



Li イオン電池正極中の Ni 価数変化のイメージング測定

田淵雅夫¹、永見哲夫²、村井崇章³、村瀬晴紀³、福岡修³

¹名古屋大学、²科学技術交流財団 ³あいち産業科学技術総合センター

キーワード : X 線イメージング、XAFS、Li イオン電池、価数変化

1. 背景と研究目的

あいち SR の BL8S2 は主にイメージング測定に使用されるビームラインであるが、単色 X 線でのイメージングを可能にするため 2 結晶分光器を備えており、XAFS 等の分光測定への応用が期待できる。実際そのような測定が可能なことを既に報告した (2019a0001 「単色 X 線による透過 2 次元イメージング測定」)。ここでは、その続報として同ビームラインが、Li イオン電池の電極の様な面積の広い試料を対象に、面内での金属元素の価数分布やその時間変化等を調べるのに有用なことを確認した。

2. 実験内容

モデル試料として、シングルセルの Li イオン電池の作製を JFE テクノリサーチ (株) に依頼した。測定の為の X 線の透過率等を考慮して、正極活物質は 25 μm の $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ とし、正負の電極はそれぞれ Al 15 μm 、Cu 10 μm とした。図 1 に電池セルの外観を示す。測定はあいち SR の BL8S2 にて行った。測定対象を Ni (K 吸収端が 8332 eV) とし、二次元 X 線検出器 (浜松ホトニクス C12849-101) を使用して、検出範囲の中心の X 線エネルギーを 8228 eV~8428 eV まで 1 eV 刻みで変化させ、透過像を撮影した。これを解析することで電池セル面内の Ni の価数分布を知ることが目的とした。測定に際しては JFE テクノリサーチ の安江様にご協力を頂き、その場で Li イオン電池の充放電を行い、充電時 SOC(State of Charge) 0, 25, 75, 100%, 放電時 SOC 75, 50, 0% で実験を行った。また、初期状態の電池に対してこの様な実験を行った後、電池セルを 60°C の恒温槽に 2 週間保管することで劣化を促し (初期に対し 75% まで容量低下)、この状態でも同様の測定を行った。初期の充放電レートは 12 mA、促進劣化品の充放電レートは 7 mA, 12 mA の二条件で実施した。

BL8S2 では、分光された X 線にはエネルギー分布がある。これを補正するため別途 Ni 箔の測定を行い、得られたスペクトルが重なるように各点のエネルギーを補正した。

3. 結果および考察

上述の様な測定を行うと、二次元 X 線検出器の 13 x 13 mm の範囲の各点 (6.5x6.5 μm) で、1 eV の分解能の Ni XANES スペクトルが得られる。図 2 に、検出器の中心位置で得られたスペクトルを示す。図は下から上に、SOC 0~100% の充電と、SOC 100~0% の放電実験を 3 回行った時のスペクトル変化を示している。各充放電のサイクルでは、例えば 8355 eV 付近のピーク (ホワイトライン) が一旦高エネルギー側にシフトして、また戻ってくるなど、充放電に伴って Ni の価数が 2 価寄りから 3 価寄りに変化した後



図 1 シングルセル Li イオン電池の外観
正極 : $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$
負極 : 人造黒鉛
電解液 : $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{EMC}/\text{DMC}$

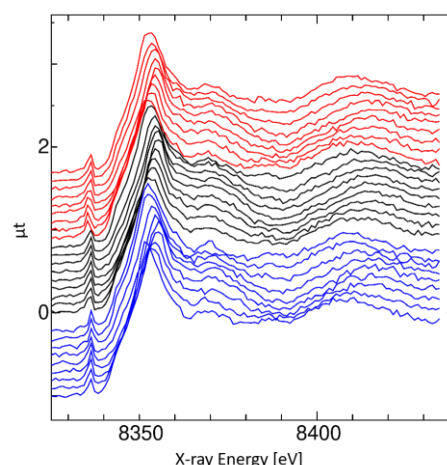


図 2 二次元検出器の中心位置で計測された XANES スペクトル。
青 : 初期品 (レート 12 mA)
黒 : 促進劣化品 (レート 7 mA)
赤 : 促進劣化品 (レート 12 mA)

2 価寄りに戻ってくることを示す変化が観察される。しかし、この中心部のスペクトルはややノイズが大きいこともあり、これだけを見ていると初期品と促進劣化品の状態に変化があるかどうかなどは判断が難しい。

そこで、充放電のサイクルに伴って価数の違う Ni がどのように分布しているかを 2 次元のマップとして図 3 に示す。図 3 を見ると、初期品では充電開始前はほぼ Ni^{2+} 100% の状態にあることが分かる。そこから充電すると、2 価と 3 価の存在比は逆転するが、SOC 100% でも Ni^{3+} の割合は 100% には至らず、数% Ni^{2+} が残存している。さらに放電を行い SOC 0% に戻ってきた時には、ほとんど初期状態と同じ状態になっているが、わずかに Ni^{3+} も観察される。

次に促進劣化品のレート 7 mA の解析結果を見ると、充電開始前でも多少 3 価寄りの状態になっている。SOC 100% にすると、初期品に比べて Ni^{2+} の残存割合が減り Ni^{3+} 100% の状態に近づいている。

レート 12 mA の実験では透過像からわかる様に、なにか気泡のようなものが発生していた（一晚放置中に増大）。充電の際にはこの部分の Ni^{2+} から Ni^{3+} への変化がほとんど起こらない。一方、放電してみると逆に気泡の周辺部分にはやや Ni^{3+} 寄りの状態が残った。これは、気泡の部分が電極と接触しておらず、電界がかからない状態になっていて、面内の拡散で緩やかな電荷移動が起こったと考えると説明がつく。

4. 結論

あいち SR の BL8S2 で二次元検出器を使って行う分光スペクトル測定は、今回の電池セルの様にある程度の大きさをもった試料の面内の状態変化を調べることに使用可能なことが分かった。各状態で 2 次元の XANES スペクトルを得るのに必要な時間は数分程度なので、今回の様に充放電実験を行いながら途中の状態を観察するような比較的ゆっくりとした時間変化を追う実験は十分遂行可能である。速い場合には 1 時間～30 分程度の間の変化を追う実験が可能と考えられる。2 次元検出器自体はビデオレートでの撮影が可能なので、エネルギーを固定して透過像を観察しながら実験を行い、特徴的な点を選んで XAFS 測定も行うなどの工夫をすればより速い変化を追う実験にも応用可能だと期待できる。

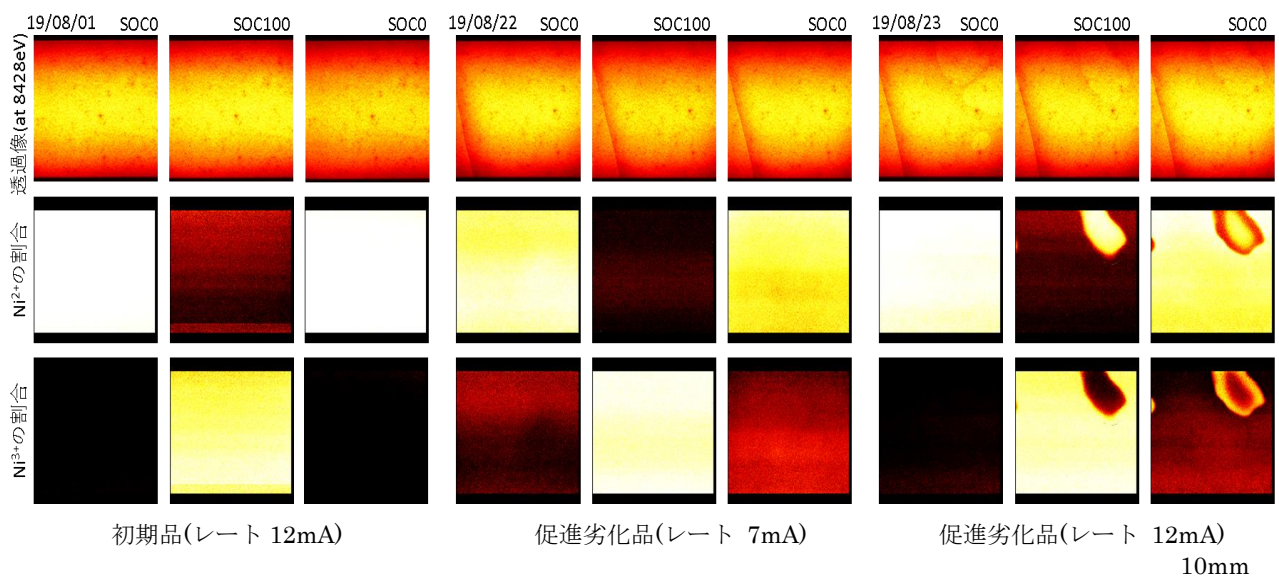


図 3 観察した透過像(at 8428eV)と、2 次元の面内各点の XANES スペクトルを解析して得られた Ni^{2+} 、 Ni^{3+} の存在割合。存在割合は相対的で 8/23 の SOC 0, 100% の時の観察範囲中心のスペクトルをそれぞれ Ni^{2+} 、 Ni^{3+} の標準スペクトルと考えて解析