



## リチウムイオン電池充放電状態の2次元 XAFS 観察 4 (重点 I 2)

渡辺 義夫<sup>1</sup>, 田淵 雅夫<sup>1,2</sup>, 小西 功次<sup>3</sup>, 大島 正稔<sup>3</sup>, 渡部 孝<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 科学技術交流財団, <sup>2</sup> 名古屋大学, <sup>3</sup> 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

これまでの実験で、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すると共に、-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 スペクトル変化について報告している[3]-[5]。今回の実験では、45°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 スペクトル変化について報告する。ラミネート型リチウムイオン電池の試料は、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のセルを用いて、45°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 測定装置の配置は前回の実験と同一条件である。視野 13 mm×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)を検出器として用いる。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。

### 3. 結果および考察

表1は、45°Cに設定した恒温槽内で2000回の充放電サイクル試験を行った結果を示している。1回目の放電容量に比べ、2000回目の放電容量は、69%に減少していることが分かる。このセルに対して、2000回充放電サイクル試験後に常温条件下で満充電状態 SOC(State of Charge) 100%にしてから、2次元 XAFS 測定を行うと共に、その後、放電状態 SOC 0%にしてから2次元 XAFS 測定を行った。図1は、200×200ピクセル(=1.3 mm×1.3 mm)領域の XAFS スペクトルを示している。また、図1には、2000回充放電サイクル試験前に満充電状態 SOC 100%等の条件下で予め電池性能を把握するため、2次元 XAFS 測定を行い、それらの結果も合わせて示している。実線で示す通り、2000回充放電サイクル試験前では、満充電状態(赤色線) SOC 100%から放電状態(青色線) SOC 0%にすることで、ホワイトライン

表1 ラミネート型リチウムイオン電池の充放電サイクル試験結果

恒温槽温度	1回目の放電容量	2000回目の放電容量	変化量
45 °C	365.64 mAh	251.70 mAh	113.94 mAh

(8350 eV 付近) が低エネルギー側に約 1.7eV シフトしている。これは、放電に依って  $\text{Li}^+$  が正極側に移動すること(Ni が還元されること)で良く説明できる。また、その後の満充電状態(緑色線)で、再びホワイトラインが高エネルギー側にシフトしていることから、充電に依って  $\text{Li}^+$  が負極側に移動すること(Ni が酸化されること)で良く説明できる。一方、45°C条件下の2000回充放電サイクル試験後に満充電状態 SOC 100%にして、測定した XAFS スペクトル(紫色点線)は、ホワイトライン (8350 eV 付近) がサイクル試験前の満充電状態に比べて低エネルギー側にシフト

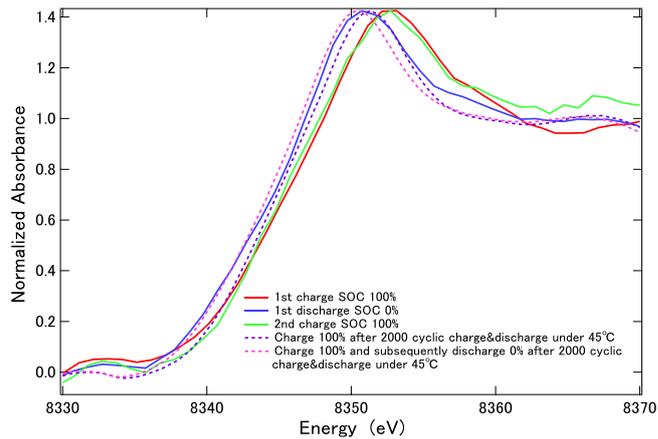


図 1 45°C, 2000 回充放電サイクル試験前後の充放電状態の 2 次元 XAFS 測定結果

トしている。その後、充電状態から放電状態にした XAFS スペクトル(ピンク色点線)は、サイクル試験前の放電状態とほぼ同じエネルギー位置である。以上の結果は、前回報告した -10°C の環境下の充放電サイクル試験の結果とほぼ同じ傾向をしている。即ち、充放電サイクル試験を繰り返すうちに、 $\text{Li}^+$  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、各種温度条件下における充放電サイクル試験後のセルの充放電性能と XAFS 測定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。

#### 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] 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.
- [5] あいちシンクロトロン光センター 2021 年度 公共等利用成果報告書 実験番号 2021a0025.