片山真祥, 大崎友裕, 木村謙吾, 山岸弘奈, 折笠有基, 稲田康宏
2. 発表標題 イメージングXAFSによるリン酸鉄リチウム正極不均一反応の解析
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	稲田 康宏 (Inada Yasuhiro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------