



リチウムイオン電池充放電状態の 2 次元 XAFS 観察 2（重点 I 2）

渡辺 義夫¹，田淵 雅夫^{1,2}，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

カーボンニュートラル、カーボンゼロを目指した高性能・長寿命な二次電池開発が急務である。そのためには、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.）の開発が必要となる。本研究では、その一環として、パウチ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、特性変化と価数分布の因果関係の評価を進めている。

2. 実験内容

前回の実験では、正極材料の厚さ調整の準備不足から、Mn K 吸収端のプリエッジピークで充放電状態の違いによる評価の可能性を示すことが出来たものの、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[3]。そこで今回の試料は、前回よりも全体の厚さが薄いパウチ型ラミネートセル 8 個を用意した（未来エナジーラボ(株)製）。正極側は、「LMO・NCA+アルミ箔+LMO・NCA」の構成で、厚さの設計値は $118\mu\text{m}$ の 1 枚電極とした。負極側は、「グラファイト+銅箔+グラファイト」の構成で、厚さの設計値は $76\mu\text{m}$ の 2 枚電極からなる。セルの劣化を比較評価するため、初充電時にラミネート型セル電極同士の密着性を考慮した条件（I）と考慮しない条件（II）の 2 組 4 セルずつグループに分けを行った。今回は、正極材料 LMO・NCA のうち、前回の Mn に比べて K 吸収端のエネルギーが高い Ni（K 吸収端が 8333eV ）を測定対象にすることで、Ni K 吸収端ピーク（ホワイトライン）の測定を試みることにした。視野 $13\text{mm}\times 13\text{mm}$ 、ピクセルサイズ $6.5\mu\text{m}$ の X 線 CMOS カメラ（浜松ホトニクス製 C12849-101U）を用いて、検出範囲中心の X

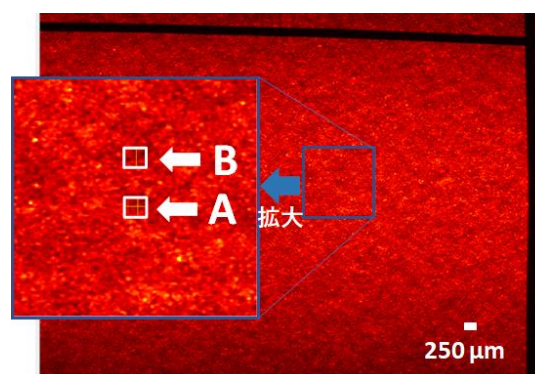


図1 SOC100% (満充電)試料の 2 次元マップ像

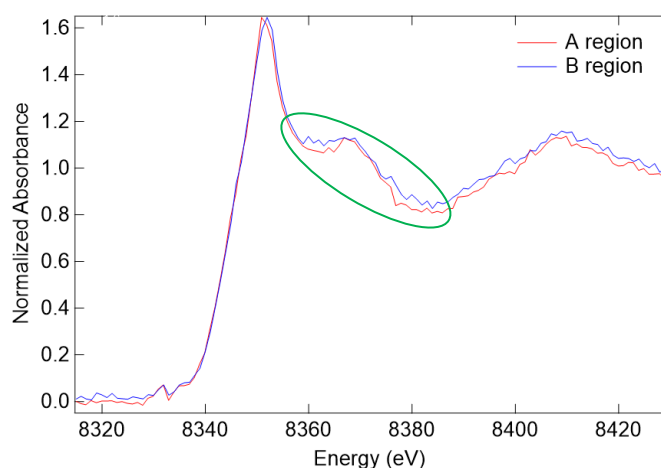


図2 XAFS スペクトル結果
(10×10 ピクセル (= $65\mu\text{m}\times 65\mu\text{m}$))

線エネルギーを $8228\text{eV}\sim 8428\text{eV}$ まで 1.0eV 刻みで変化させ、1sec の照射時間で 201 枚の透過像を撮影した。リチウムイオン電池単セル面内の Ni 価数分布を取得することを目的としている。測定は、リチウムイオン電池を満充電状態 SOC(State of Charge)100%の測定から行い、その後、50%、0%まで放電

することで、それぞれ 8 個について同様の手順で測定を実施した。

3. 結果および考察

図 1 は、満充電 (SOC100%) セルの Ni K 吸収端近傍の 2 次元マップ像 (8337.8 eV) を示している。前回の実験と同様、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 (250 μm ϕ) が黒の太線として映っている。また、上下方向の端では単色放射光光源の強度分布に対応した若干の強度斑ムラが観察されているものの、Ni K 吸収端の $\Delta\mu_t$ に由来したコントラストが観測されているのが分かる。また、図中には、領域を拡大した 2 次元マップ像も示している。図 2 は、図 1 中の領域を拡大した図中に矢印で示した A と B それぞれの領域 (10 $\times$ 10 ピクセル (=65 μm $\times$ 65 μm) の XAFS スペクトルを示している。図中の緑線で囲まれたスペクトル領域がそれぞれの位置でスペクトル形状が少し異なっていることから、位置に依存して正極での充電状態の違いが観測されているものと推測される。また、図 3 (a)と(b)は、初充電時にラミネート型セル電極同士の密着性の条件の異なる試料 I と II の充電状態 (SOC=100%) と放電状態 (SOC=0%) の XAFS スペクトルを示している。ここでは、200 $\times$ 200 ピクセル (=1.3 mm $\times$ 1.3 mm) の XAFS スペクトルであり、図 2 に比べて 400 倍の領域からの XAFS スペクトルであることから、S/N 比の良い良質なスペクトルが得られている。また、(a)と(b)それぞれの XAFS スペクトルの結果が示す通り、充電状態から放電状態にすることで、ホワイトライン (8350 eV 付近) が低エネルギー側に約 1 eV シフトしている[4]。この結果は、Ni の価数が 3 価寄りから 2 価寄りに変化したことを示しており、このことから、充放電に依存した Ni の価数変化を 2 次元 XAFS で捉えたと考えている。

今回の実験では、2 次元 XAFS を用いて充放電に依存した Ni の価数変化のマッピングを得ることができた。今後は、充放電を繰り返すことで Solid Electrolyte Interphase (SEI) 中に残される Li が電池寿命を決めていると推測されていることから[5]、充放電サイクル試験後の Ni 価数の二次元可視化実験を行うことで、リチウムイオン電池の劣化および寿命評価へと繋げていく予定である。

4. 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] あいちシンクロトロン光センター 2020 年度 公共等利用成果報告書 実験番号 2020a0030.
- [4] A. Ito, et al., *J. Power Sources* **196**, 6828 (2011).
- [5] C. Fang, et al., *Nature* **572**, 511 (2019).

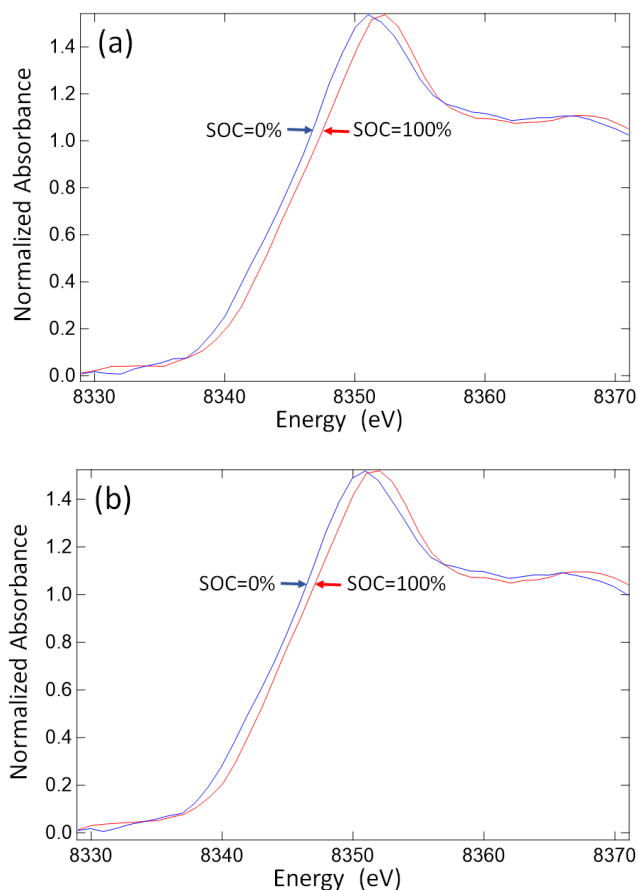


図 3 充電状態 (SOC=100%) と放電状態 (SOC=0%) の XAFS スペクトル
((a)と(b)は、FC 時のセル押さえ状態の異なる試料)