



リチウムイオン電池充放電状態の 2 次元 XAFS 観察 (重点 I2)

渡辺 義夫¹, 田渕 雅夫^{1,2}, 八名 拓実², Chayanaphat Chokradjaroen²,

小西 功次³, 大島 正稔³, 渡部 孝²

¹ 科学技術交流財団, ² 名古屋大学, ³ 河村電器産業

キーワード : リチウムイオン電池, 2 次元, XAFS

1. 背景と研究目的

高性能二次電池開発のための材料設計・プロセス開発へフィードバック可能なデータ収集技術及び機械学習/深層学習による特性予測技術 (最適材料設計、セル構造・プロセス開発、寿命評価 etc.) の開発を目的として研究を進めている。本研究では、その一環として、ラミネート型リチウムイオン電池の充放電状態を 2 次元的に可視化することを目指し、透過 2 次元イメージング法[1]-[2]を用いた正極材料の 2 次元 XAFS 測定を試み、価数分布の評価可能性を調べている。

2. 実験内容

試料は、未来エナジーラボ(株)に依頼して製作されたラミネート型リチウムイオン電池 3 個を用いた。正極側は、LMO・NCA74 μm +アルミ箔 20 μm +LMO・NCA74 μm の厚さ構成の 1 枚電極、負極側は、グラファイト 60 μm +銅箔 10 μm +グラファイト 60 μm の厚さ構成の 2 枚電極からなる。測定対象を Mn (K 吸収端が 6550 eV)とし、視野 13 mm $\times$ 13 mm、ピクセルサイズ 6.5 μm の X 線 CMOS カメラ (浜松ホトニクス製 C12849-101U) を使用して、検出範囲の中心の X 線エネルギーを 6525 eV $\sim$ 6575 eV まで 0.25 eV 刻みで変化させ、30 sec の照射時間で 201 枚の透過像を撮影した。これを解析することでリチウムイオン電池単セル面内の Mn 価数分布を取得することを目的としている。測定前にはリチウムイオン電池の充放電を行い、充電状態 SOC(State of Charge) 50, 100%, および 0%の放電状態に調整した 3 個を準備して、それぞれ測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 は、SOC100%(満充電)の試料の 2 次元のマップ像を示している。図 1 には、測定した視野の位置が分かるように予め電池の上に張り付けた銅ワイヤが黒く映っている。また、単色放射光光源の強度分布に対応する上下方向のコントラストの違い以外、強度ムラが観察されていない。今回の実験では、試料の厚さ調整の準備不足とビームタイムが限られていたため、同一試料での充放電状態の違いを評価できないことから、SOC の異なる試料を準備して比較を行った。図 2 は、それぞれの試料の視野中心位置付近のプリエッジピーク近傍のスペクトルを比較した結果を示している。文献[3]と同様、1s から 3d e_g への遷移に対応するプリエッジの低エネルギー側のピークで規格化したスペクトルで示している。図 2 において、オレンジ色の矢印に示す通り、高エネルギー側のピークが文献[3]と同じ挙動をしていることから充放電に依存した Mn 価数の挙動を示しているものと推測される。

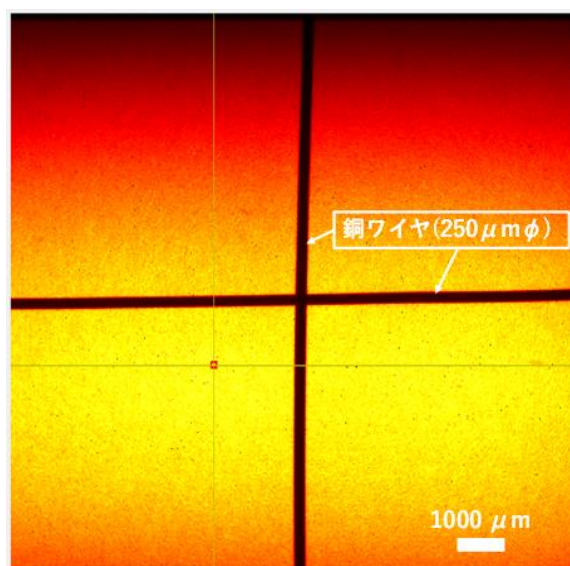


図 1 SOC100%(満充電)試料の 2 次元マップ像

図 2 において、オレンジ色の矢印に示す通り、高エネルギー側のピークが文献[3]と同じ挙動をしていることから充放電に依存した Mn 価数の挙動を示しているものと推測される。

4. 今後の課題

今回の実験では、プリエッジピークで充放電状態による違いによる評価可能性を示すことが出来たものの、ラミネート型リチウムイオン電池の厚さ、特に正極材料の厚さ調整の準備不足から、Mn K 吸収端ピーク（ホワイトライン）を得ることが出来なかった。この厚さの問題を解決することで、2次元 XASF による充放電状態の可視化、更には充放電サイクル試験後の状態変化の観測を実施することが出来ると考えている。

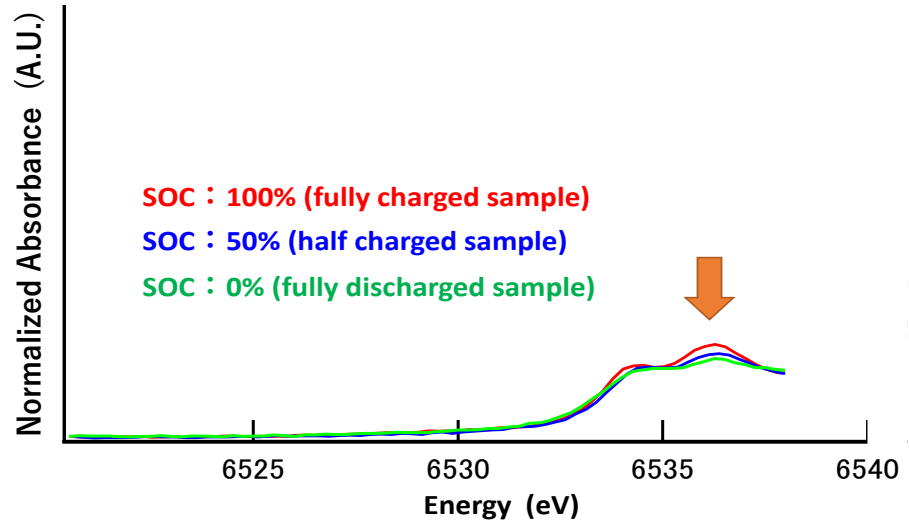


図2 視野中心位置付近のプリエッジピーク近傍スペクトルの比較結果

5. 参考文献

- [1] あいちシンクロトロン光センター 2019 年度 公共等利用成果報告書 実験番号 2019a0001.
- [2] あいちシンクロトロン光センター 2019 年度 公共等利用成果報告書 実験番号 2019a0026.
- [3] A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, M. Hatano, H. Horie, and Y. Ohsawa, *J. Power Sources* **196**, 6828 (2011).