

高解像 CT-XAFS による電気化学デバイス用電極における 3 次元的電気化学現象の解明

東北大学 多元物質科学研究所 木村勇太

Elucidation of Three-Dimensional Electrochemical Phenomena in Electrodes for
Electrochemical Devices Using High-Resolution CT-XAFS

Yuta Kimura

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

電気化学デバイス用電極の高性能・長寿命化には、電極のどこで、どのように反応が進行(または劣化)するかといった、巨視的スケールでの電気化学反応の理解が必要である。しかし、電極内の 3 次元的・時変的な電気化学反応の計測は難しく、現象の理解は遅れていた。本研究では、CT-XAFS に基づく電極反応の 3 次元可視化技術を活用し、充放電サイクル時の全固体電池合剤正極の不均一な容量劣化挙動を観察した。本研究助成で開発した計測・解析手法により、電極内の容量劣化の空間分布とその経時的進行の定量分析が可能となった。本研究で得られた技術・知見は、電池の高性能・長寿命化に貢献すること期待される。

To improve the performance and durability of electrodes for electrochemical devices, macroscopic understandings on the electrochemical reactions, such as where and how reactions proceed (or degrade) within the electrode are essential. However, measuring three-dimensional (3D) and time-varying electrochemical reactions within electrodes has been challenging, limiting the understanding of these phenomena. Here, utilizing a 3D visualization technique for electrode reactions based on CT-XAFS, we observed the inhomogeneous capacity degradation in solid-state battery composite cathodes during cycling. The measurement/analysis methods developed here allows for quantifying the spatiotemporal evolution of capacity degradation within the electrode, potentially contributing to the development of high-performance and long-life batteries.

1. はじめに

リチウムイオン電池や燃料電池を始めとする電気化学デバイスの高性能化は、高効率なエネルギーインフラを築き、人類が持続可能な社会経済活動を行っていく上で重要な課題である。電気化学デバイスの高性能化を実現するためには、電極における電気化学反応のメカニズムを深く理解し、反応が効率的に行われる電極を設計することが不可欠である。電気化学デバイスの電極には、反応面積を稼ぐため、多孔質電極やコンポジット電極が広く用いられている。これらの電極の内部では、膨大な数(約 10^{10} cm^{-3})の粒子が 3 次元的に無秩序に分布し、複雑な微細構造ならびにイオン・電子伝導経路を形成している。したがって、高性能な電極の設計指針を得るためには、活物質単粒子スケールにおける反応メカ

ニズムの理解に加え、電極の、どこで、どの程度の割合の粒子が、どのように、どの程度反応するかといった、巨視的なスケール($10^0\sim 10^2\mu\text{m}$)での電気化学反応の理解も必要となる。しかしながら、このような3次元かつ時変的な電気化学現象を電池充放電下において直接的に捉えることは技術的に難しく、これまでのところ、観測データによる検証もないまま、シミュレーションによって反応を予測するか¹、電気化学測定により平均的・間接的な情報を得るか²、あるいは1次元ないし2次元な、不完全な観測データを取得するにとどまっていた³。このような背景のもと、申請者らは、コンピュータ断層撮影X線吸収微細構造(CT-XAFS)法⁴をベースに技術開発を行い、充放電時の電極内部の反応分布を、3次元かつオペランドで可視化できる技術を開発してきた^{5,6}。本研究では、本手法を活用し、電池充放電時に生じる空間的に不均一な電気化学反応を直接観察することで、電気化学デバイス、特に蓄電池の性能向上に資する有用な知見を得ることを目的とした。本研究では、モデルケースとして、全固体リチウムイオン電池(solid state lithium-ion battery, SSLIB)の合剤正極を対象としたCT-XAFS計測を行い、その内部で生じる不均一な充放電反応と充放電サイクル時の容量劣化の関係について解析した⁷。

2. 実験方法

モデルSSLIBとして、図1aに示したような、正極に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) (平均粒径約 $10\mu\text{m}$)と $0.5\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_4\text{-}0.5\text{Li}_3\text{BO}_3$ (LGPBO)アモルファス酸化物電解質⁸の合剤電極(混合比50:50wt.%)、電解質に $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (LCBO)固体電解質⁹および高分子電解質フィルム、負極にLi金属箔を用いた平板型SSLIBを作製した。合剤正極の直径は10mmであり、厚みは約 $43\mu\text{m}$ であった。図1bに、CT-XAFSで得られたデータから再構成した、合剤正極中のNMCの3次元分布図を示す。灰色、および白色の領域は、それぞれ、NMC、および固体電解質(または空隙)を示している。CT-XAFSによる観察領域は、合剤正極中心部の約 $530\times 530\times 45\mu\text{m}$ の領域であり、ボクセルサイズは約 $3\mu\text{m}$ であった。次節以降の3次元マップは、すべて本図と同じ領域を対象とした観察結果である。CT-XAFS法により、観察領域内の各ボクセルにおけるNMCのNi-K端XAFSスペクトルを得て、そのピークトップエネルギーシフトから各領域におけるNMCのLi量(x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, 充電量)を見積もった。それを3次元的にマッピングすることで、合剤正極内の3次元充電量分布を評価した(詳細は文献⁵⁻⁷参照のこと)。モデルSSLIBを 100°C で、電流値0.1C、カットオフ電圧2.0-4.3Vで4サイクル充放電し、各サイクルの充放電後の合剤正極内の3次元充電量分布を観察した。

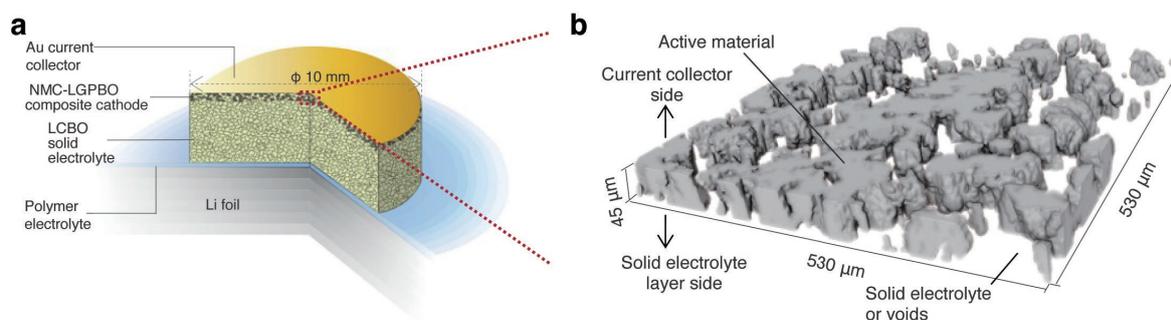


Fig. 1 a) Schematic of the model SSLIB, b) 3D NMC distribution in the composite cathode. Reproduced with permission from Ref. 7 Copyright 2023 John Wiley and Sons.

3. 結果と考察

図 2a に、モデル SSLIB の最初の 4 サイクルにおける充放電曲線を示す。初回充電 / 放電容量は、それぞれ 115/83mAh/g であったが、サイクルを重ねるにつれ、78/69、66/60、56/52mAh/g と減少していった。図 2b に、オペランド CT-XAFS 測定によって得られた、各サイクルの充放電後の合剤電極の 3 次元充電量マップを示す。赤および青は、それぞれ、NMC が充電 ($x=0.45$) および放電 ($x=1.0$) 状態にあることを表す。初回~4 回目のサイクルの充電 / 放電後の観察領域内の平均充電容量は、それぞれ、117/102、90/87、81/79、72/68mAh/g であり、充放電曲線から見積もった容量と概ね一致していた。このことから、CT-XAFS により観察された充電量分布は、合剤電極全体の典型的な充電量分布と概ね一致していることが示唆される。サイクルを重ねるにつれて、充電後の観察領域内の充電量は全体的に徐々に減少していき、反対に、放電後の観察領域では、満放電された領域が減少していった。このことは、充放電曲線からもわかる通り、サイクルを重ねるにつれて、合剤電極内で容量劣化が進行したことを示している。また、これらの 3 次元充電量マップを見ると、いずれのサイクルにおいても、反応は不均一に進行しており、したがって容量劣化も不均一に生じたことがわかる。

充放電サイクル時に合剤正極で生じた容量劣化についてより詳細に解析するため、3 次元充電量マップの差分解析を行った。図 3 にその概略を示す。着目する 3 次元充電量マップ(図 3 上段)と、その直前の充電または放電後の 3 次元充電量マップの差分を取ることで、着目する充電あるいは放電時に、どこで、どの程度充放電反応が進行したかを表す、3 次元反応進行度マップを得ることができる(図 3 中段)。さらに、同様にして作成した、直前の充電または放電過程における 3 次元反応進行度マップとの差分を取れば、着目する充電または放電過程において、どこで反応が進行しなくなったか、すなわち、どこで容量劣化が生じたかを表す、3 次元容量劣化マップを得ることができる(図 3 下段)。ここでは、充放電サイクル時の各充放電過程の 3 次元容量劣化マップを作成し、それらを基に充放電サ

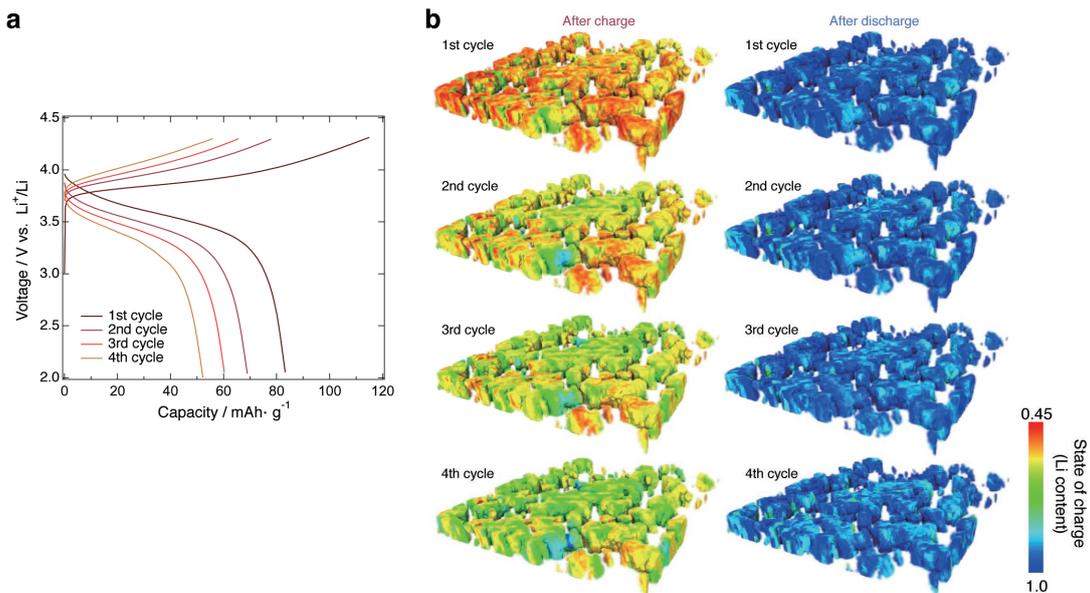


Fig. 2 a) Charge–discharge curves of the model SSLIB, b) 3D Li content (SOC) map of the composite cathode after charge and discharge of each cycle. Reproduced with permission from Ref. 7
Copyright 2023 John Wiley and Sons.

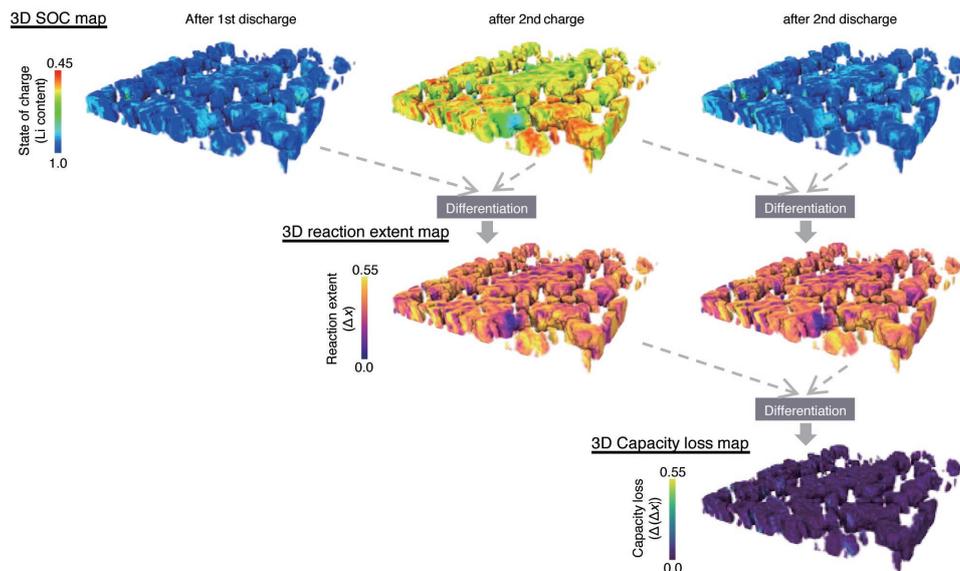


Fig. 3 Schematic of 3D differential image analysis. Top, middle, and bottom rows represent the 3D SOC maps, 3D reaction extent maps, and 3D capacity loss maps, respectively. Reproduced with permission from Ref. 7 Copyright 2023 John Wiley and Sons.

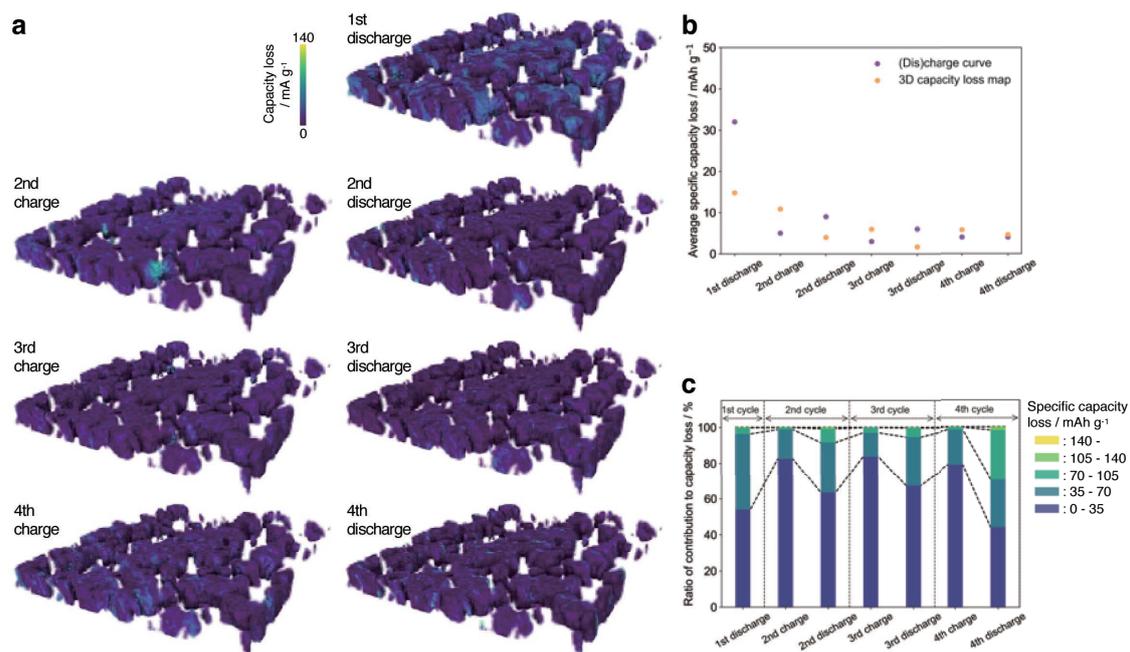


Fig. 4 a) 3D capacity loss map for each (dis)charge process, b) Average specific capacity loss in each (dis)charge process estimated by the charge–discharge curves (purple) and the 3D maps (yellow). c) Contribution of NMC with different specific capacity loss to the overall capacity loss in the observed area. Reproduced with permission from Ref. 7 Copyright 2023 John Wiley and Sons.

イクル時に合剤正極で生じた容量劣化の機構を詳細に解析した。

図 4 (a) に、充放電サイクル時の各充放電過程の 3 次元容量劣化マップを示す。初回放電時には、電極の広い領域で比較的顕著な容量低下が観察されたが、その後の充放電過程では、劣化が顕著な領域は徐々に減少していった。図 4 (b) には、充放電曲線と各 3 次元

容量劣化マップから見積もった、各充放電過程における平均の容量劣化量を示している。初回充電時を除いて、両者の値は比較的よく一致していた。またこの図から、2回目充電以降は、劣化の程度は比較的小さく、また充電、放電時で、平均容量劣化量に大きな差はないことがわかる。図4(c)には、各充放電過程の3次元容量劣化マップにおける、容量劣化量がそれぞれ、0~35mAh/g、35~70mAh/g、70~105mAh/g、105~140mAh/g、140mAh/g以上の領域の割合を示している。同じサイクルにおける充電時と放電時の結果を比較すると、比較的劣化度が大きい領域(35mAh/g以上)の割合は、放電時の方が充電時に比べて常に大きいことがわかる。反対に、比較的劣化度が小さい領域(35mAh/g未満)の割合は、充電時の方が放電時に比べて大きい傾向がある。この結果は、本合剤電極では、充電時には比較的軽度の容量劣化が電極内の広い領域で生じ、反対に放電時には、比較的重度の容量劣化が電極内の狭い領域で局所的に生じたことを示唆している。すなわち、本合剤電極では、充電/放電時の平均容量劣化量には大差はないものの、容量劣化が生じるメカニズムは、充電、放電時で異なることが示唆される。これは、電極全体の容量劣化の平均情報しか取得できない従来の電気化学的測定手法では、得られない知見である。以上のように、本研究助成で開発した手法は、電極内の劣化の空間分布およびその充放電サイクル時の変遷を定量的に分析することを可能とし、既存の手法では得られなかった電極劣化メカニズムに関する有用な情報を与える。したがって本手法は、電極劣化を抑制するための設計指針の立案や適切な電池動作条件の決定を行う上で、重要な貢献をすることが期待される。

4. 結論

電池設計に有用な知見を得ることを目的に、申請者らが開発してきた電極内反応分布の3次元可視化手法を活用し、充放電サイクル時に全固体電池合剤正極内で生じる不均一な容量劣化挙動の直接観察を行なった。本研究助成で開発した計測・解析手法により、電極内の容量劣化の空間分布およびその充放電サイクル時の変遷の定量的分析が可能となった。またそれにより、従来の計測手法では得られなかった、容量劣化に関する重要な知見が得られるようになった。本技術は、高性能かつ長寿命な電池の開発への貢献が期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1 X. Lu, A. Bertei, D. P. Finegan, C. Tan, S. R. Daemi, J. S. Weaving, K. B. O'Regan, T. M. M. Heenan, G. Hinds, E. Kendrick, D. J. L. Brett and P. R. Shearing, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 2079.
- 2 H. Gao, Q. Wu, Y. Hu, J. P. Zheng, K. Amine and Z. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5100–5104.
- 3 F. C. Strobridge, B. Orvananos, M. Croft, H.-C. Yu, R. Robert, H. Liu, Z. Zhong, T. Connolley, M. Drakopoulos, K. Thornton and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2374–2386.

- 4 H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima and M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 2017, **56**, 9371–9375.
- 5 Y. Kimura, A. Tomura, M. Fakkao, T. Nakamura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, T. Okumura, M. Tada, Y. Uchimoto and K. Amezawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 3629–3636.
- 6 Y. Kimura, M. Fakkao, T. Nakamura, T. Okumura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, M. Tada, Y. Uchimoto and K. Amezawa, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 7782–7793.
- 7 Y. Kimura, S. Huang, T. Nakamura, N. Ishiguro, O. Sekizawa, K. Nitta, T. Uruga, T. Takeuchi, T. Okumura, M. Tada, Y. Uchimoto and K. Amezawa, *Small Methods*, 2023, **7**, 2300310.
- 8 T. Okumura, S. Taminato, Y. Miyazaki, M. Kitamura, T. Saito, T. Takeuchi and H. Kobayashi, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 3220–3229.
- 9 T. Okumura, T. Takeuchi and H. Kobayashi, *Solid State Ionics*, 2016, **288**, 248–252.