

SPring-8利用推進協議会 ガラス・セラミックス研究会(第2回)

「ガラス・セラミックス材料の構造を分析・解析するためのX線回折法の利用」

放射光を用いたリチウムイオン二次電池用 正極材料の評価・解析技術

小林 弘典

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

蓄電デバイス研究グループ 研究グループ長

関西大学 客員教授

2011年8月12日(金) 研究社英語センタービル

講演内容

1. 産総研関西センターの御紹介
2. 電気自動車の電池への要求特性
3. Li-ion二次電池の作動原理
4. 放射光及び中性子を用いたバルク構造解析
5. 放射光を用いた表面構造解析

講演内容

1. 産総研関西センターの御紹介
2. 電気自動車の電池への要求特性
3. Li-ion二次電池の作動原理
4. 放射光及び中性子を用いたバルク構造解析
5. 放射光を用いた表面構造解析

産業技術総合研究所(関西センター)

● AIST Kansai

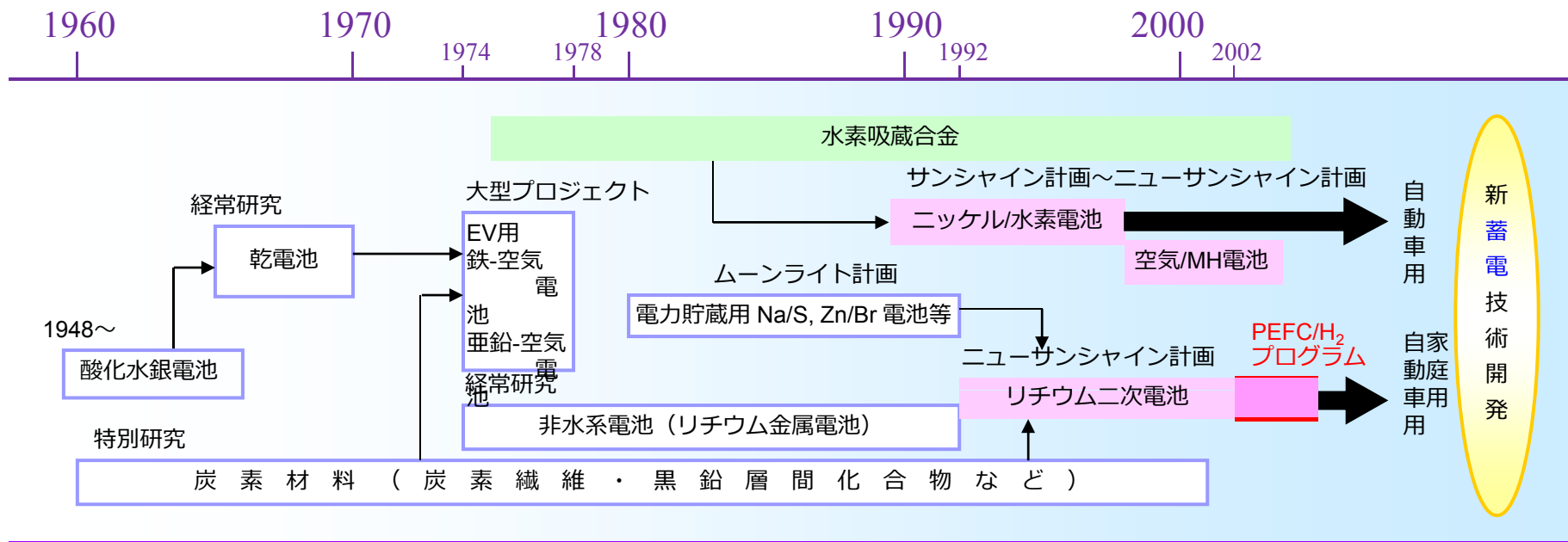
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka
563-8577, Japan Tel +81-72-751-9601



□ ユビキタスエネルギー研究部門



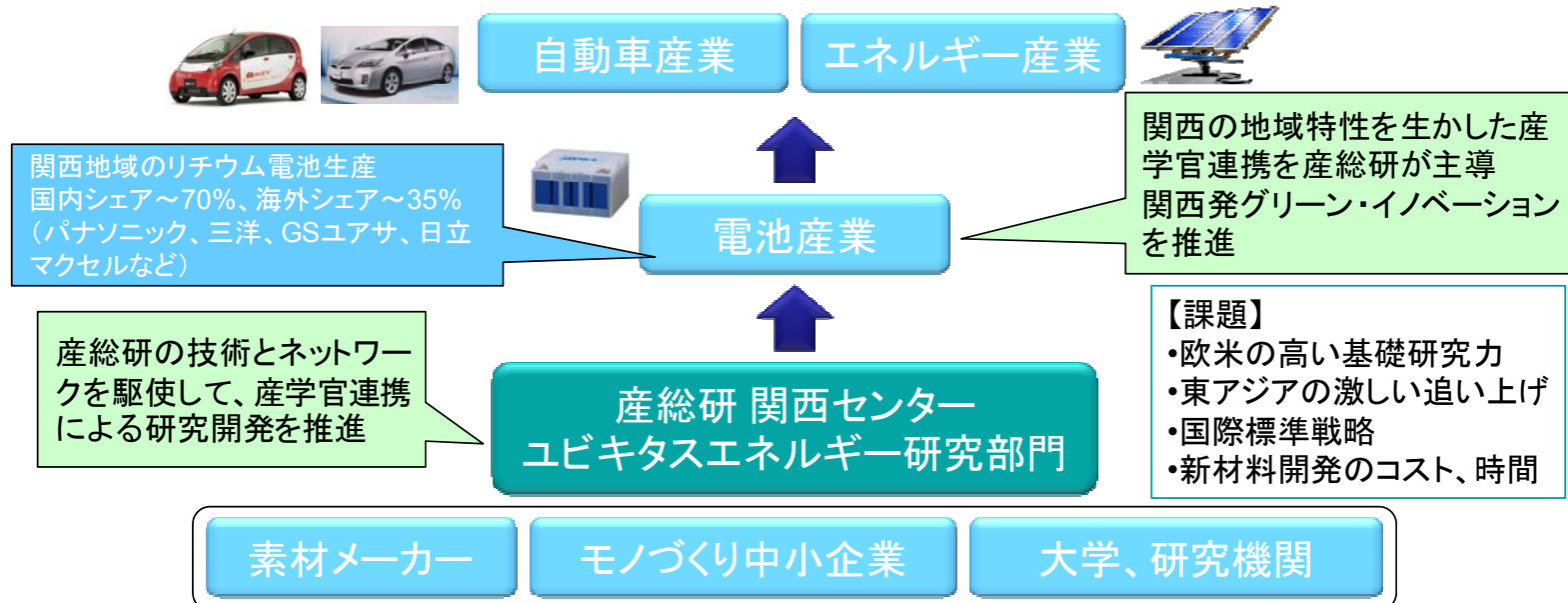
関西センターでの電気化学デバイス研究の変遷



蓄電池・燃料電池 産学官連携研究の歴史



電池産業の振興と産学官連携の推進



現在参画中の国家プロジェクト等

[METI 新エネ課・自動車課] 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発(Li-EAD) (2007～)

・産総研、電中研、日本自動車研究所 他【劣化機構解明 評価法開発】

[METI 新エネ課・自動車課] 次世代エネルギー・社会システム実証事業(2010～)

・日本自動車研究所、産総研、東大 他【車載電池の残存性能評価法開発】

[METI 新エネ課] 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING) (2009～)

・京都大学、産総研 他【反応解析基盤技術開発、高度解析技術開発】

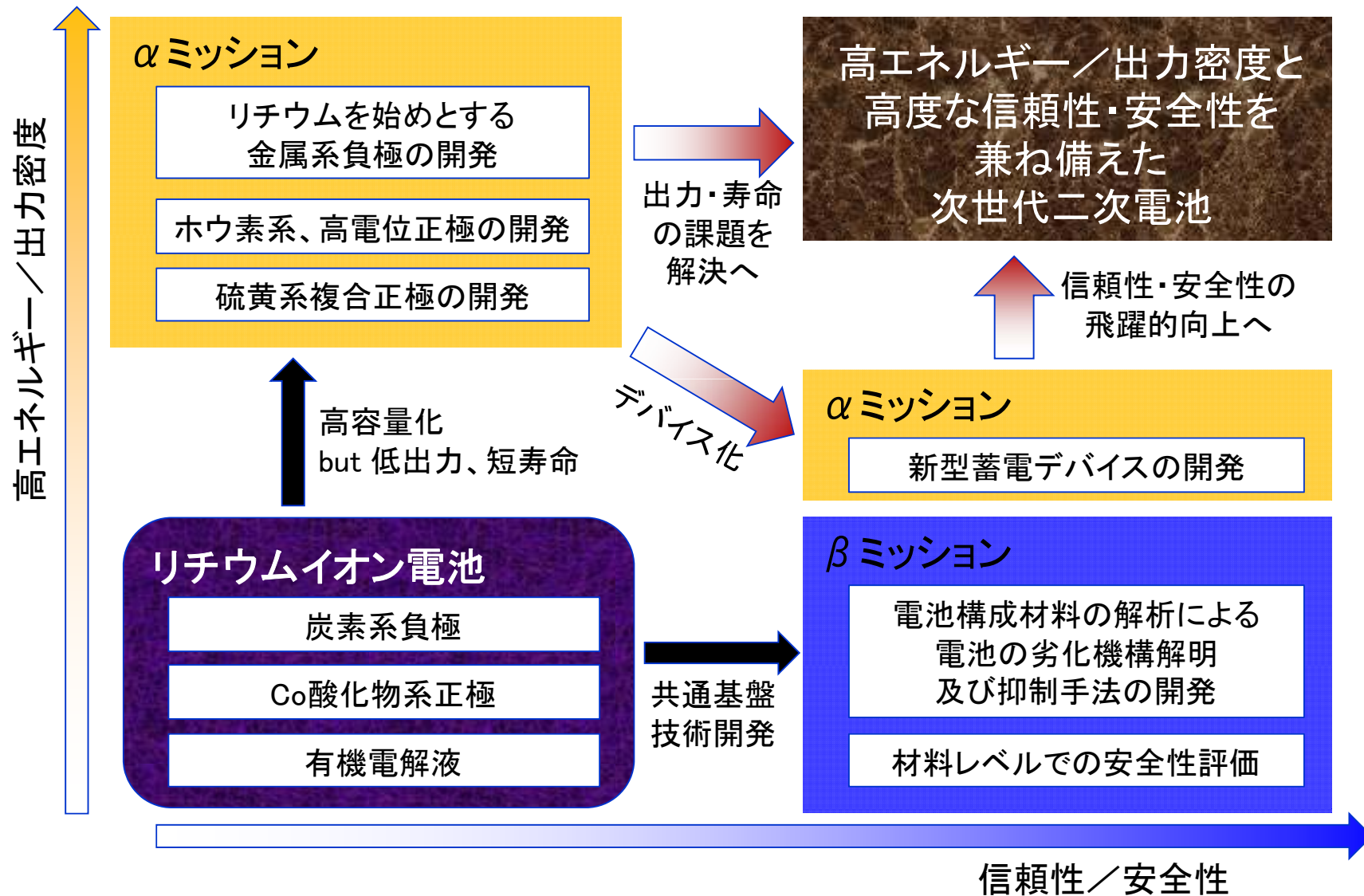
・産総研、パナソニック、日立マクセル、本田技術研究所 他【材料革新技術開発】

[METI 研究開発課・化学課] 蓄電池評価研究センター拠点整備(2009)

・技術研究組合 リチウムイオン電池材料評価研究センター 設立(16社、AIST) (2010～)

【電池材料評価を通して産産連携の拡大】

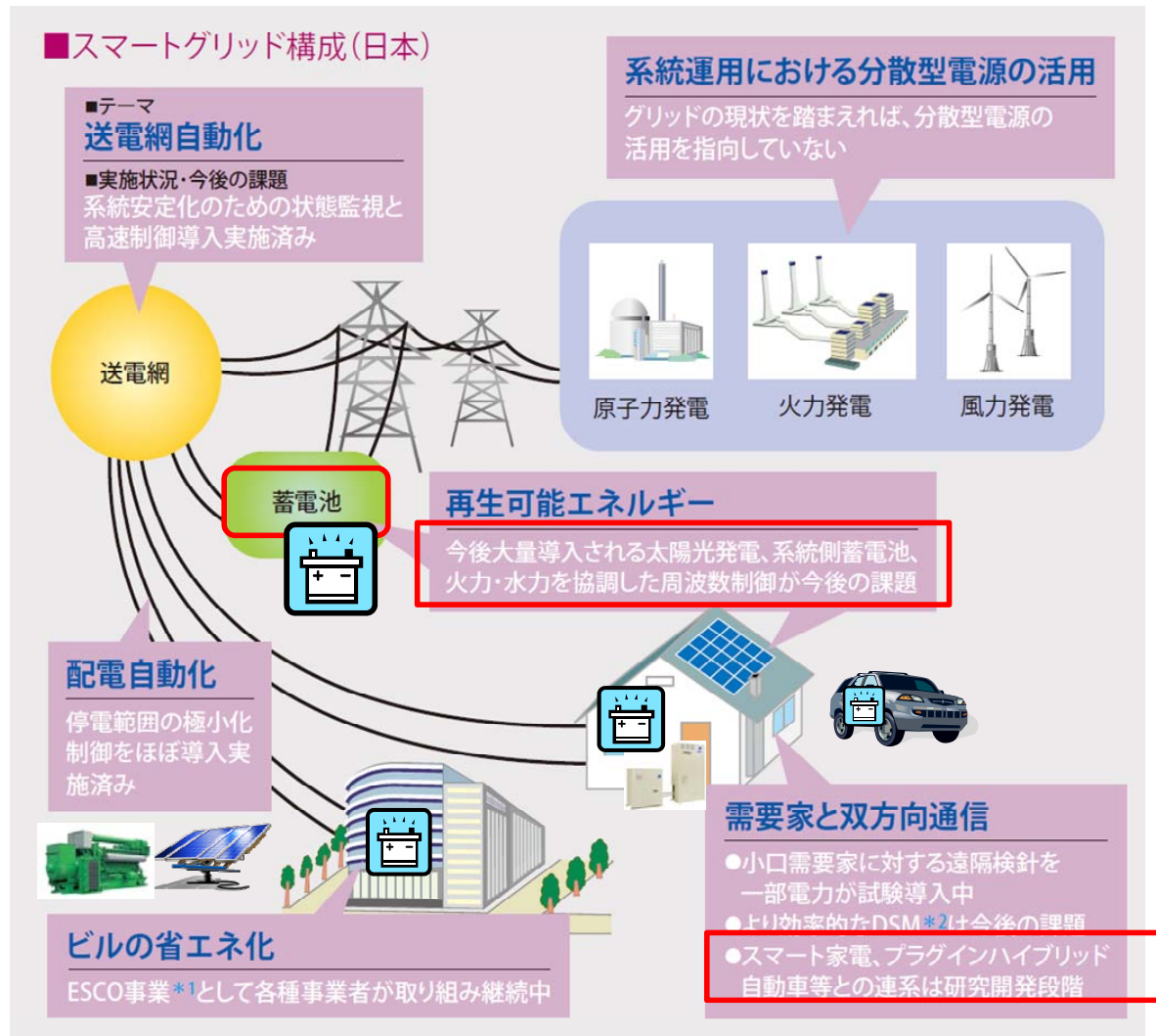
当研究グループの取り組み



講演内容

1. 産総研関西センターの御紹介
2. 電気自動車の電池への要求特性
3. Li-ion二次電池の作動原理
4. 放射光及び中性子を用いたバルク構造解析
5. 放射光を用いた表面構造解析

スマートグリッドと蓄電技術



原図出典:NEDO資料、<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/focus/34/06.pdf>

スマートグリッド

情報技術を活用した
電力需給状況の把握と
電力ベストミックスによる
総合高効率化

再生可能エネルギーや
電気自動車等の導入量
増加にも対応

米国では老朽化した電力グリッドの更新を促進する戦略。

欧州は社会科学視点、日本は技術先導視点が強いとも言われる。

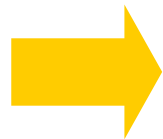
発展途上国向けエネルギービジネスと言う視点もある。(地域性に依存)

自動車用LIBの世界市場拡大への期待

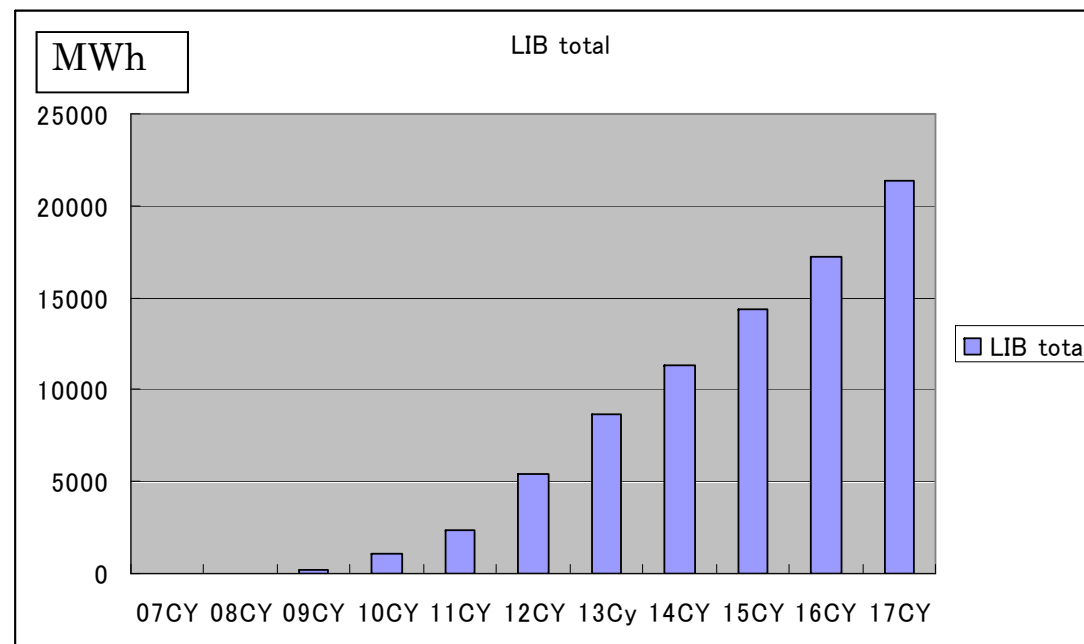
世界需要予測: 約21,000 MWh (2017年)

世界市場規模: 約6,300億円

(仮に、2015年頃のNEDOロードマップのコスト目標である、3万円/kWhと仮定)



経済効果は極めて大(2008年の民生用蓄電池の世界市場規模である約9,000億円の7割の規模に到達)

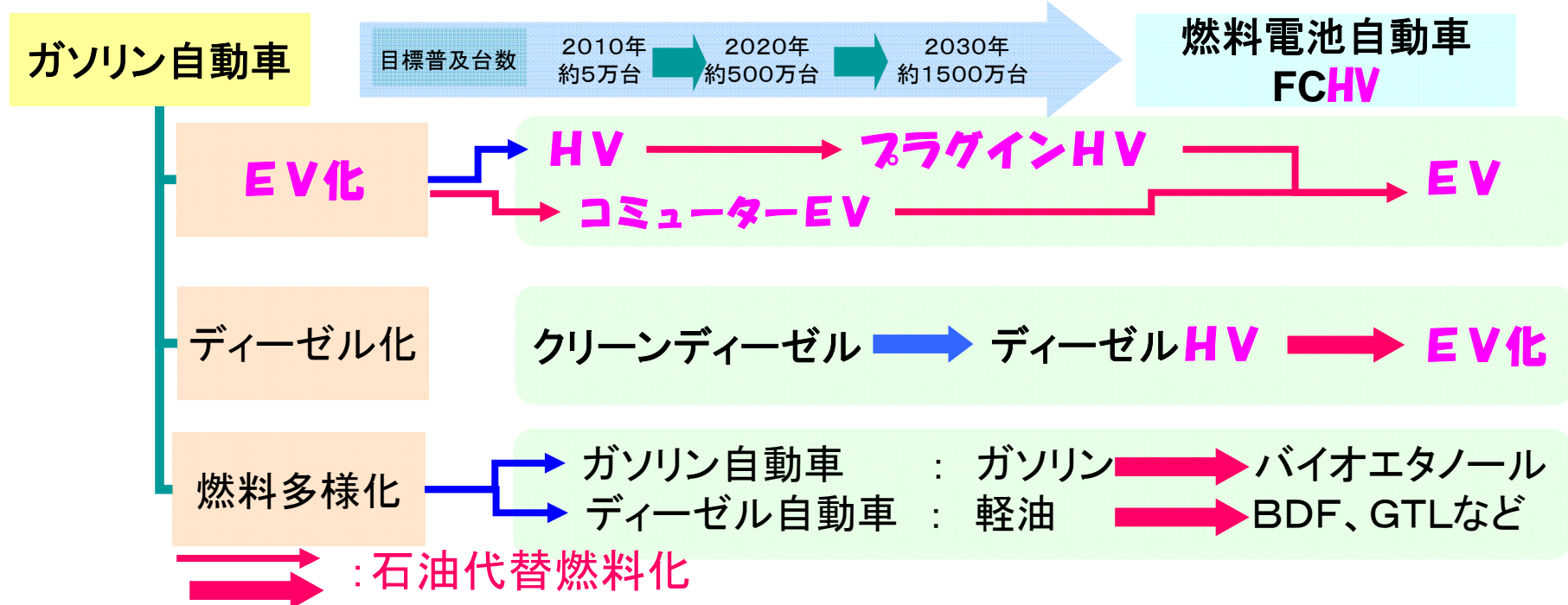


(出典: NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発プロジェクト」
(中間評価)第1回分科会 資料5-1)

自動車エネルギー技術の多様化と電池技術

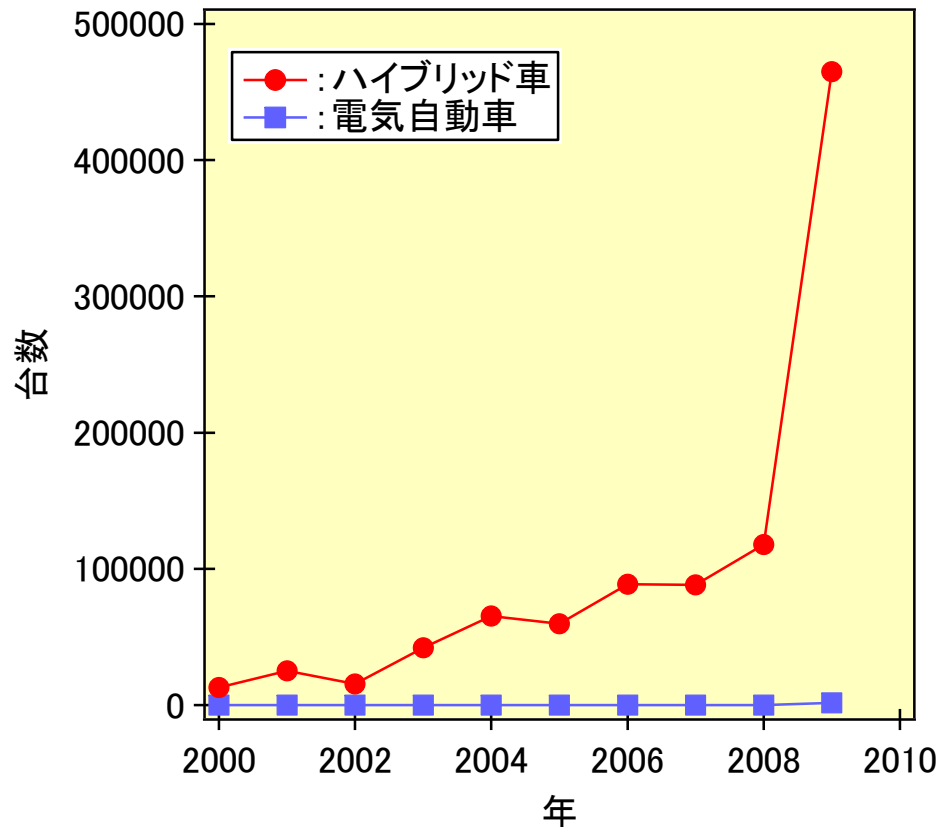
電動車両への期待

- 資源制約の高い石油への依存度100% → 脱石油
- 我が国における全 CO₂ 排出量の約1/5 → 低CO₂負荷
- 低いエネルギー効率 → 高効率化
- 環境汚染



(出典: 経済産業省 新世代自動車の基礎となる次世代電池技術に関する研究会(座長 石谷慶應義塾大学大学院教授)報告「次世代自動車用電池の将来に向けた提言(2006年8月)」)

低公害車出荷・販売台数の推移



低公害車出荷台数の推移 (出典: JAMA)

2011年1月~3月の販売台数推移

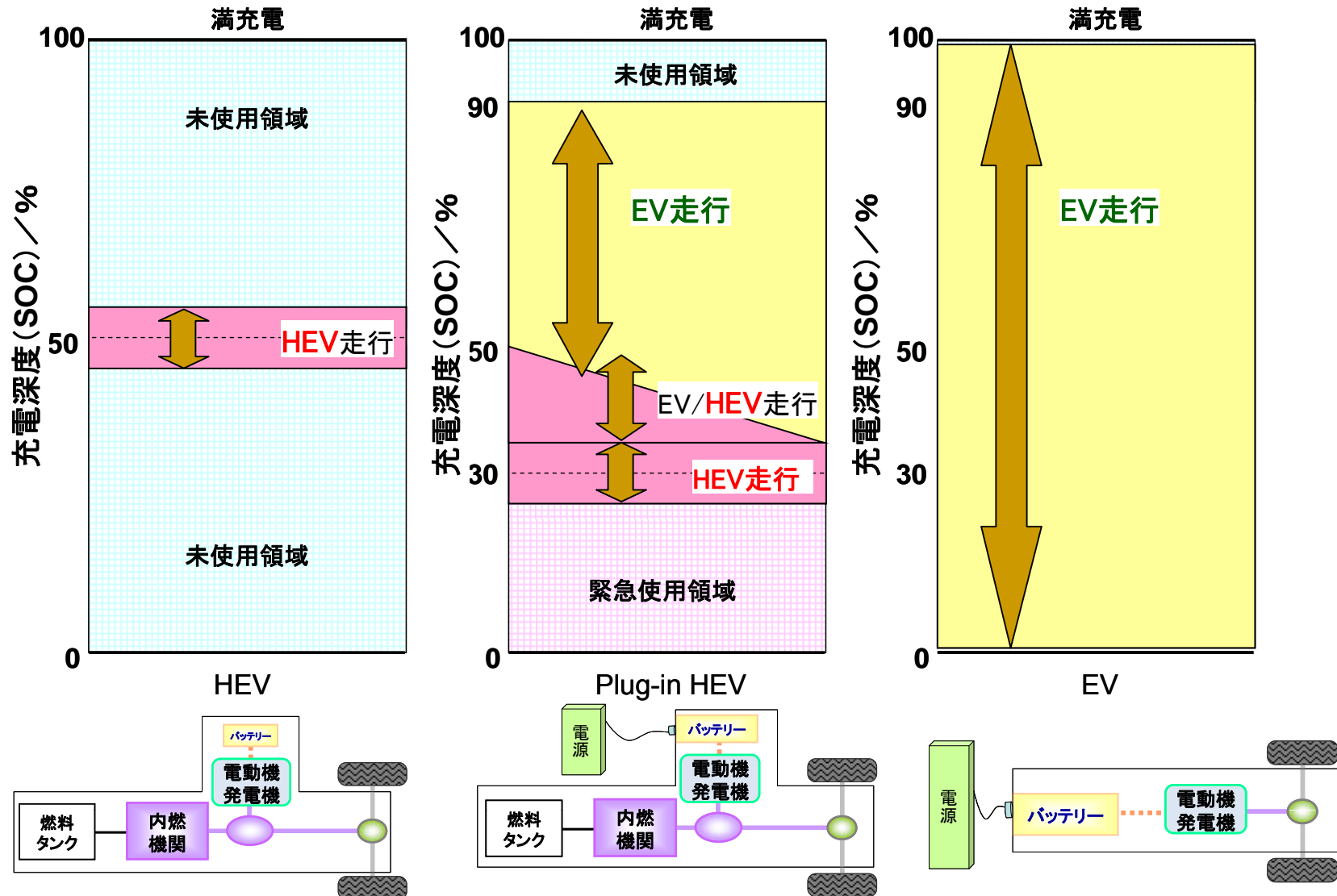
	1月	2月	3月
乗用車(台数)(出典:社団法人 日本自動車販売協会連合会 統計資料)			
1位	フィット 14,873	プリウス 19,110	フィット 22,284
2位	プリウス 13,711	フィット 16,876	プリウス 19,702
3位	ヴェッツ 11,018	ヴェッツ 16,484	ヴェッツ 13,915
4位	ラクティス 6,806	セレナ 9,646	セレナ 9,575
5位	フリード 5,274	フリード 7,032	フリード 8,608

2010年4~2011年3月の日本でのプリウスの販売比率は、
普通車:22.2%;乗用車合計(普通車+小型車):10.6%

国産の電動車両の仕様

車名	EV		PHEV	HEV	
	iMiEV (三菱)	LEAF (日産)	プラグインHV (トヨタ)	新型プリウス (トヨタ)	フィット (ホンダ)
全長×全幅 ×全高	3,395×1,475 ×1,600 mm	4,445×1,770 ×1,545 mm	4,445×1,725 ×1,490 mm	4,460×1,745 ×1,490 mm	3,900×1,695 ×1,525 mm
車両重量	1,080 kg	1,520 kg	1,360 kg	1,350 kg	1,130 kg
乗車定員	4名	5名	5名	5名	5名
最高速度(EV走行時)	130 km/h	>140 km/h	100 km/h	---	---
一充電走行距離	160 km (10・15)	200 km (JC08)	23.4 km (JC08)	---	---
モーター(最高出力)	47 KW	80 KW	60 KW	60 KW	10 KW
電池種類	LIB	LIB	LIB	Ni-MH	Ni-MH
総電圧	330 V	360 V	345.6 V	202 V	(100 V)
総電力量	16 kWh	24 kWh	5.2 kWh	1.3 kWh	(0.6 kWh)

自動車用LIBの運用方法について

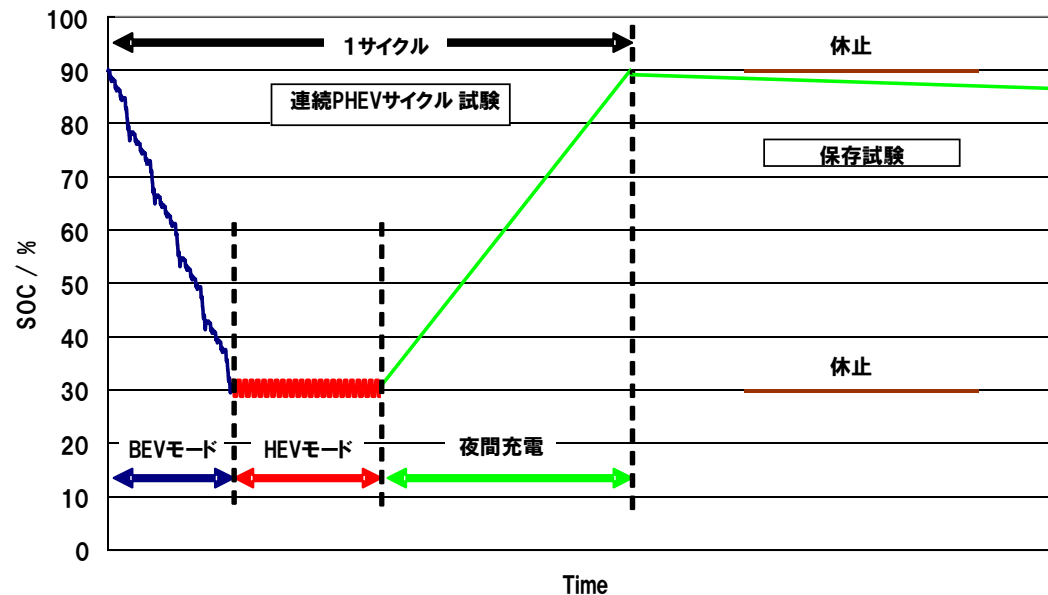


連続PHEV充放電試験方法

[参考1] 連続PHEV充放電試験方法

目的:PHEVの一日の運用条件を想定し、走行と充電による寿命特性への影響を把握するために実施する。また、別途実施する保存試験の結果と併せ、寿命推定を試みる。

概要:PHEVの一日の運用条件は、距離一定走行と充電、および駐車からなると想定し、このうちPHEVの距離一定走行と充電を模擬したPHEVサイクル寿命試験プロファイルによる繰り返し充放電試験(連続PHEV充放電試験)を実施する。



1サイクル
回生付き放電パターン
+
90%SOCまでの充電

CDモード
(=BEV(Battery Electric Vehicle)モード)

CSモード
(=HEV(Hybrid Electric Vehicle)モード)

図 連続PHEV充放電試験と保存試験の概念図
(出典: NEDO蓄電技術開発 - 平成21年度成果報告会)

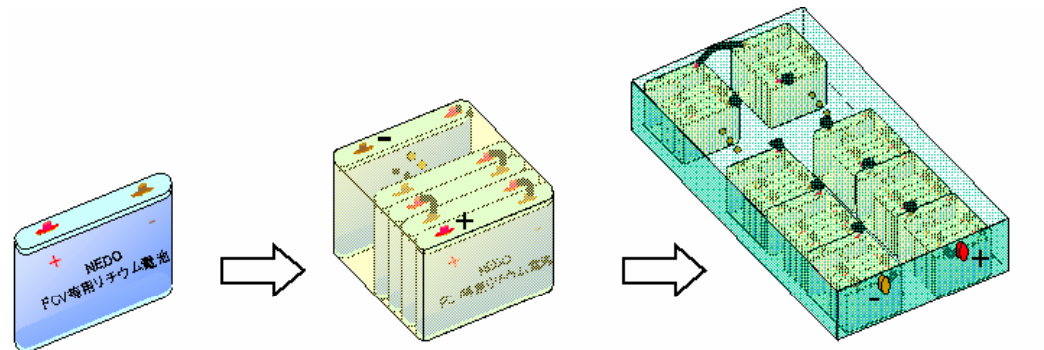
EV/HEV・PHEV用二次電池に求められる特性項目

重要度	EV用	HEV・PHEV用
①	高い安全性・信頼性	高い安全性・信頼性
②	高いエネルギー密度 (Wh/kg や Wh/dm ³)	高い入出力密度 (W/kg や W/dm ³)
③	長いサイクル寿命・カレンダー寿命 (>10年、15年)	長いサイクル寿命・カレンダー寿命 (>10年、15年)
④	低コスト	低コスト
⑤	高い充放電エネルギー効率	高いエネルギー密度 (Wh/kg や Wh/dm ³)
⑥	高い入出力密度 (W/kg や W/dm ³)	高い充放電エネルギー効率
⑦	自己放電が小さい	自己放電が小さい

EV/HEV用二次電池の諸元

	EV		HEV
	リチウムエネルギー ジャパン	オートモーティブ エネルギーサプライ	プライムアース EVエネルギー
電池種類	リチウムイオン	リチウムイオン	ニッケル水素
型番	LEV50-4モジュール	EVモジュール	樹脂ケース(角形)
長さ×幅×高さ	175×194×116 mm 約3.9L	315×225×36 mm 約2.55L	285×19.6×10 約5.92L
電圧	14.8 V	14.4 V	7.2 V
容量	50 Ah	33.1 Ah	6.5 Ah
電力量	約0.74 kWh	約0.48 kWh	約0.05 kWh
質量	7.5 kg	3.5 kg	1.04 kg
重量エネルギー密度	約100 Wh/kg	約136 Wh/kg	46 Wh/kg
体積エネルギー密度	約188 Wh/L	約186 Wh/L	79 Wh/kg

自動車用二次電池のセル、モジュール、パックの定義



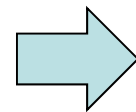
(出典: NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発プロジェクト」(中間評価)第1回分科会資料5-1)

単電池

電池モジュール

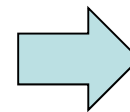
電池パック

単電池 4 ~ 10 セルで構成する 0.2 ~ 0.3 kWh級の電池 10 ~ 16 モジュールで構成する 3 kWh級の電池



× 4

単セル
3.8V/126Wh



× 48

モジュール
7.6V/503Wh

パック
360V/24kWh

オートモーティブエナジーサプライ(株)ホームページ (<http://www.eco-aesc-lb.com/product.html>)

講演内容

1. 産総研関西センターの御紹介
2. 電気自動車の電池への要求特性
3. Li-ion二次電池の作動原理
4. 放射光及び中性子を用いたバルク構造解析
5. 放射光を用いた表面構造解析

電池の原理と代表的な蓄電池の電極

電池のエネルギー F は
「負極－正極間の電位差（起電力, E ）」
と、
「電気容量 Q 」の積
 $F = E \times Q$

負極反応：還元剤の酸化反応 $Red_1 \rightarrow Ox_1 + n e^-$
正極反応：酸化剤の還元反応 $Ox_2 + n e^- \rightarrow Red_2$

表1. 負極の例

	電位*1 (V)	比容量	
		(mAh/g)	(Ah/l)
Pb	-0.36	259	2920
Cd	-0.83	477	4120
MH	-0.86	300~400	2200~3200
Na	-2.71	1165	1083
C (LiC ₆)	-2.9	372	840
Li	-3.04	3861	2062

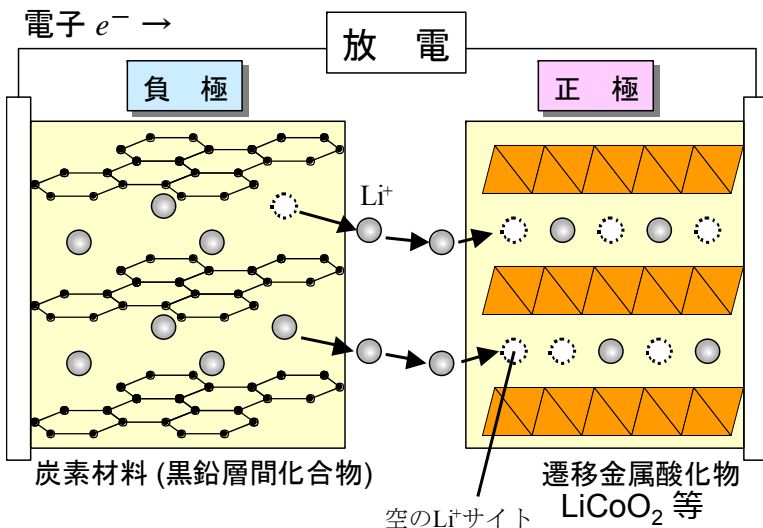
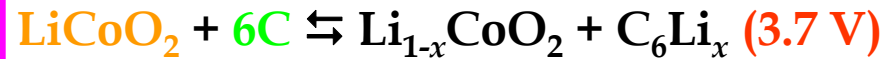
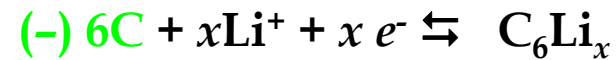
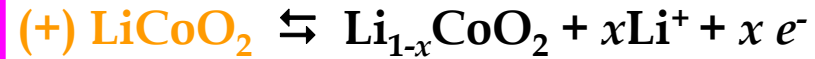
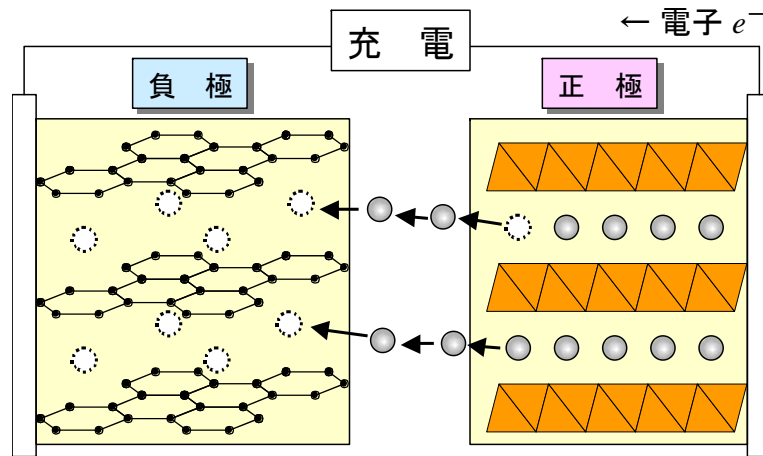
*1) 標準水素電極基準値

表2. 正極の例

	電位*1 (V)	比容量	
		(mAh/g)	(Ah/l)
PbO ₂	1.69	224	2100
LiMn ₂ O ₄	1.0	110 *2	470 *2
LiCoO ₂	0.9	160 *2	808 *2
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	0.8	190 *2	921 *2
NiOOH	0.49	292	2032
S	-0.63	1672	3460

*1) 標準水素電極基準値 *2) 実効値

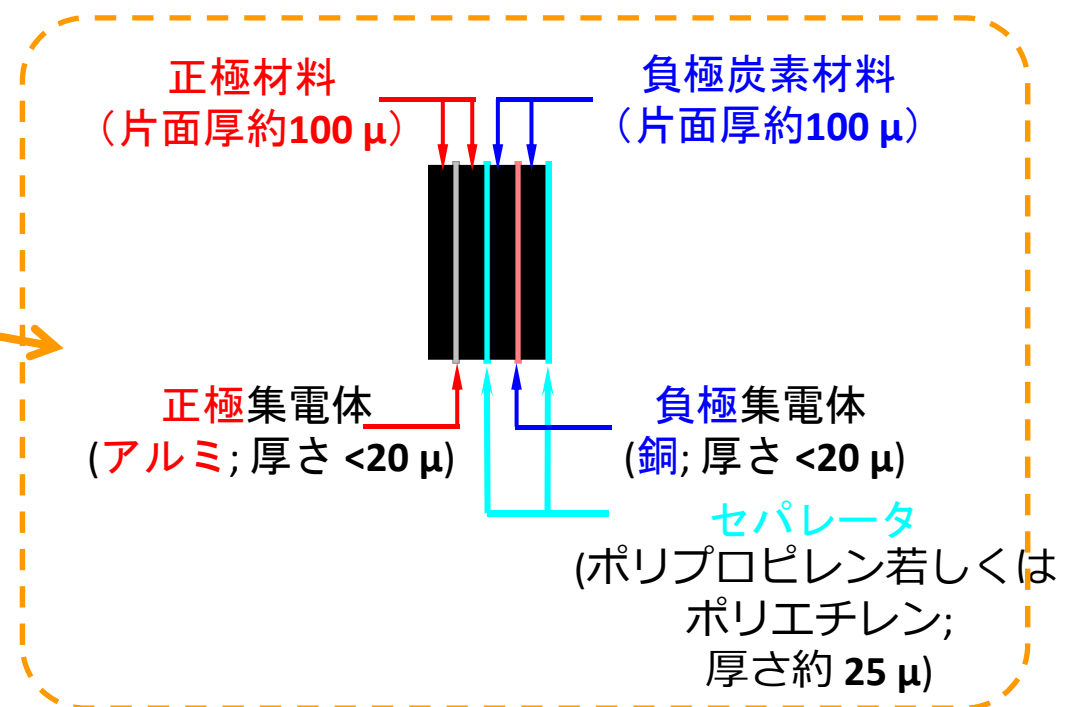
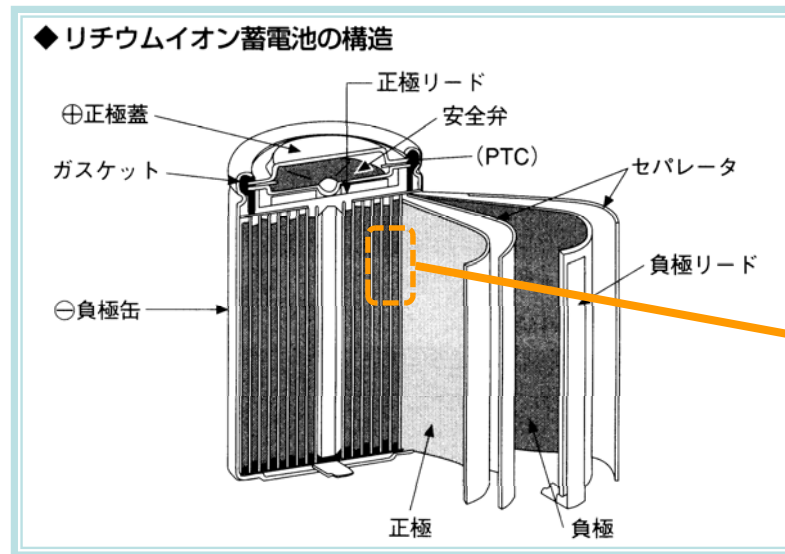
リチウムイオン二次電池の原理



■ 常温駆動。

- 現在市販の電池の中では、最も高いエネルギー密度。
- 充電時のメモリ効果が無く、自己放電が小さい。
- 正極・負極とも、層状物質であり層間でのリチウムのやり取りであるため、副反応が小さく、寿命も長い。
- Li⁺ イオンによるシャトルコックシステム: 電解質中のイオン濃度は電池の容量密度に影響を与えず、固体(活物質)中のイオン濃度のみで電池の容量密度が決まる。)

LIBの構造と必要とされる材料の種類



- 正極 活物質材料、導電助剤¹⁾、結着剤²⁾; 集電体 (アルミニウム箔)
 - 負極 活物質材料、導電助剤¹⁾、結着剤²⁾; 集電体 (銅箔)
 - 電解液 有機溶媒、リチウムとフッ化物からなる電解質塩
 - セパレーター ポリプロピレンやポリエチレンによる微多孔膜

※1)カーボンブラック等; 2) 粉体である活物質・導電助剤を成形体にする糊

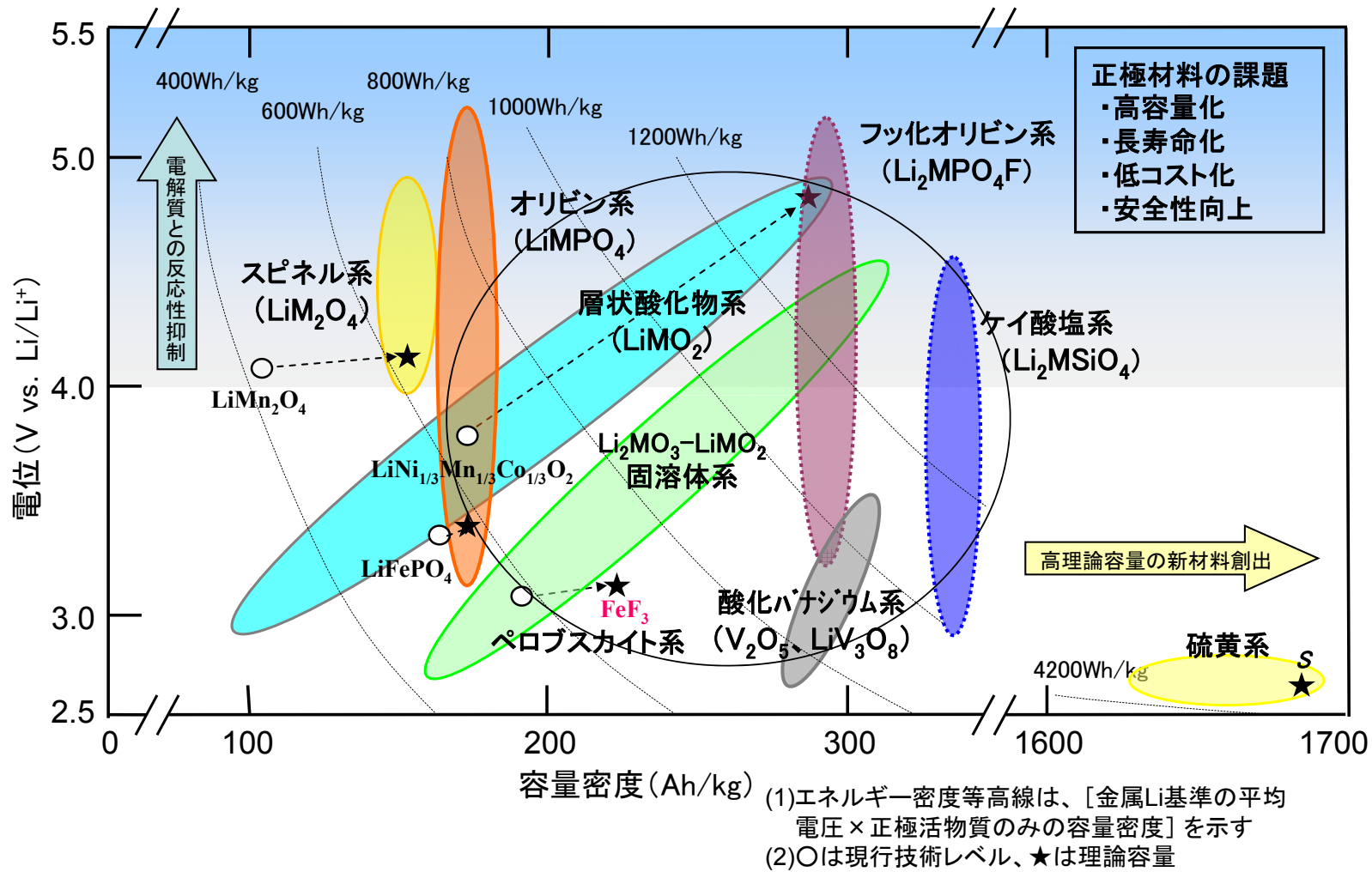
(出典: 池田 宏之助 編著「図解 電池のはなし」, 日本実業出版社)

車載用電池のセル構成

製造会社名 車名	リチウムエナジー ジャパン	AESC	東芝	A123
用途	EV	EV	EV	HEV
ケース	角型	ラミネート	角型	円筒型
正極材料	LMO +NMC	LMO +LNO	LNO	LFP
負極材料	グラファイト	グラファイト	LTO	グラファイト
正極集電体	Al	Al	Al	Al
負極集電体	Cu	Cu	Al	Cu
写真				

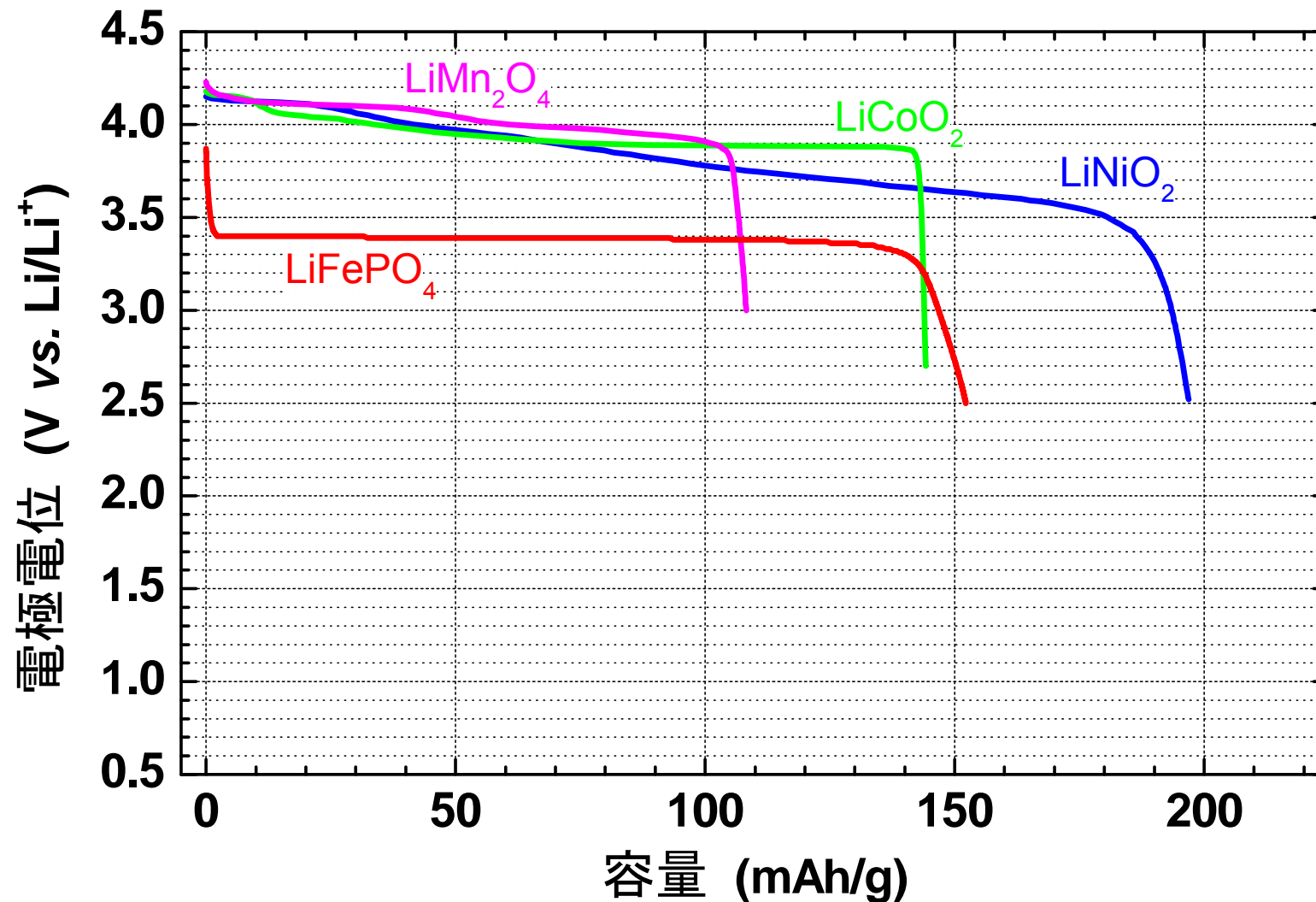
(注) LMO: $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$, NMC: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, LNO: $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$,
LFP: LiFePO_4 , LTO: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

LIB用正極材料の技術マップ



(出典: NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008)

LIB用正極材料の放電曲線の比較



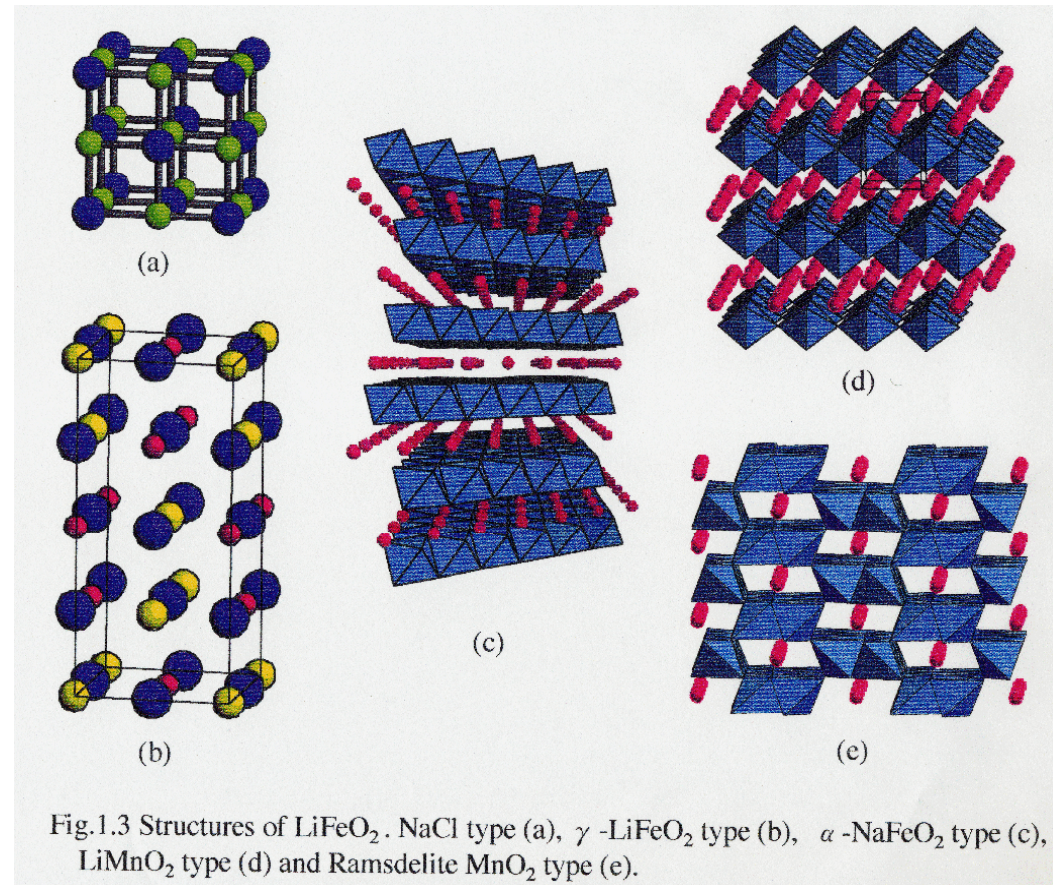
正極材料としての分類

● 構成主元素成分の観点からの分類

- ☆ Co系材料
- ☆ Ni系材料
- ☆ Mn系材料
- ☆ Fe系材料
- ☆ V系材料、Cr系材料
- ☆ S系材料

○ 結晶構造の観点からの分類

- ☆ 層状構造
- ☆ スピネル構造
- ☆ オリビン構造
- ☆ ナシコン構造
- ☆ トンネル構造



講演内容

1. 産総研関西センターの御紹介
2. 電気自動車の電池への要求特性
3. Li-ion二次電池の作動原理
4. 放射光及び中性子を用いたバルク構造解析
5. 放射光を用いた表面構造解析

バルク分析技術とその特徴

検出される放射物	プローブ	情報	特徴
X線回折測定(XRD)	X線	結晶構造 (平均構造)	少量の試料での測定が可能
XAFS測定(XAFS)	X線	結晶構造 (局所構造) 電子状態	遷移金属の電子状態に関する 情報が得られる
X線小角散乱測定(SAXS)	X線	粒子サイズ・分布	ナノ粒子のサイズに関する 情報が得られる
中性子回折測定(ND)	中性子	結晶構造 (平均構造)	リチウム、酸素の検出感度が良好
X線全散乱測定	X線	結晶構造 (局所構造)	比較的少量の試料での測定が可能
中性子全散乱測定	中性子	結晶構造 (局所構造)	リチウム、酸素の検出感度が良好
NMR測定	磁気	結晶構造 (局所構造)	リチウム、フッ素の検出感度が良好
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	赤外光	結合状態	Li ₂ CO ₃ 等の表面析出物の感度良好

粉末X線回折測定の特徴

BL02B2/BL19B2

X線回折測定

特徴

- ・高い分解能
- ・単一波長
- ・広いd範囲
- ・高強度
(最大40万カウント)
- ・少ない試料量
(数ミリグラム)

Liディインターカレート 過程の解析

- XRD(構造変化)
→電極材料の構造
相転移

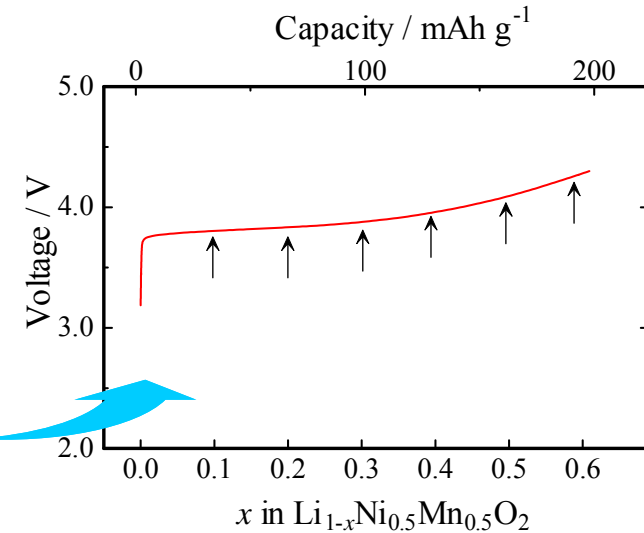


Fig. 1st charge-discharge curve of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$

熱分解反応過程の解析

- DSC(発熱・吸熱反応) → 電極材料の熱的安定性
- ARC(熱暴走反応) → 電池としての異常時の安全性
- XRD(構造変化) → 電極材料の構造相転移

正極材料

- ・熱分解に伴う構造変化の解明
↓
- ・構造安定化の指針
↓
- ・熱安定性の向上

リートベルト解析

リートベルト解析でどのような情報を得ることが期待できるか

バルク情報

格子定数

わずかな格子定数の違いが組成・構造変化を反映している場合有り (例)リチウムマンガンスピネル構造の酸素欠損

原子座標

原子間の結合距離や結合角を導くことができる (例)遷移金属と酸素の結合距離と価数の相関

占有率

層間でのリチウム／遷移金属イオンのミキシングの程度を反映 (例)リチウムニッケル層状酸化物の不定比性

温度因子
電子密度可視化

リチウムイオンの拡散経路
結合性(共有結合・イオン結合)の検出
(例)固体電解質

二相解析

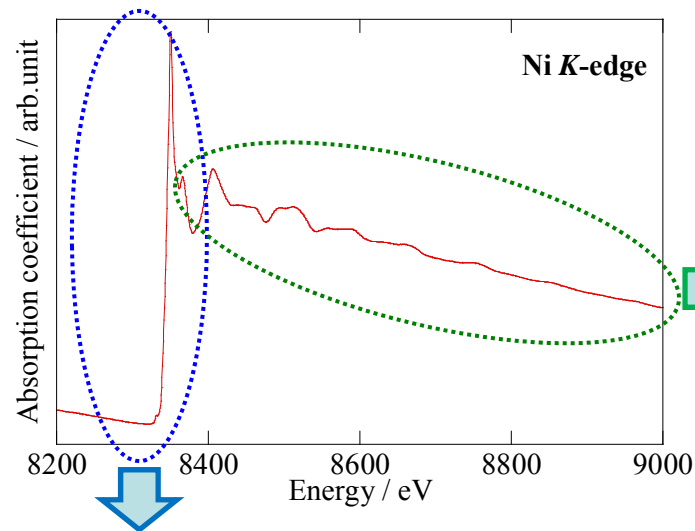
回折図形に埋もれた第二相の検出及び定量化

リートベルト解析プログラム

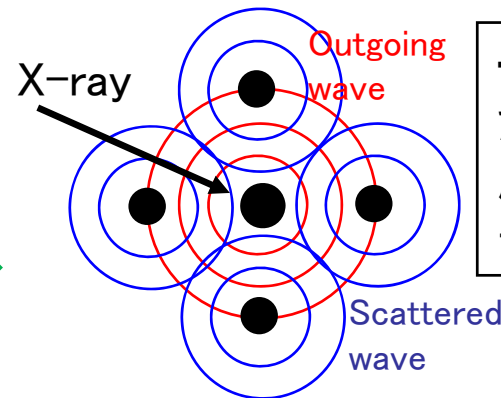
RIETAN-FP (<http://homepage.mac.com/fujioizumi/>), GSAS, FullProf

XAFS法の原理と特徴

XAFS: X線吸収微細構造



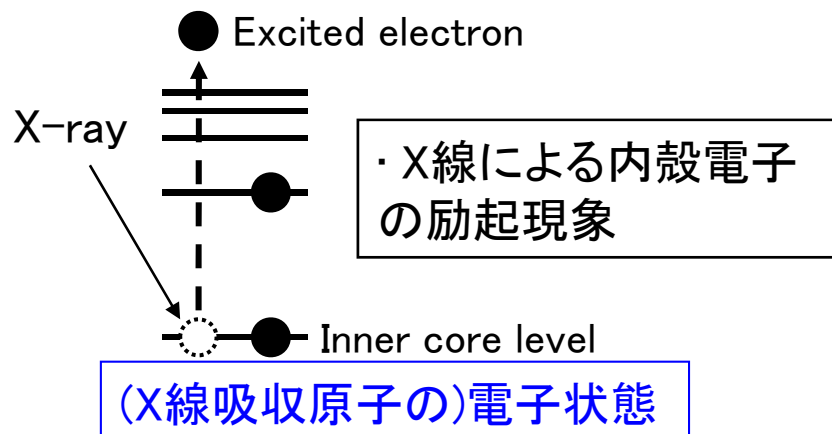
EXAFS (広域X線吸収微細構造)



・原子から飛び出した光電子が近隣の原子によって散乱・干渉を起こす

(X線吸収原子近傍の)局所構造

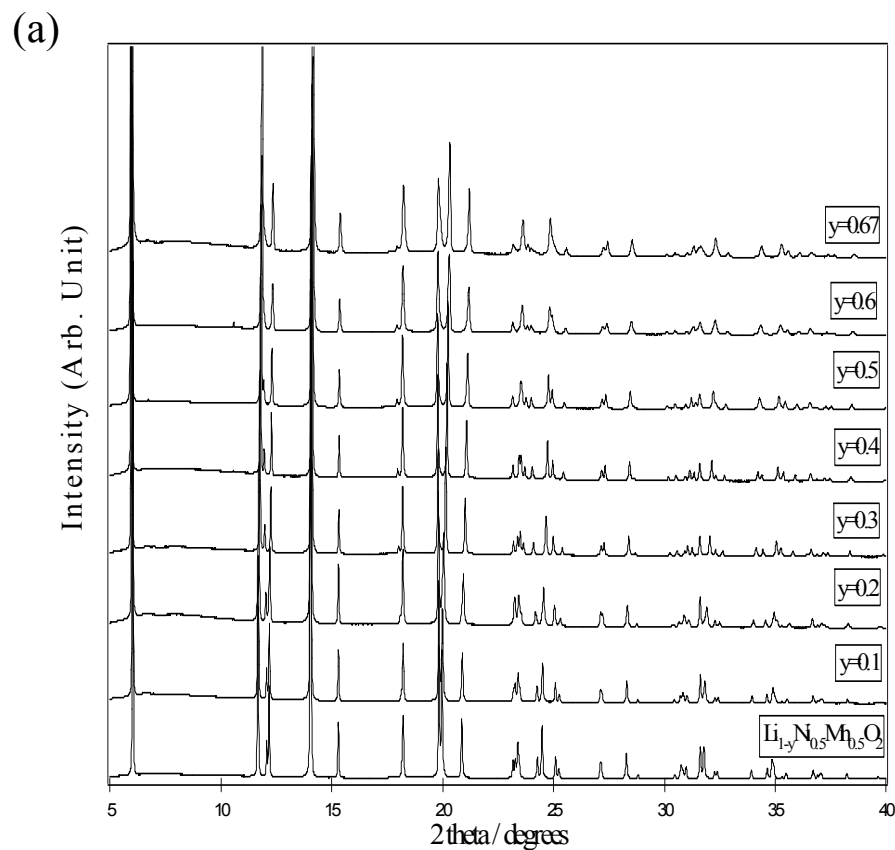
XANES (X線吸収端構造)



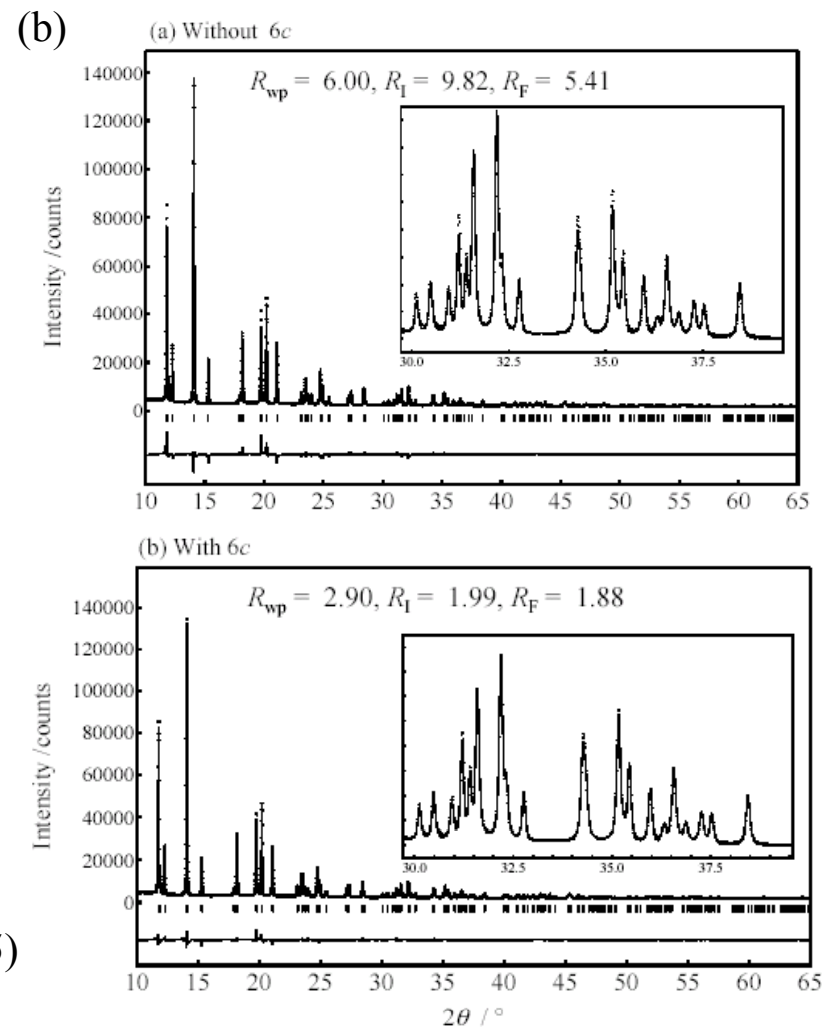
XAFS法の特徴

- ・高い元素選択性
- ・試料の状態を選ばない
(アモルファス、液体、ガスでも利用可能)
- ・XANESの解析手法は確立されていない
- ・EXAFSで得られる構造情報は1次元で、試料中の平均情報しか得られない

充放電機構解析への適用(1)



(a) SR XRD patterns for $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and (b) Rietveld analysis results for $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($y=0.5$) based on the structure with and without the 6c site

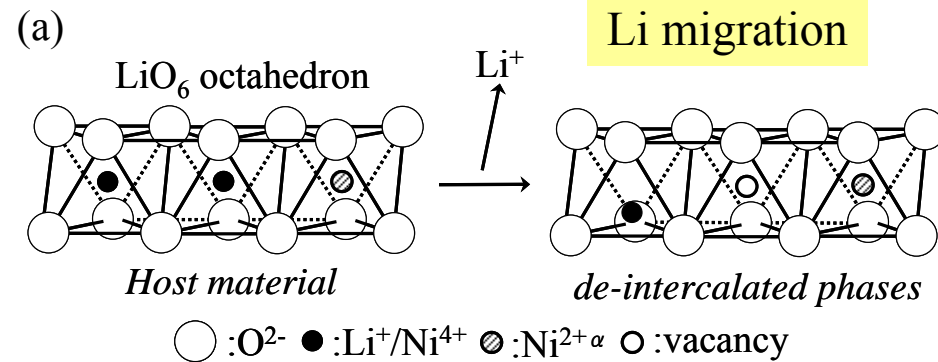


Powder X-ray Rietveld analysis
(Program; RIETAN2000)

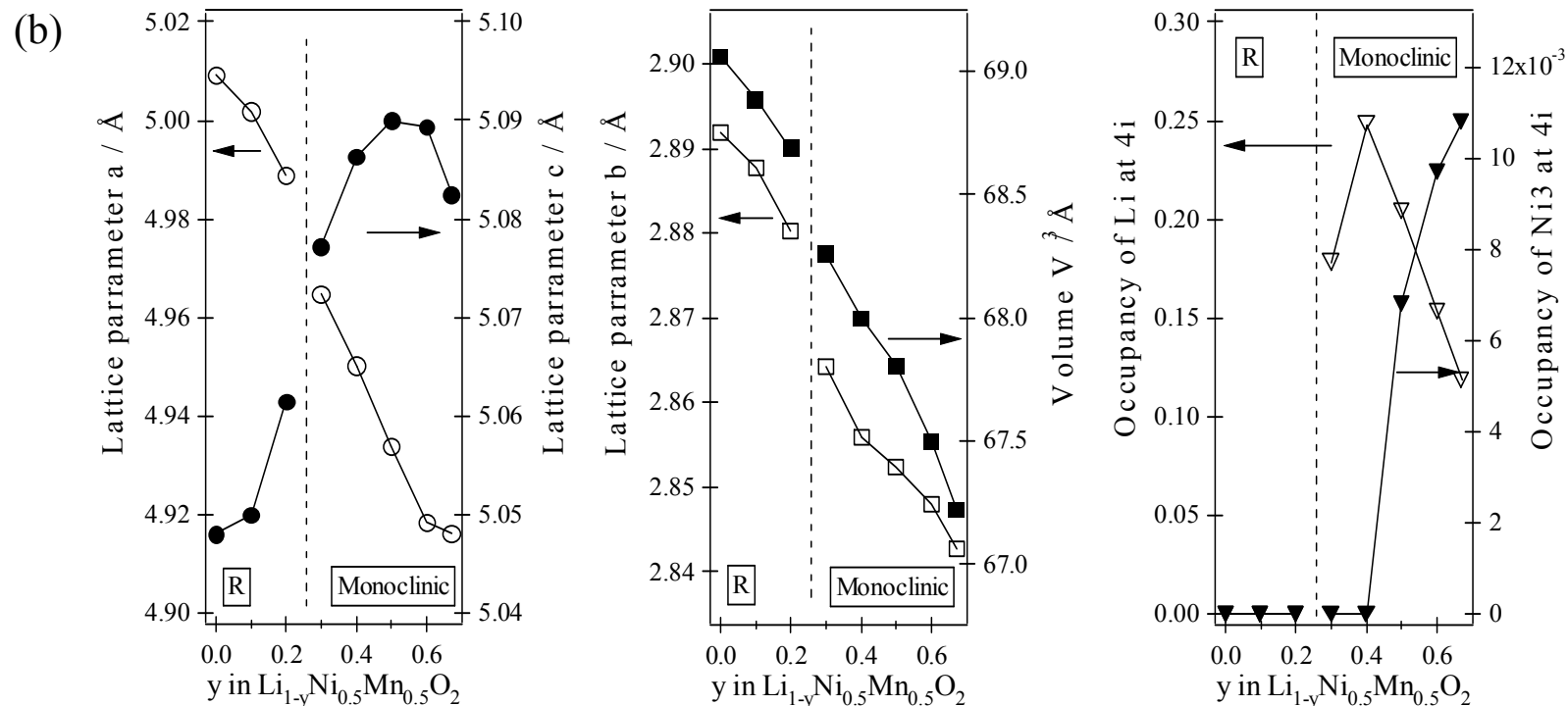
Ref.) Y. Arache et al., *Solid State Ionics*, 176, pp.895-903 (2005)

充放電機構解析への適用(2)

(a) Schematic drawing of Li migration and
(b) Composition dependence of lattice parameters, volume, and occupancies for $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$



Phase transition and Li migration



充放電機構解析への適用(3)

Structural refinement results : $\text{Li}(\text{Ni}^{2+}_{1/2}\text{Mn}^{4+}_{1/2})\text{O}_2$

$[\text{Li}_{0.91}\text{Ni}^{2+}_{0.09}]_{3a}[\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}^{2+}_{0.41}]_{3b}\text{O}_2$ ($y=0$) \rightarrow $[\text{Li}_{0.41}\text{Ni}^{3+}_{0.09}]_{3a}[\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}^{3+}_{0.41}]_{3b}\text{O}_2$ ($y=0.5$)

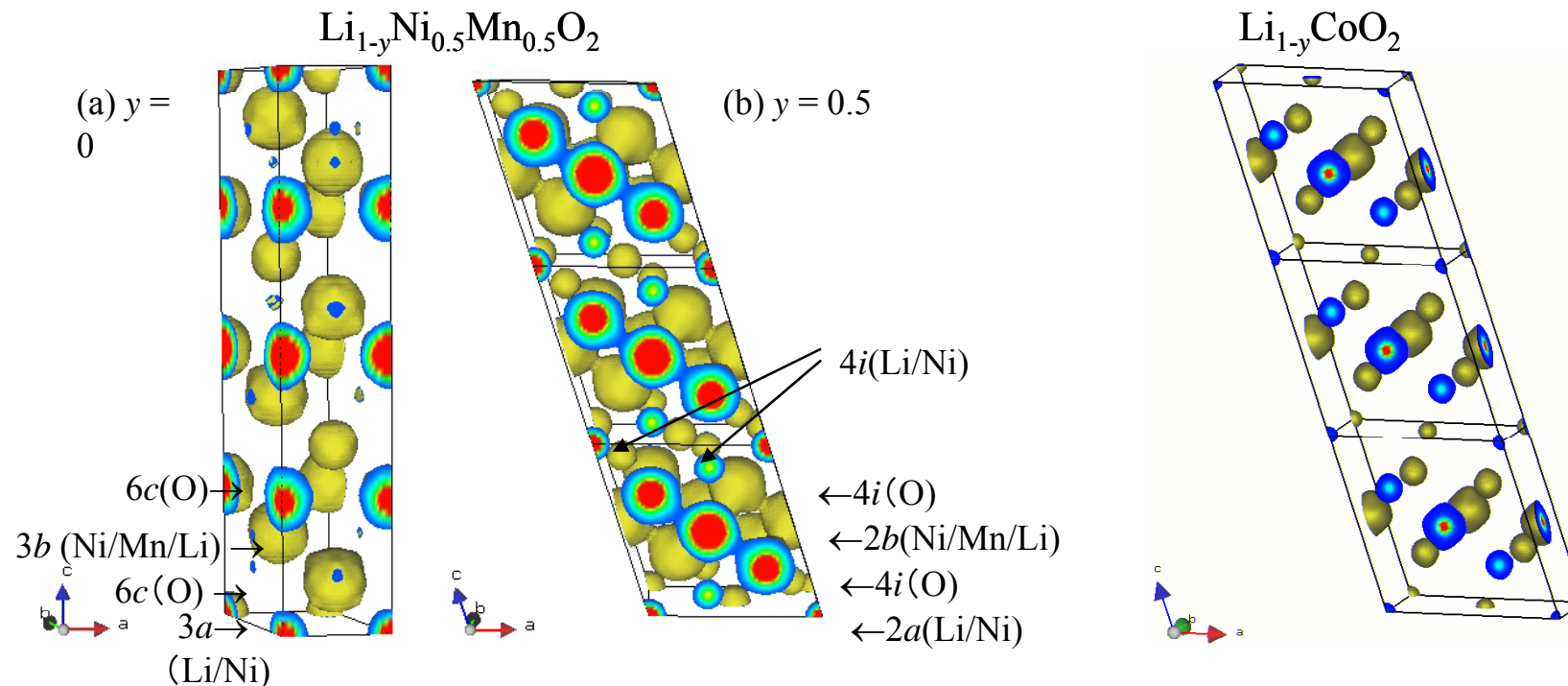


Fig. Change in the electron density distribution for $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($y = 0$ and 0.5) and $\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$ ($y = 0.5$); MEM analysis (Program; MEED/PRIMA), Electronic density distribution map (Program; VEND)

Ref.) H. Kobayashi et al., *J. Mater. Chem.* 14, pp.40-42 (2004)

充放電機構解析への適用(4)

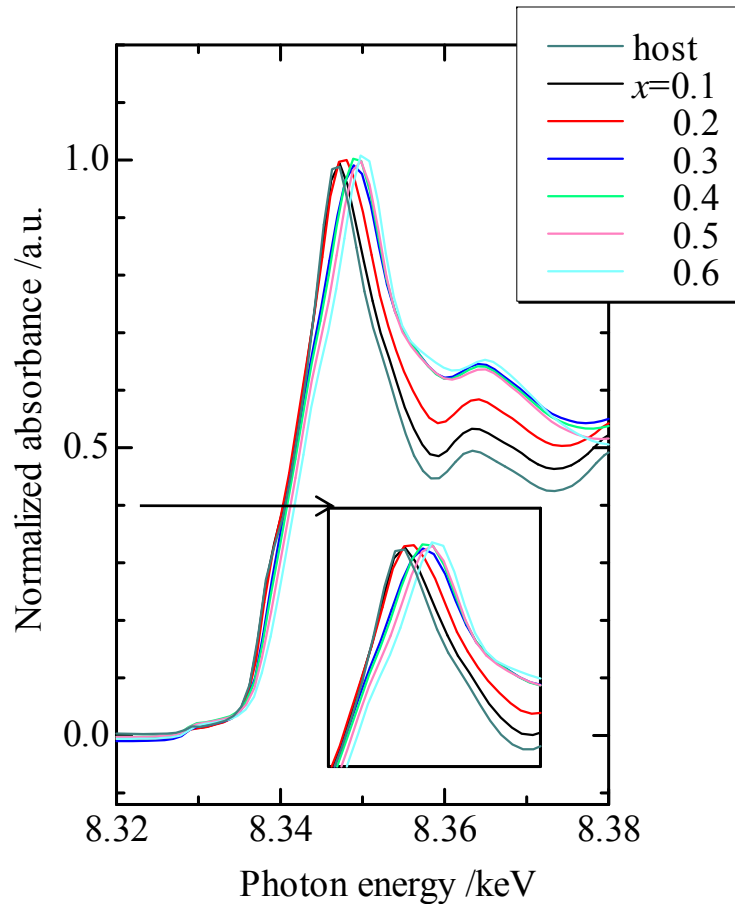
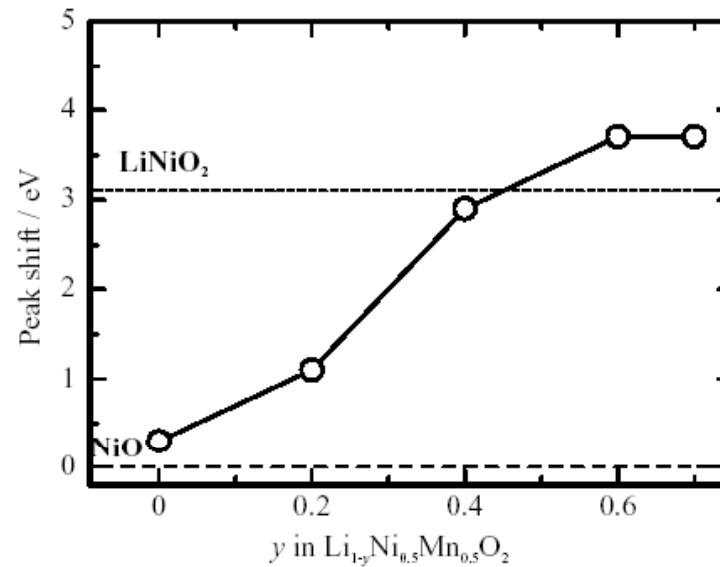


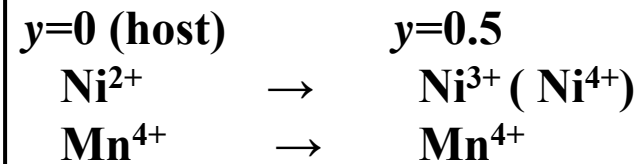
Fig. Ni K-edge XANES spectra for $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$.

Ref.) Y. Arache et al., *Solid State Ionics*, 176, pp.895-903 (2005)

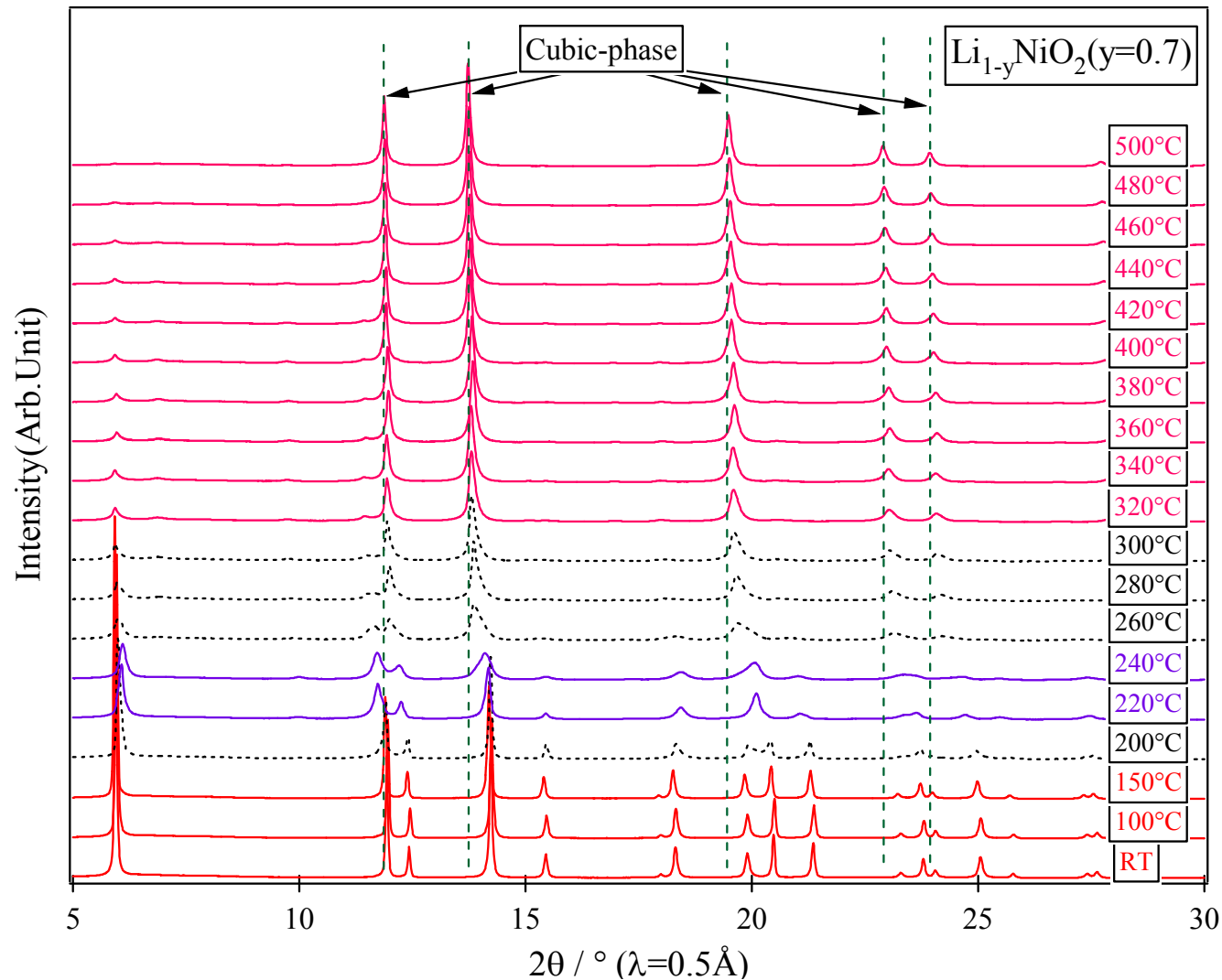
XANES: 電子状態
EXAFS: 結合距離、配位数



Oxidation of Ni^{2+}



熱分解反応過程の解析への適用(1)



測定条件

1分 [20°C/分]
(昇温時間)↓
2分
(平衡時間)↓
12分
(測定時間)Fig. XRD patterns of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2 (y=0.7)$ during heat-treatment from R.T. to 500 °C.

熱分解反応過程の解析への適用(2)

H. Arai et al, Solid State Ionics 109 (1998) 295-302

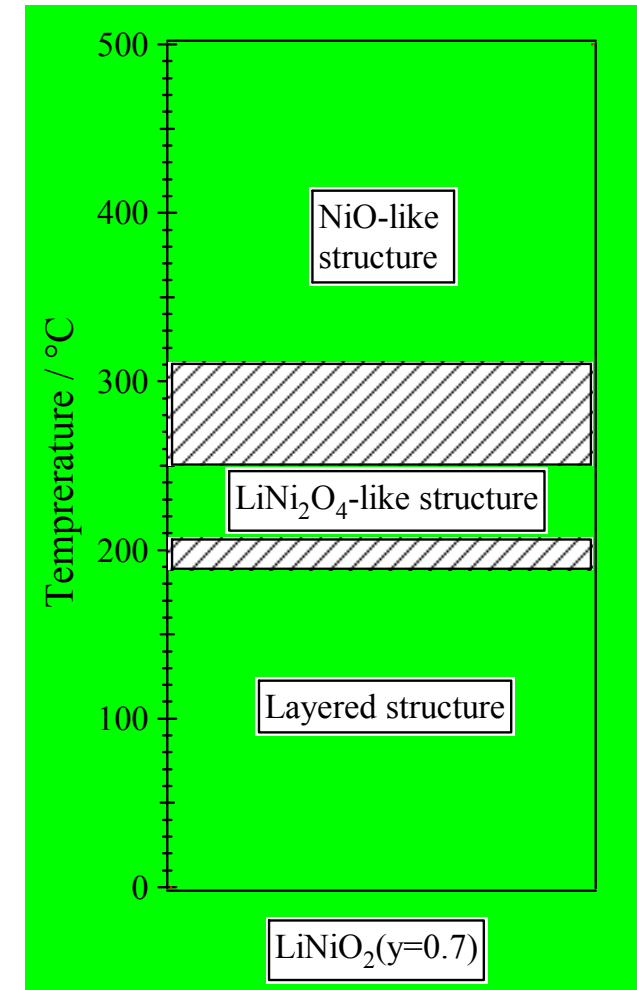
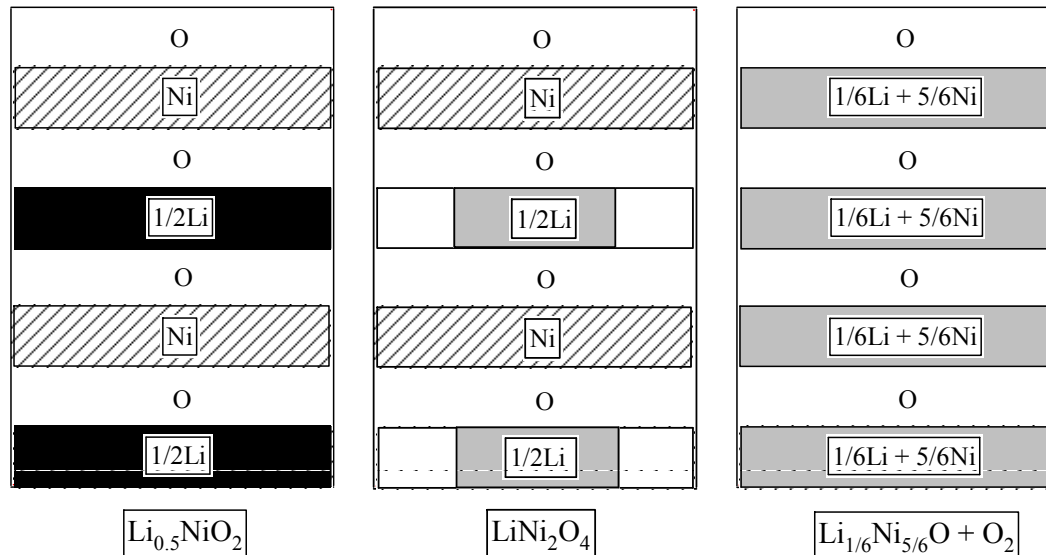
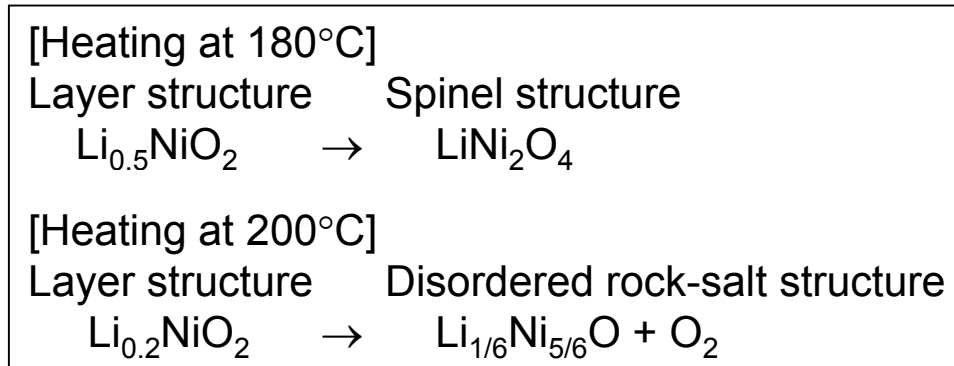
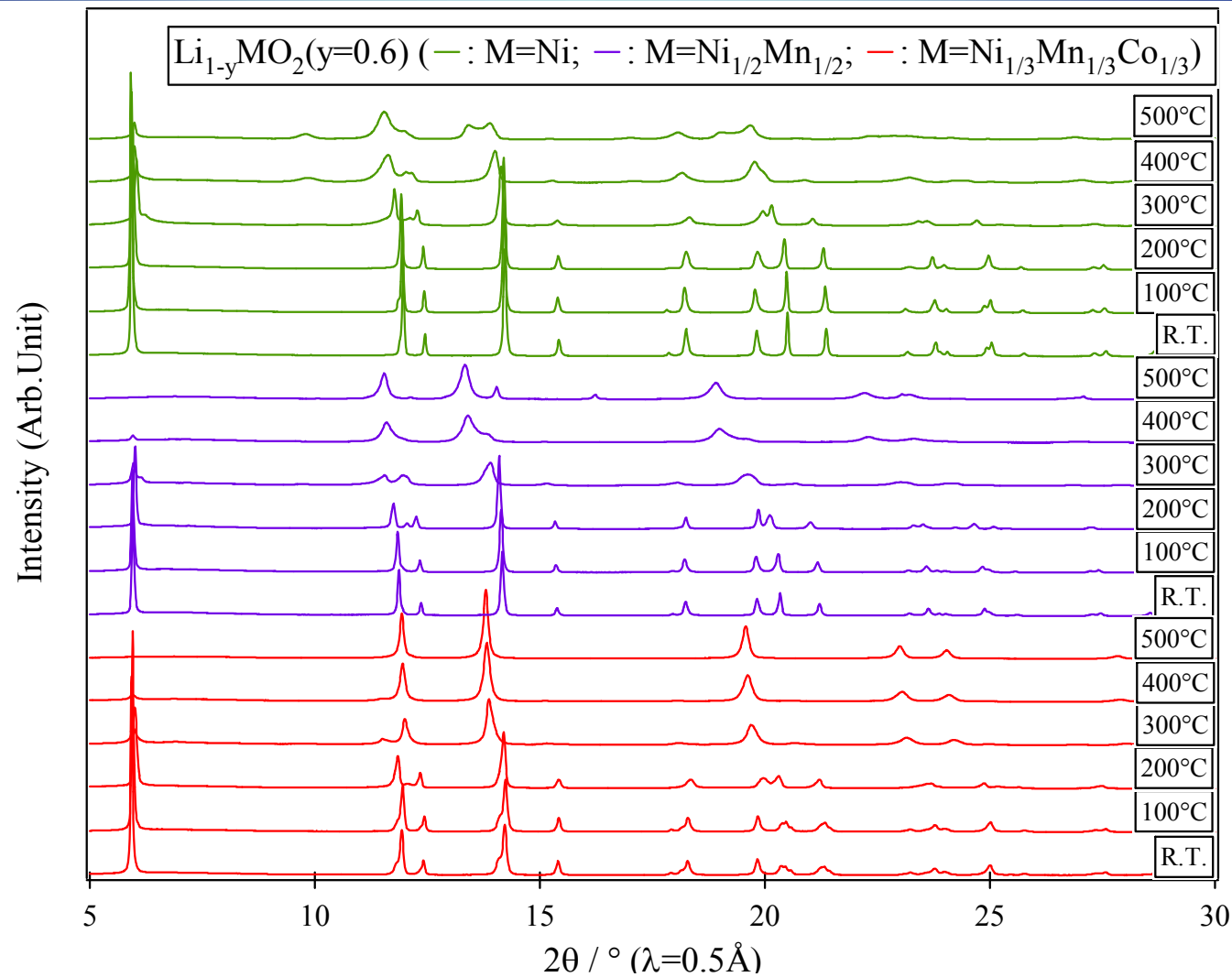


Fig. Phase diagram of $\text{LiNiO}_2(y=0.7)$ in president work

熱分解反応過程の解析への適用(3)

Fig. XRD patterns of $\text{Li}_{1-y}\text{MO}_2$ during heat-treatment from R.T. to 500 °C.

中性子の特徴

中性子回折測定

特徴

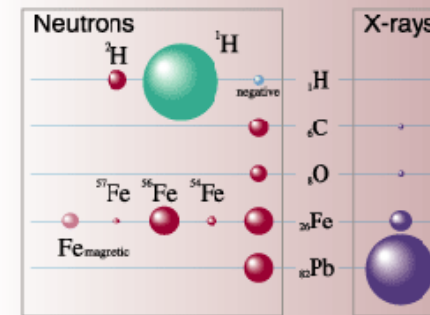
- ・高い分解能-エネルギー分散型-
(KEK:Vega、Sirius)
- ・大きなd範囲-角度分散型-
(JAERI:HERMES)

利点

- (1) 原子番号の近い元素(例えば、MnとNiなど)を区別できる
- (2) 重元素と共存している軽元素(OやLi)を精密化できる

中性子、静かなる観測者

- 電的に中性である⇒ 物質透過率が高い
- スピン1/2を持つ⇒ 磁気構造を知ることができる
- 質量は原子核の質量にほぼ等しい
⇒ 原子配列や原子振動の測定に有効
- 同位体によって中性子散乱断面積は異なる
⇒ 水素に対しては特に敏感なため、生体の基本元素である水素の配列や運動を探索可能



散乱断面積の例

この図は、球の大きさが大きいほど中性子が敏感であることを示しています。同じ水素(H)でも、軽水素(¹H)と重水素(²H)では大きく散乱断面積が異なるのです。

Table. Neutron scattering lengths and cross sections

Neutron scattering lengths and cross sections							
Isotope	conc	Coh b	Inc b	Coh xs	Inc xs	Scatt xs	Abs xs
Li	---	-1.90	---	0.454	0.92	1.37	70.5
⁶ Li	7.5	2.00-0.261 <i>i</i>	-1.89+0.26 <i>i</i>	0.51	0.46	0.97	940.(4.)
⁷ Li	92.5	-2.22	-2.49	0.619	0.78	1.4	0.0454

材料合成への適用(1)

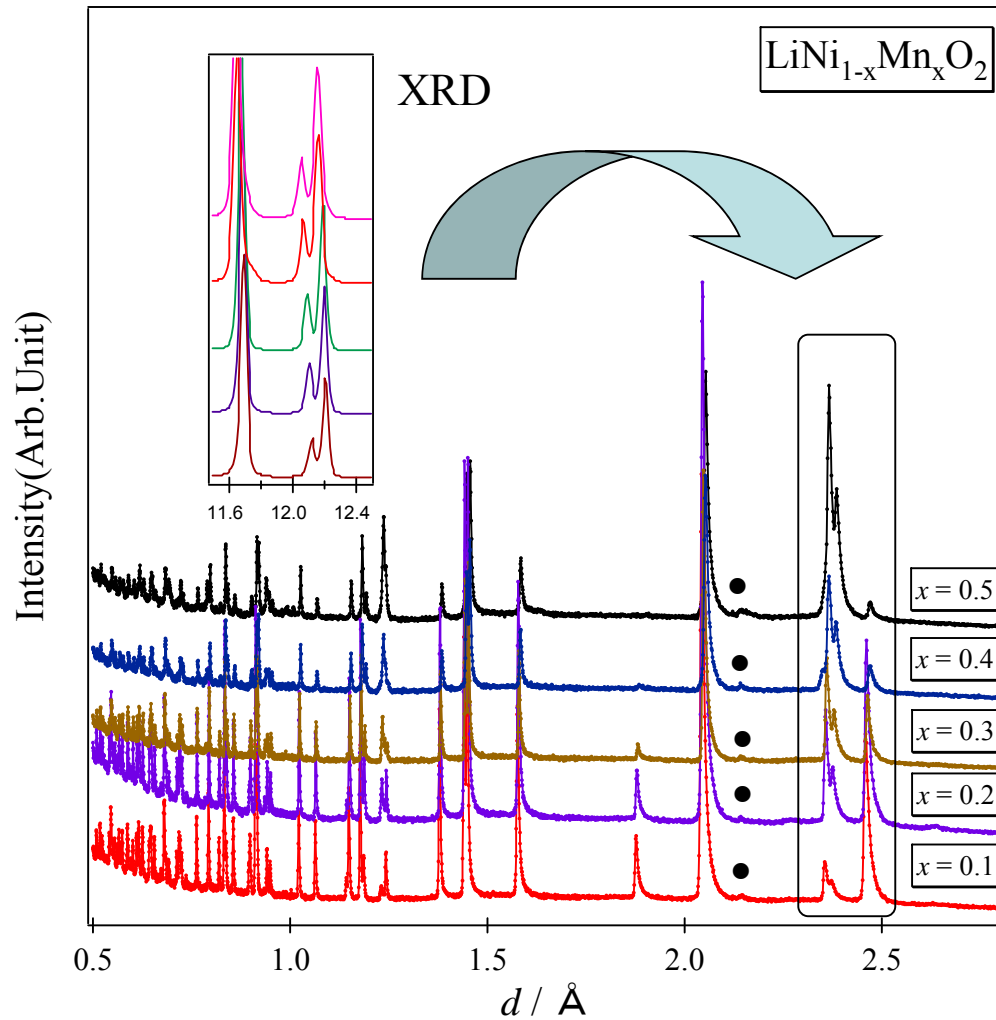


Fig. ND patterns for $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ with XRD patterns

中性子: 軽元素

Effective way to get information on light element scattering lengths (fm)

$\text{Mn}(-3.73) < \text{Li}(-1.90) < \text{Co}(2.49) < \text{O}(5.803) < \text{Ni}(10.3)$



Fig. バナジウムセルの写真

Ref.) H. Kobayashi et al., *J. Mater. Chem.* **13**, pp.590-595 (2003)

材料合成への適用(2)

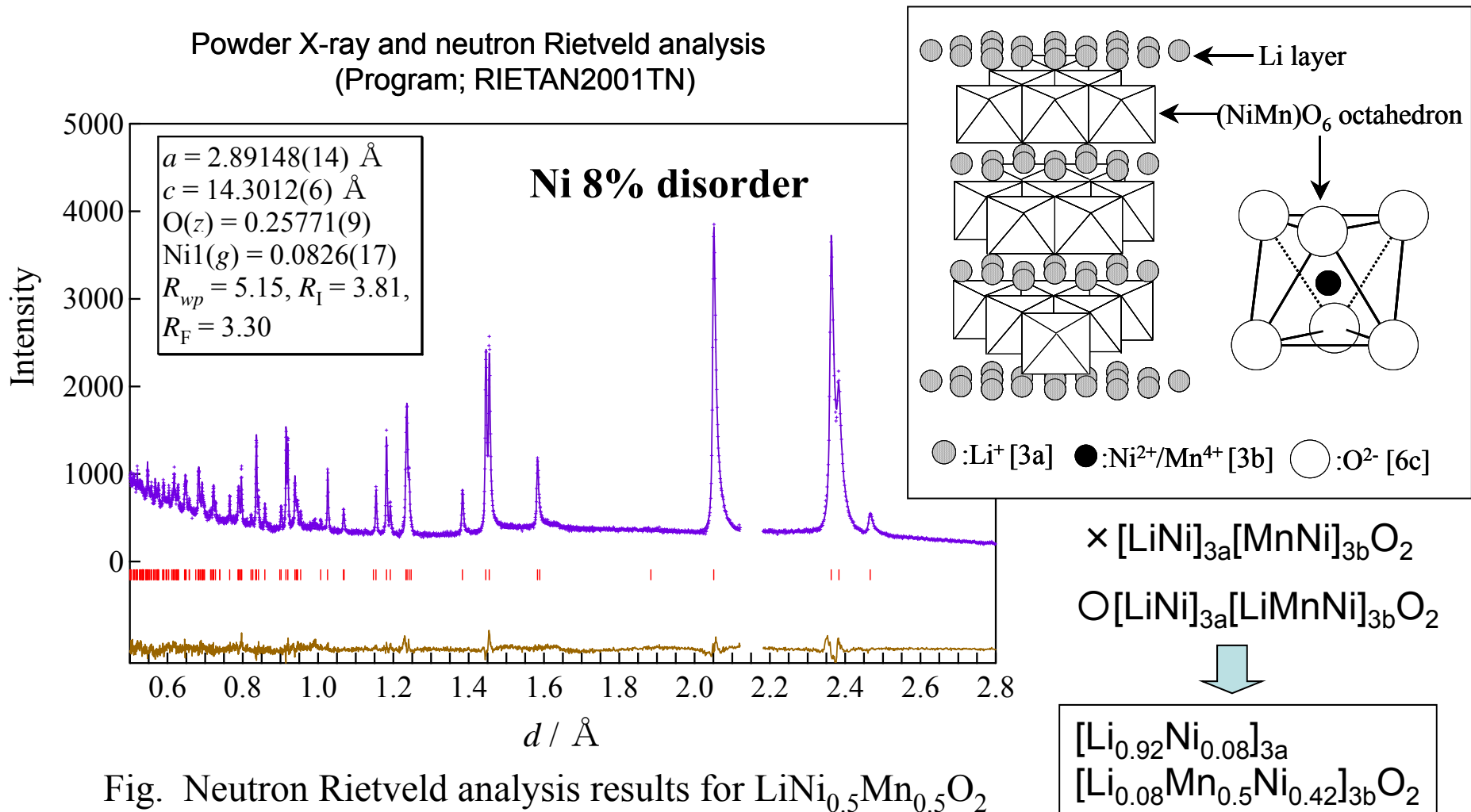
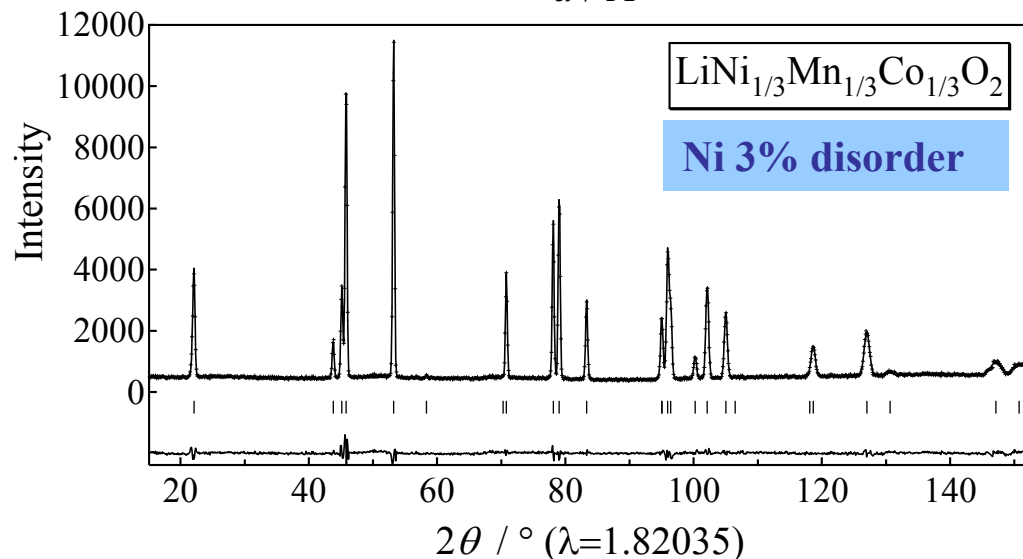
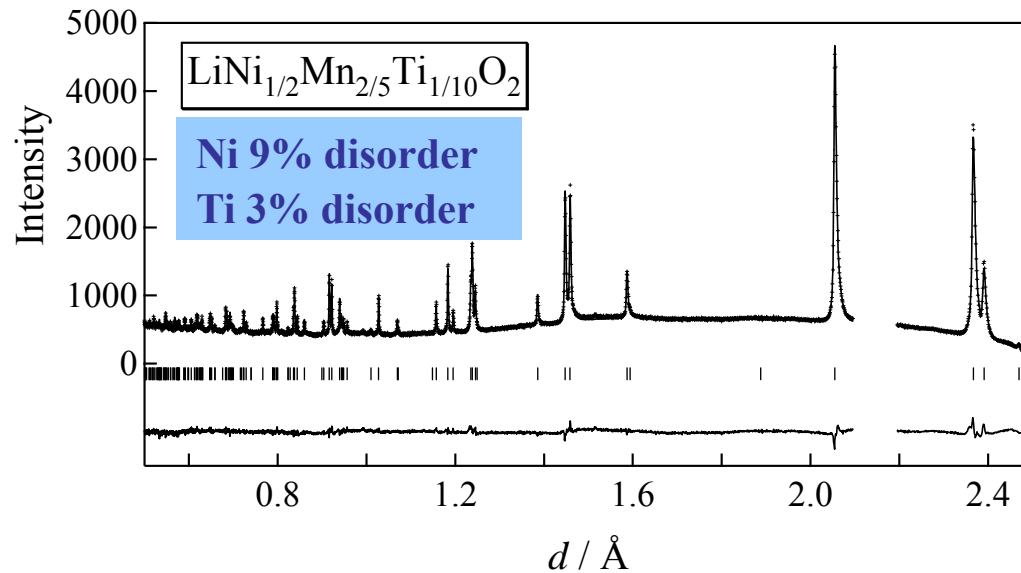


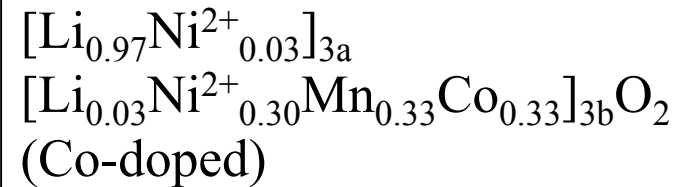
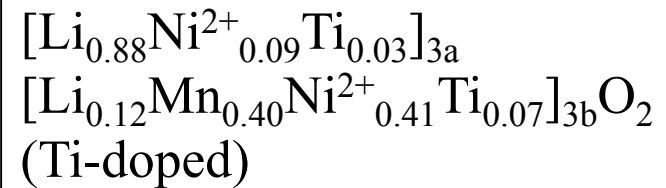
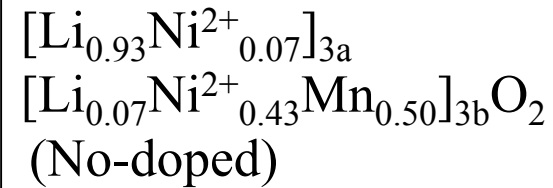
Fig. Neutron Rietveld analysis results for $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$

Ref.) H. Kobayashi et al., *J. Mater. Chem.* **13**, pp.590-595 (2003)

材料合成への適用(3)



Structural refinement results :



講演内容

1. 産総研関西センターの御紹介
2. 電気自動車の電池への要求特性
3. Li-ion二次電池の作動原理
4. 放射光及び中性子を用いたバルク構造解析
5. 放射光を用いた表面構造解析

測定方法による測定深さと面内分解能

方法	プローブ	検出信号	情報	測定深さ	表面感度	面内分解能
X線光電子分光法 (XPS)	X線	光電子	元素・結合情報 (分布)	2-5 nm	%	10 μ m
オージェ電子分光法 (AES)	電子線	オージェ電子	元素・分布 (結合状態)	2 nm	%	30 nm
2次イオン質量分析法 (SIMS)	イオン	2次イオン	元素・分布 (構造情報)	1-2 nm	ppm	200 nm
電子線マイクロ分析法 (EPMA)	電子線	X線	元素・分布	1 μ m	%	1 μ m
走査型電子顕微鏡 (SEM)	電子線	2次電子	表面形態	---	---	0.7 nm
走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	短針	原子間力など	表面形態、粗さ 局所物性	---	0.01 nm	0.1 nm
レーザーラマン分光法	可視光	ラマン散乱光	化学結合、配向 結晶性、同定	10 nm	%	0.5 μ m
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	赤外光	遮蔽光・反射光	化学結合、配向 二次構造、同定	100 nm	%	8 μ m

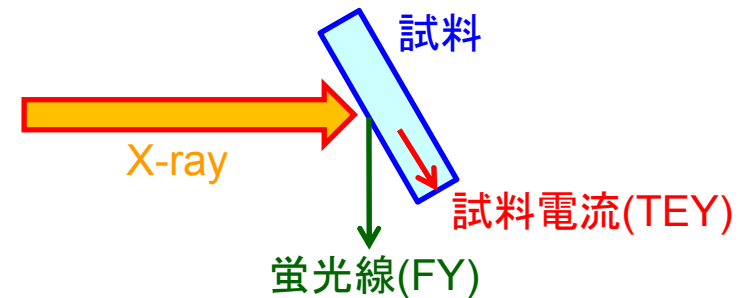
軟X線XAFS測定の原理

表 硬X線XAFS測定(SPring-8)と軟X線XAFS測定(UVSOR)の違いの比較例

	
<p>硬X線 (8GeV)</p>	<p>軟X線 (750MeV)</p>
<p>X線吸収分光測定 (BL01B1) (エネルギー範囲: 3.8keV~113keV) 硬X線を用いることで非破壊で粒子のバルク構造解析・価数分析が可能になる</p>	<p>X線吸収分光測定 (BL4B) (エネルギー範囲: 25~800eV) 軟X線を用いることで非破壊で粒子最表面の深さ分析・価数分析が可能になる</p>
<p>遷移金属(マンガン、ニッケル、コバルト、鉄等)のK吸収端の測定が可能</p>	<p>リチウム、カーボン、窒素、酸素の測定が可能 遷移金属(マンガン、ニッケル、コバルト、鉄等)のL吸収端の測定が可能</p>
<p>強度が強いため、時分割測定も可能</p>	

測定方法

- FY (蛍光収量)
~ 数mm → バルク
- TEY (全電子収量)
~ 数十nm → 表面

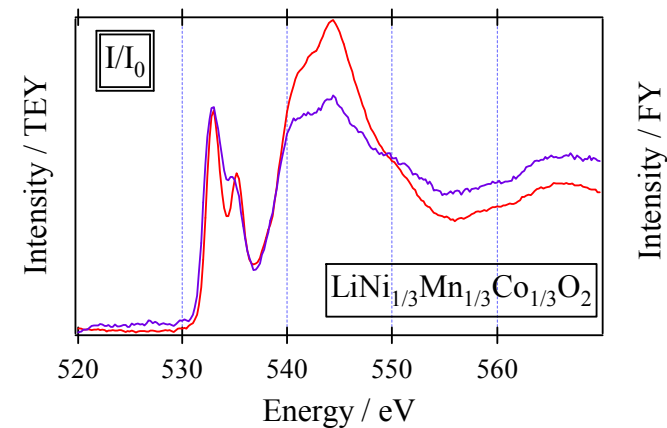
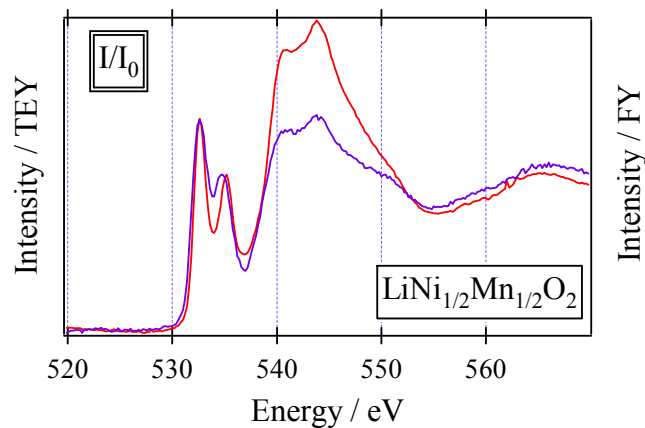
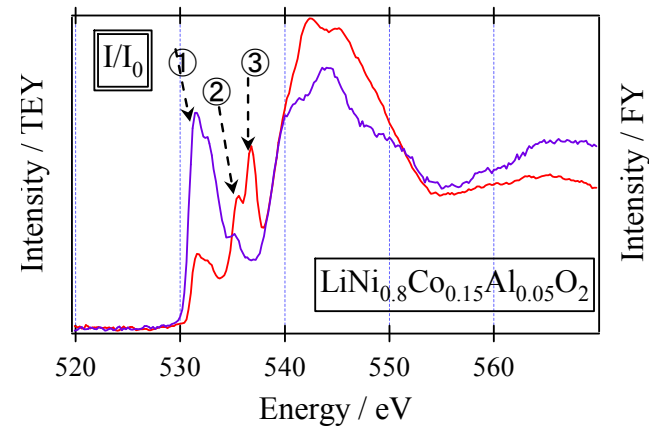
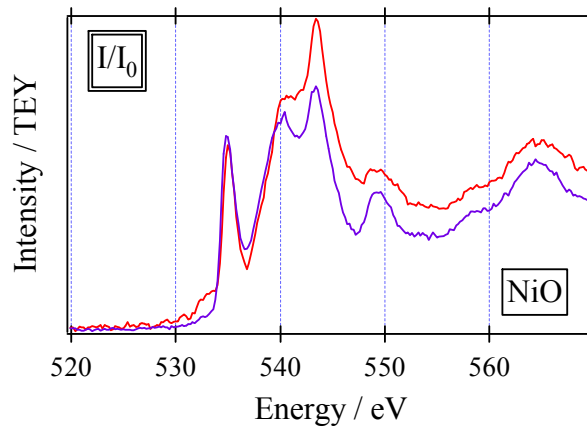


2種類の測定方法により深さ方向の差違を測定できるのではないか？

- UVSOR BL4B: O (FY&TEY)
- SPring-8 BL27SU: O, F (FY&TEY)

軟X線XANESの正極活物質への適用

各種層状酸化物の酸素のK吸収端の全電子収量(TEY)及び蛍光スペクトル(FY)
(青:バルク、赤:表面)



$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$:

①層状酸化物由来のピーク、② NiO類似の相、③炭酸リチウム相の存在を確認

軟X線XANESの正極電極への適用

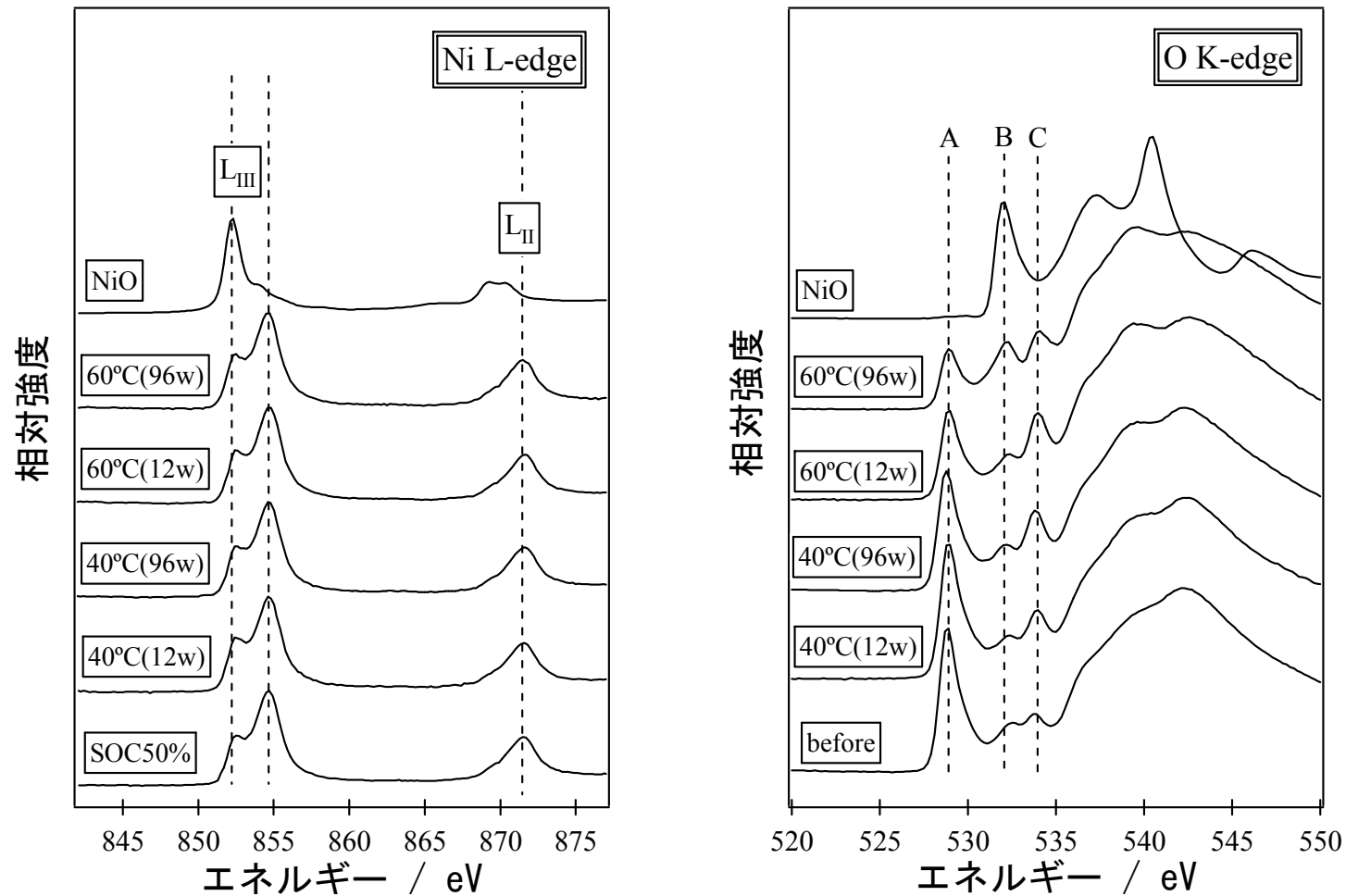


Fig. 保存試験前後のAISTモデル電池の正極活物質の(a)Ni-Lおよび(b)O-K吸収端スペクトル(測定はUVSORのビームラインBL4B)

硬X線XPSの深さ方向測定について

軟X線

(JEOL: JPS-9010MX, Mg: 1.2536 keV)

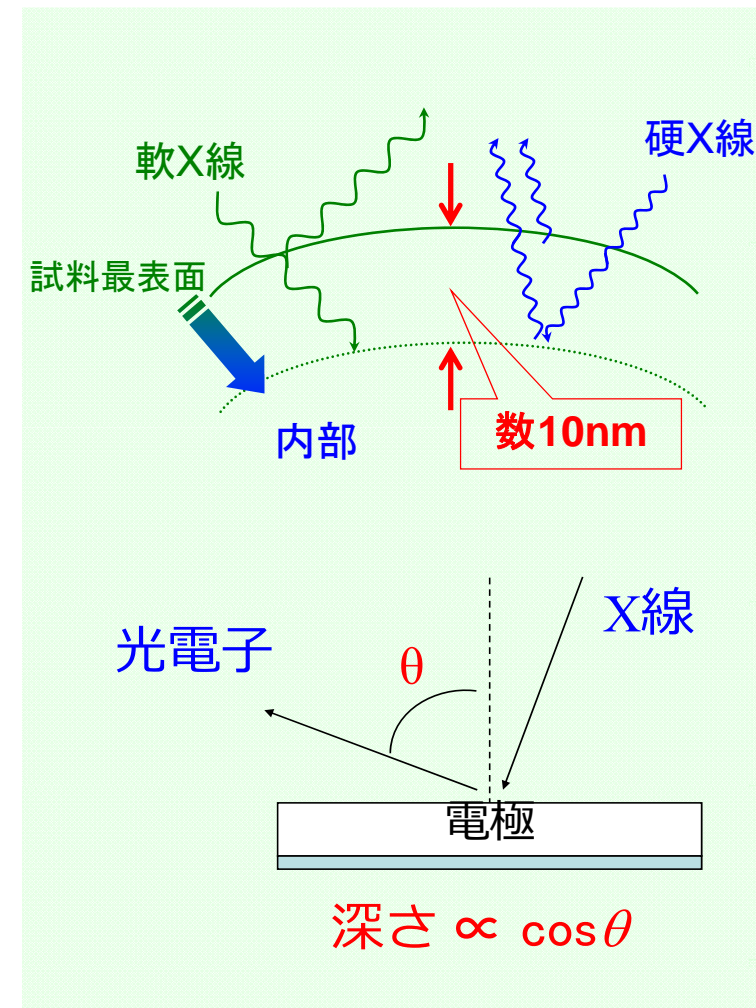
- ・ 表層数 nm の情報、分解能 0.9 eV
- ・ Arエッチング (400V、6.4 mA、3~5 s)

硬X線

(SPring-8: BL47XU、6.0~8.0 keV),
BL46XU, BL15XU(NIMS)

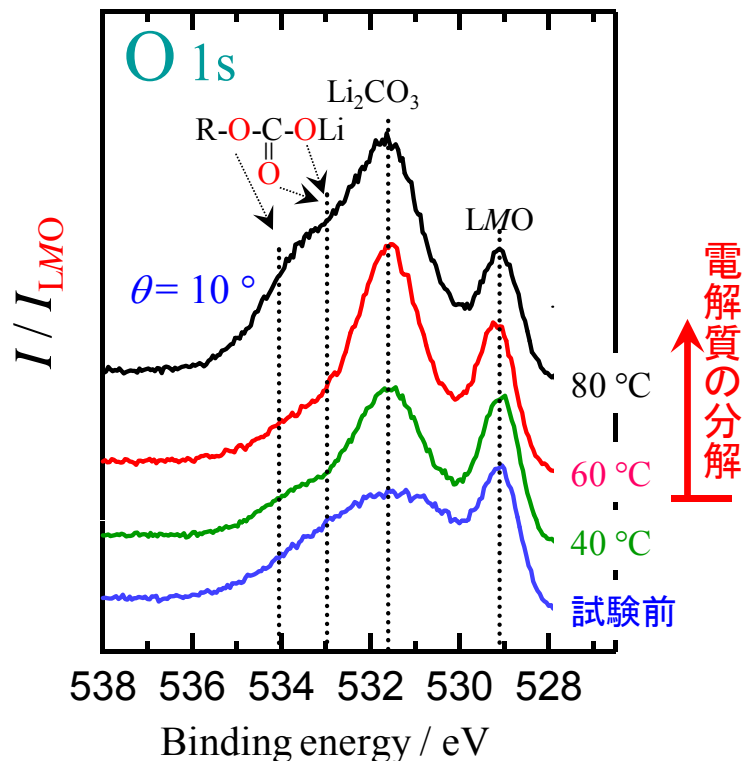
- ・ 表層数 10 nm の情報 → 大きなプローブ深さ
- ・ 分解能 0.1 eV → 高分解能
- ・ 試料をX線の入射方向に対して傾けることで、光電子の試料水平面に対する脱出角度 (q) を変えることができる。

深 ($q = 10^\circ$) > 浅 ($q = 60^\circ$) > 軟XPS (Labo.)



硬X線XPSの正極電極への適用(1)

サイクル試験前後でのLi(NiCo)O₂系正極のHX-PES (O 1s)



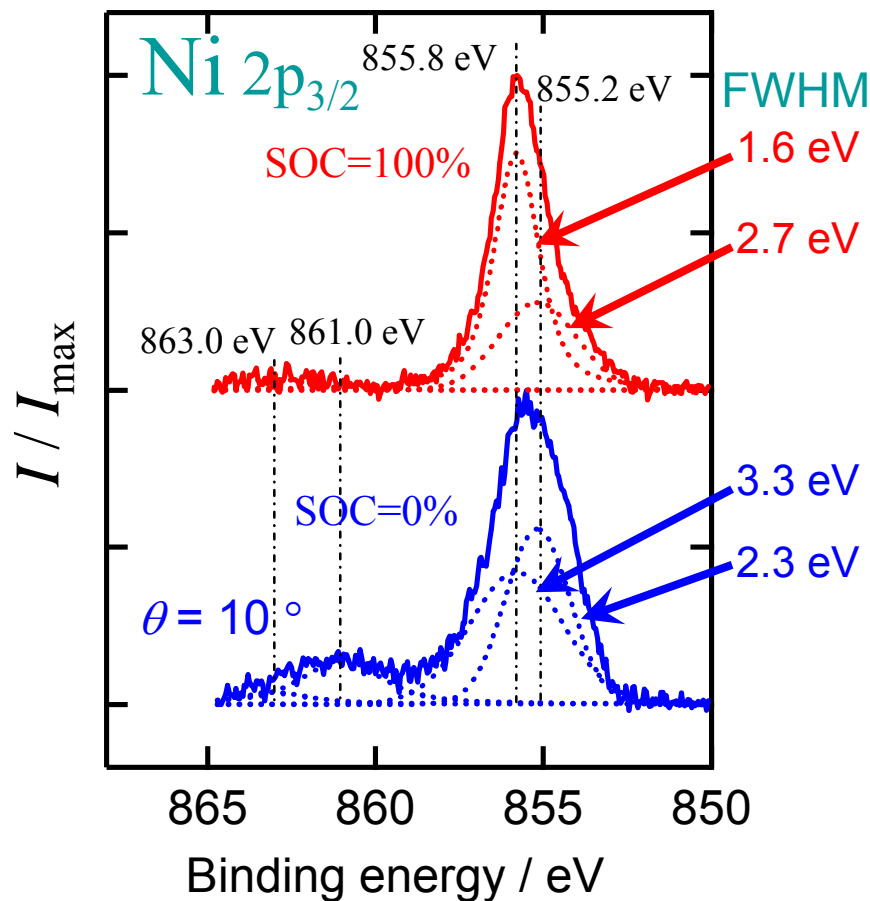
- ✓ 40°Cのサイクル試験では、Li₂CO₃だけが増加。
 - ✓ 60°Cのサイクル試験では、Li₂CO₃が急激に増加。ROCO₂Liやpolycarbonate-type系のスペクトルは緩やかな増加。
 - ✓ 80°Cのサイクル試験では、全てのカーボネート (Li₂CO₃, ROCO₂Li, polycarbonate-type) が、試験前と比べて明らかに増加。
- ↓
- ✓ 60°Cを超えると、サイクル試験の間に電解質の分解が生じる。
 - ✓ Li₂CO₃の増加は、Li₂CO₃の抵抗率が大きいので、容量劣化・出力劣化双方に関連付けられる可能性がある。

正極材料表面にも、負極表面類似の炭酸リチウム及び炭酸アルキルなどの被膜の生成が確認された。

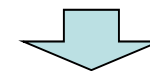
Ref.) Shikano et al., *J. Power Sources*, 174, 795 (2007).

硬X線XPSの正極電極への適用(2)

サイクル試験前のLi(NiCo)O₂系正極のHX-PES (Ni 2p_{3/2})



- ✓ 充電により、855.8 eV のピークが強くなり、半地幅も狭まる。855.2のピークは弱くなる。
- 855.8 eV のピークが、正極表面におけるNi^{3+/4+} の中間状態を反映していると仮定できる。



- ✓ HX-PESは、表面に存在する皮膜成分を保持したまま、活物資の電子状態を測定することが可能。
- ✓ プローブ長d (≈ 20 nm)

Ref.) Shikano *et al.*, *J. Power Sources*, 174, 795 (2007).

ご静聴ありがとうございました