

# ラマンイメージングによる リチウムイオン電池の*in situ*分析

## キーワード

電極、*in situ* 分析、リチウムイオン電池 (LIB)、顕微ラマン、ラマンイメージング

## 概要

リチウムイオン電池の分析ニーズを大きく分けると、*in situ*と*ex situ*に区分されます。充放電サイクル中の各材料のリアルタイム分析は*in situ*に含まれます。近年のラマン装置の新たな技術が、これらの動的な分析対象のイメージングを可能にしています。

## はじめに

ラマンによる電池材料の分析は、古くから行われてきました。1960年代には多くの研究者が、鉱物や無機物の基礎的な分析にラマンを使用していました<sup>1,2</sup>。ラマンは、鉱物や無機物の特徴である回転モードの低波数領域（赤外スペクトルの遠赤外領域）が標準的に分析可能で都合の良い分析装置と言えます。しかし当時のラマン装置は、感度が低く分析が非常に困難でした。昨今の技術の進歩は、ラマンの分析を容易にするだけでなく、分析の応用範囲を広げ新しいアプリケーションへの関心を高めました。その一つがリチウムイオン充電池の分析です。多くの研究者が関与し、リチウムイオン電池を代表とする次世代電池に関連する多くの研究が発表されています。2010年に発表されたBaddour-Hadjeanによるレビュー記事は、この分野における分析の向上を目指す人のための重要な情報源です<sup>3</sup>。本アプリケーションノートでは、電池材料におけるラマンの*in situ*分析の応用について述べます。

## 分析手法：*in situ*と*ex situ*

リチウムイオン電池の新たな製品開発は、対象となる電池が設計され、試作品の制作からスケールアップを経て、実際の製品サンプルが制作されます。

開発段階の最も重要な分析テーマは、不具合のメカニズムの解明と品質の向上です。一般的な方法としては、制作工程などを変えた複数の試作品について、それぞれの性能や発生する不具合を調査し、原因と思われる部品を取り出して分析します。リチウムイオン電池の材料は、嫌気性のものが多く、大気中で作業ができません。グローブボックス中で分解作業を行い、取り出した部品を分析用の気密セルに設置します。その後、セルをグローブボックスから取り出し、装置へセットし、気密状態のセル越しに分析を行います。このタイプの分析は*ex situ*分析と呼ばれます。*ex situ*とは、「取り出しを行った状態」という意味のラテン語で



す。この分析中に電池は動作していませんが、できるだけ元の状態を保つよう前処理を行うことが重要となります。*ex situ*の分析詳細については、別途アプリケーションノート「ラマンイメージングによるリチウムイオン電池の*ex situ*分析 (M15003)」をご参照ください。

これに対し*in situ*とは、「その場で」を表すラテン語です。組み立てられて動作状態にある電池の、充放電時の各材料の化学変化分析などが*in situ*分析となります。電池の*in situ*分析には、気密型の電気化学セルが必要ですが、以前はラマン装置と互換性を持つ市販のセルが少なく、研究者は実験のニーズに合わせたセルを自作していました。このようなセルの構造は、実験結果と共に公開されています<sup>4-10</sup>。

## In situシングルポイント計測からラマンイメージングへ

リチウムイオン電池のラマン*in situ*分析に関連する発表で最も多いテーマは、充電・放電サイクルの研究です。それらのほとんどにはシングルポイント分析が用いられています。優れた例として、ローレンス・バークレー国立研究所 Kosteckyグループの発表があります<sup>1)</sup>。シングルポイントの弱点は、分析される体積が小さいことです。得られたスペクトルが、電極全体を代表するかどうかを知る術がなく、誤解を招く原因となる可能性があります。これを補完するには複数ポイントの分析が必要となりますが、十分な複数ポイントの分析には、膨大な時間と手間がかかります。感度が十分でないラマン装置の場合はなおさらです。それに対し、イメージング顕微ラマン装置を用いれば、何千ものポイント分析が短時間に行えるため、電極全体の分析が可能です。変質部位やホットスポットがある場合の分析精度も向上させます。ラマンイメージングの各ピクセルは、完全なラマンスペクトルからなります。これは、リチウムイオン電池およびその部品の*in situ*分析の有用性を示すものです。

## グラファイトのリチオ化

グラファイト（黒鉛）は、再充電可能なリチウムイオン電池の負極材料として広く使用されています。リチウムイオン電池の充電サイクルの間、正電荷を持つ $\text{Li}^+$ イオンは、電解質を伝ってセパレーターを通り抜け、正極から負極に移動します。負極材料のグラファイトに $\text{Li}^+$ イオンが入り出すプロセスをインターカレーションと呼びます。インターカレーションは、グラファイトの膨潤収縮を引き起こし、負極の構造変化の原因となります。

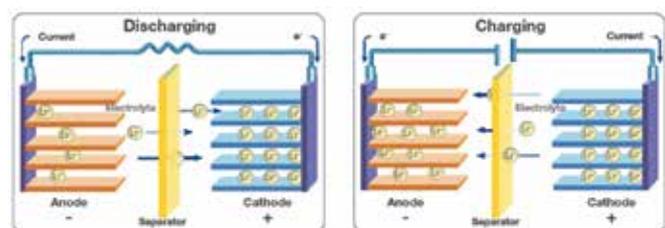


図1. 充放電中のリチウムイオンの動き。

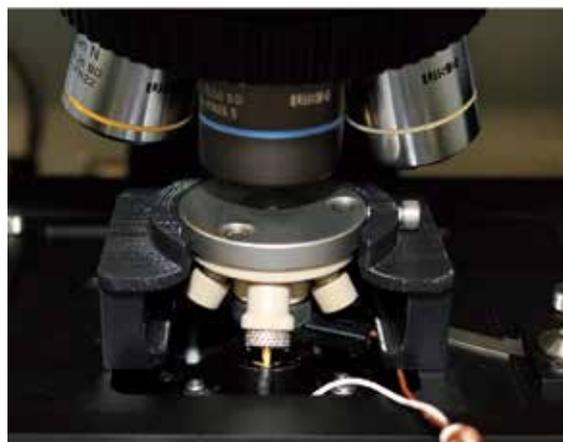


図2. ECC-Opto-Std 反射用電気化学セル。

## 実験

### 分析装置および条件

ラマン装置: Thermo Scientific™ DXR™xi イメージング顕微ラマン  
励起レーザー: 532 nm  
レーザー出力: 2.0 mW  
露光時間: 0.01秒 (100 Hz)  
積算回数: 50回  
分析エリア: 30×30  $\mu\text{m}$   
ピクセルサイズ: 1  $\mu\text{m}$   
電気化学セル: EL-CELL™ ECC-Opto-Std (EL-CELL社製)  
窓板: サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
放電レート: 約0.06 C  
電気化学セルの試料積層構造 (図3)

- ・ サファイア窓板
- ・ 集電板 (Current Collector) : 銅グリッド
- ・ 作用電極 (WE) : グラファイト粉末
- ・ セパレーター: ガラス繊維、電解液、リチウム金属
- ・ 対電極 (CE)

顕微鏡対物レンズからのレーザーは、サファイア窓を通して作用電極材の裏面に照射されます。DXRxiイメージング顕微ラマンでは、高倍率の対物レンズが使用できるため、ラマンスペクトルの感度が向上し、高いイメージング解像度が得られます。電極は深さに沿ってリチオ化の濃度勾配が生じるため、注意が必要です。作用電極の裏面から分析する今回の装置では、濃度勾配の影響を最小化するため非常にゆっくり充電する必要があります。そのため、今回は放電レートをかなり遅い約0.06 Cとしました。この値は充放電サイクルの速さの尺度となり、電位 $\text{Li}/\text{Li}^+$  (リチウムイオン) に対する1.5 Vから0.005 Vのフル充電/放電サイクルで33時間に相当します。ラマンの分析は、充電プロセスの最初の480分間についてのみ行いました。より高いレーザー出力や長い露光時間の場合には感度の向上が望めますが、今回は、分析条件のレーザー出力2.0 mW、露光時間0.01秒が試料の変質や燃焼を起こさない上限値でした。今回は新しい技術を用い、感度の向上を実現しています。位置の再現性不足により従来の試料駆動ステージでは不可能だった、同じエリアを繰り返しイメージングする積算を50回行い、各ポイントのスペクトルの感度向上を図りました。

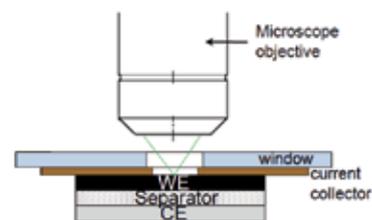
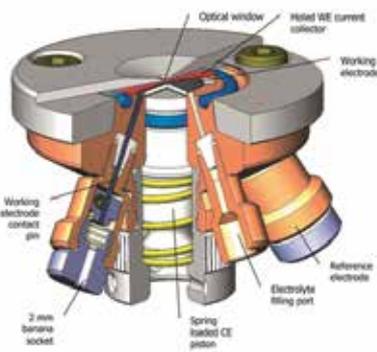


図3. セル中の試料の積層構造。



図4. 測定領域観察画像、銅ワイヤーグリッド (集電板) に挟まれたグラファイト (作用電極)。

## 結果

ラマンイメージのデータは、イメージ内の各ピクセルが完全なラマンスペクトルからできており、このようなデータをハイパースペクトルデータセットと呼びます。ハイパースペクトルデータセットは、さまざまなスペクトル処理が測定後に行え、化学的な特徴に関連するケミカルイメージを生成することができます。これによりシングルポイント分析では分からないような、領域内のわずかな差異を可視化することができます。さらに最新のイメージングラマン装置を使用すると、細かいタイムスライスラマンイメージが収集でき、空間と時間の両方の変化を解析することが可能です。

また、タイムスライスのイメージングデータセットごとに全てのラマンスペクトルを平均化すれば、イメージングしたエリア全体を表す単一のラマンスペクトルが作成できます。標準的なラマン顕微鏡は空間分解能が高く、スペクトルは1  $\mu\text{m}$ 程の狭い範囲の情報となり、全体の変化を知るには適していません。平均化されたラマンスペクトルはイメージの範囲(本分析では $30 \times 30 \mu\text{m}$ )全体の情報です。この方法により、電極の広範囲の時間変化の分析が可能となります。

図5、および図6に充電サイクルの1~480分の各タイムスライスの平均スペクトルの変化を示します。時間の経過に伴う電極の変化を明確に捉えることができます。グラファイトのラマンスペクトルは、 $1,580 \text{ cm}^{-1}$ に顕著な $E_{2g}$ モード(Gバンド)のピークを示します。充電サイクルの165分から220分の間にグラファイ

トの $1,580 \text{ cm}^{-1}$ のピークは徐々に $1,590 \text{ cm}^{-1}$ へシフトしています。このピークシフトは、 $\text{Li}^+$ イオンのインターカレーションによるグラファイト構造の変異に起因しています。図5左の2Dラマンイメージに、グラファイトの $1,580 \text{ cm}^{-1}$ から $1,590 \text{ cm}^{-1}$ のピークシフトが明確に現れています。図5右にシフト前後の代表的なラマンスペクトルを示します。

また、充電サイクル390分以降(電位0.15 V未満、比電荷146 mAh/g以上 [図6右])に、 $154 \text{ cm}^{-1}$ の大きなピークが現れています。このラマンバンドについて過去の報告は見つからず、明確な帰属には至っていません。この領域に強いラマンバンドを持つ化合物は、 $\text{TiO}_2$ 、Sb、金属塩化物が挙げられます。

このようにタイムスライスの平均スペクトルから、時間の経過に伴う電極の化学的な変化を明確に捉えることができます。

図7は、分析エリアの観察画像です。銅ワイヤーグリッドの間隙から覗く作用電極のグラファイト表面を、 $30 \mu\text{m}$ 平方(画像の赤枠内)の範囲でイメージングしています。

図8は、充電サイクル36分、225分、496分の時点のイメージデータにおける各成分の分布をMCR (Multivariate Curve Resolution: 多変量スペクトル分解法)により色で表したものです。青が $1,580 \text{ cm}^{-1}$ を含むグラファイト、緑が $1,590 \text{ cm}^{-1}$ を含むグラファイト、黄色が $154 \text{ cm}^{-1}$ を含む成分、赤がカーボンブラックの分布を表しています。各時間の各成分分散から電極の状況を知る手がかりとなります。

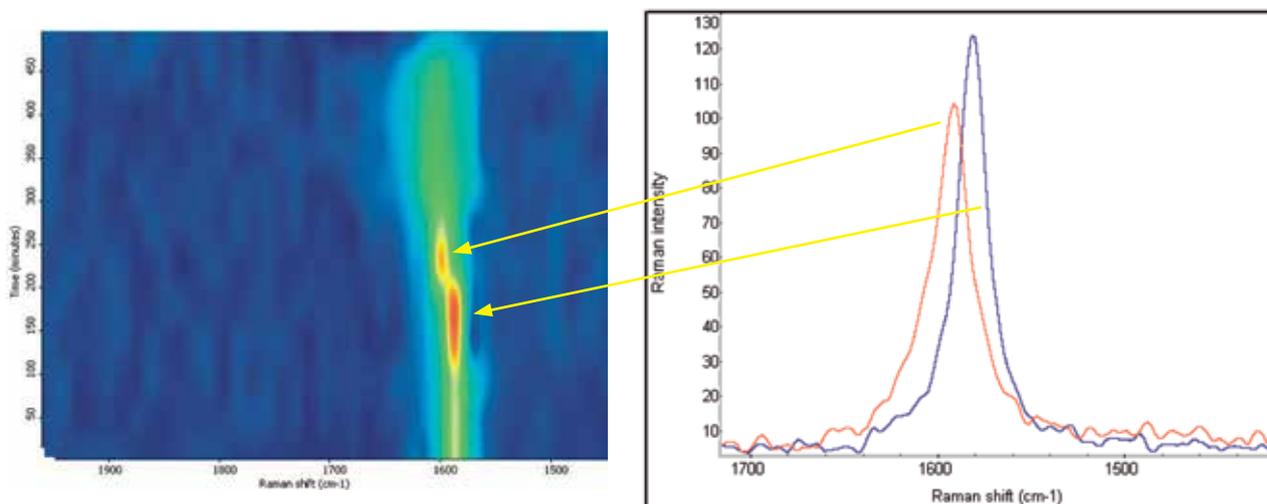


図5. 各イメージの平均スペクトルによる経時変化: 等高線表示(左)、特徴的な時間のラマンスペクトル(右)。165分から220分にかけて $1,580 \text{ cm}^{-1}$ が $1,590 \text{ cm}^{-1}$ へシフトしました。

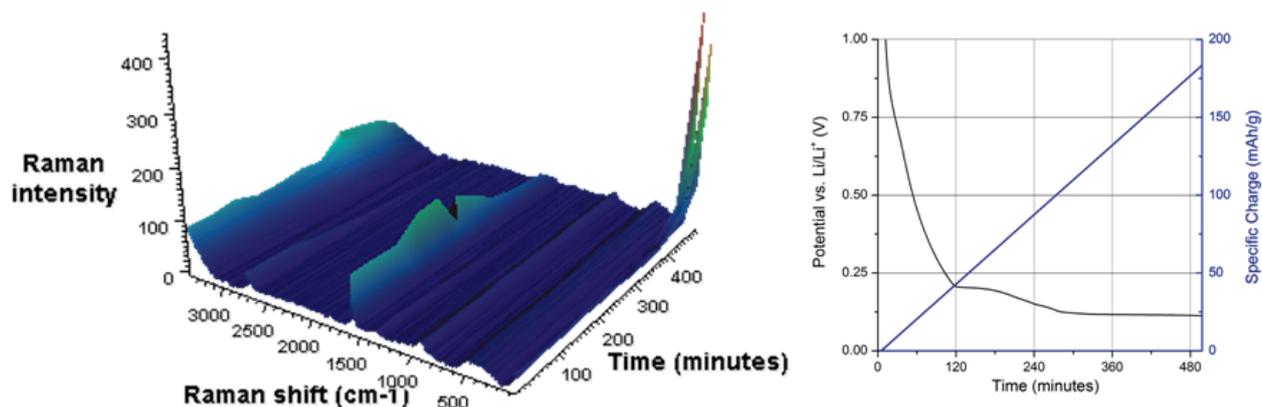


図6. 各イメージの平均スペクトルによる経時変化3D表示(左)、電気化学的サイクル: 電位E (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )、比電荷 (mAh/g) の経時変化(右)。

図8では、3点の時間のイメージのみを掲載していますが、専用のビューワーを用い、全ての時間のMCRイメージの変化を分析することで、平均スペクトルでは分からない電極のより詳細な経時変化を捉えることが可能です。イメージングに多変量解析を組み合わせることで、膨大な量のデータを分類・視覚化し、より詳細な状況を把握することができます。

### 結論

*in situ*ラマンイメージングにより、従来のシングルポイント分析では分からなかったリチウムイオン電池負極の空間的および時間的な変化を詳細に捉えることができました。

### 参考文献

1. P. Tarte, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (4) 915–923 (1967) .
2. W.B. White, B.A. De Angelis, *Spectrochimica Acta Part A* **23** (4) 985–995 (1967) .
3. R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, *Chemical Reviews* **110** (3) 1278–1319 (2010) .
4. T. Gross, C. Hess, *J Power Sources* **256**, 220–225 (2014) .
5. P. Novak, D. Goers, L. Hardwick, M. Holzapfel, W. Scheifele, J. Ufheil, A. Wursig, *J Power Sources* **146**, 15–20 (2005) .
6. C.M. Burba, R. Frech, *Applied Spectroscopy* **60** (5) , 490–493 (2006) .
7. E. Markevich, V. Baranchugov, G. Salitra, D. Aurbach, M. Schmidt, *J Electrochem Soc* **155** (2) , A132–A137 (2008) .
8. Y. Luo, W.B. Cai, X.K. Xing, D.A. Scherson, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (1) , E1–E5 (2004) .
9. T. Gross, L. Giebeler, C. Hess, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (7) , 073109-1–073109-6 (2013) .
10. K. Hongyou, T. Hattori, Y. Nagai, T. Tanaka, H. Nii, K. Shoda, *Power Sources* **243**, 72–77 (2013) .
11. J. Lei, F. McLarnon, R. Kostecky, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2) , 952–957 (2005) .

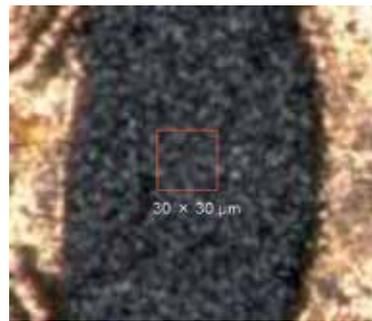


図7. 分析エリア。赤枠内をイメージングしました。

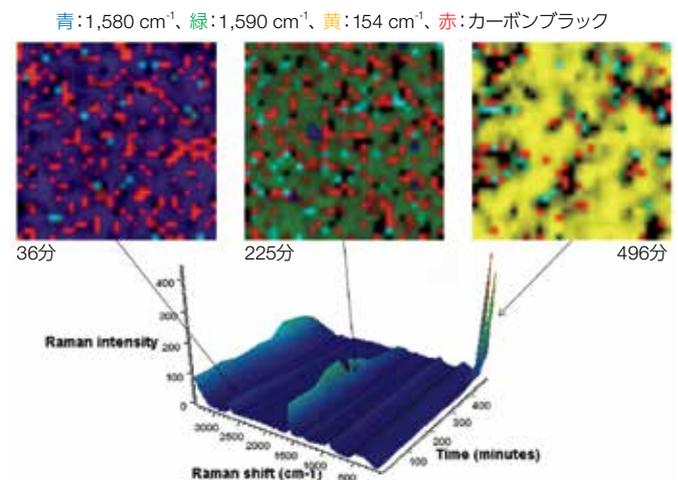


図8. MCRによる成分分布イメージ。

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。  
 © 2015, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.  
 All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.  
 EL-CELL is a registered trademark of EL-CELL GmbH.  
 実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。  
 価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。  
 標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR032-B2209CE

## サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com