



リチウムイオン電池充放電状態の2次元 XAFS 観察 3（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、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、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

前回までの実験で、1.3 mm×1.3 mm 領域からの透過2次元イメージング法による Ni K 吸収端の XAFS スペクトルについて、充電状態と放電状態とを比較することで充放電に依存した Ni の価数変化を捉えることに成功している [3]-[4]。そこで今回の実験では、リチウムイオン電池の劣化状態を調べることを目的として、前回と同様の試料、即ち、初充電時にラミネートセルの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組のグループから1個ずつ2個のセルを用いて、 -10°C の条件下で 2000 回の充放電サイクル試験を実施した。2次元 XAFS 測定装置の配置写真を図 1 に示す。前回の実験と同様、視野 13 mm×13 mm、

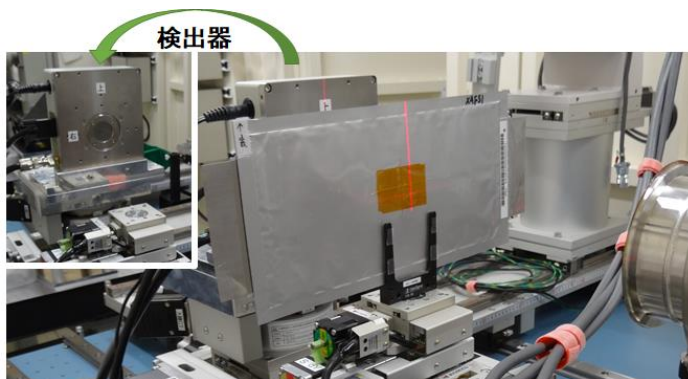


図 1 透過 2 次元 XAFS 測定装置の配置写真

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）を検出器として用いた。検出範囲中心の X 線エネルギーを 8228 eV~8428 eV まで 0.5 eV 刻みで変化させ、1sec の照射時間で 401 枚の透過像を撮影した。この方法によりセル面内の 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、0%まで放電することで、それぞれ2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

今回のビームタイムは1シフト（4時間）と限られた時間内で実施したため、2個セルについて、比較できる実験データが少ないものの、多くの有用な結果が得られた。図 2 (a) と (b) は、それぞれ条件 I と II の2個のセルについて、 200×200 ピクセル（ $=1.3 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ ）領域の XAFS スペクトルを示している。充放電サイクル試験前の充電状態（SOC=100%）と放電状態（SOC=0%）の XAFS スペクトルを比較して分かる通り、条件 I と II 共に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。この結果は、前回の実験結果に一致しており、

前回の実験結果の再現性を確認することができた。また、 -10°C 条件下の2000回充放電サイクル試験後に測定した充電状態のXAFSスペクトルは、条件IとII共に、ホワイトライン（8350 eV 付近）が低エネルギー側にシフトしている。さらに、条件IIの結果しか実験データが得られていないものの、 -10°C で2000サイクル経過後はSOC=100%に戻してもほぼSOC=0%と同じエネルギー位置に吸収端が出現する。以上の結果は、 -10°C の環境下では、充放電サイクルを繰り返すうちに Li^+ の移動が滞り、正極側から負極側へ正常に移動できていないことを示唆している。

今後、 -10°C 条件下におくる充放電サイクル試験後のセルの充電性能と今回の実験結果とを比較するとともに、ラミネート型リチウムイオン電池の特性変化と価数分布との関係を調べ、電池セルの劣化および寿命評価へと繋げていく予定である。

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] 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] 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 2020a0068.

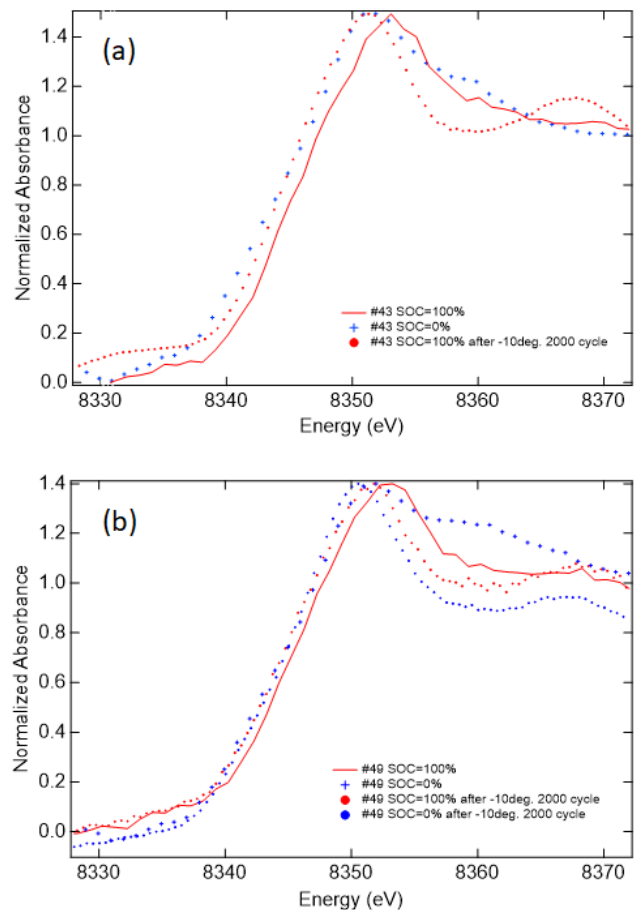


図2 充電状態と放電状態のXAFSスペクトル (a)は、条件Iの試料、(b)は、条件IIの試料