

2021A1652

BL14B2

リチウムイオン電池の二次元 X 線吸収微細構造測定 Two dimensional X-ray Absorption Fine Structure Measurement of lithium-ion battery

小林 剛^a, 藤原 優衣^a, 大野 泰孝^b, 野口 真一^b
Takeshi Kobayashi^a, Yui Fujihara^a, Yasutaka Ohno^b, Shin-ichi Noguchi^b

^a(一財)電力中央研究所, ^b(株)電力テクノシステムズ

^aCentral Research Institute of Electric Power Industry, ^bElectric Power Engineering Systems Co. Ltd.

LiMn₂O₄(LMO)正極、Li₄Ti₅O₁₂(LTO)負極を用いたリチウムイオン電池における Mn および Ti の二次元 XAFS 測定を実施した。異なる充電状態に応じて Mn および Ti の価数が変化することがわかった。さらに、高い充電状態で、不均一な価数分布があることが示唆された。

キーワード： リチウムイオン電池、二次元、X 線吸収微細構造測定

背景と研究目的：

リチウムイオン電池(LIB)はモバイル機器から自動車まで幅広く利用されている二次電池である。今後太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが電力系統に大量に導入されると、系統が不安定化することが想定される。そのため系統安定化のために電力貯蔵用 LIB の活用が期待される。電力貯蔵用途には、LIB を大型化する必要があり、正極・負極も大きくなる。電極の面積積化に伴い、不均一な充放電が正極・負極で生じると想定され、充放電を繰り返したりリチウムイオン電池の電極において不均一な劣化挙動が報告されている [1]。電池の充電状態が進むと、正極の価数は上昇し、負極の価数は低下するので、それらの変化を X 線吸収微細構造(XAFS)測定から評価することができる。そこで本課題では、不均一な劣化挙動を評価する前に、充電状態が異なる未劣化状態の電池を用いて、二次元 XAFS 測定から正極・負極の価数の違いを二次元で評価できるか確認することを目的とした。

実験：

電極サイズ 45 mm × 65 mm の LiMn₂O₄(LMO)正極、Li₄Ti₅O₁₂(LTO)負極を用い、LiPF₆ の電解液を用いて、透明フィルム外装材によるラミネート電池を作製した。電圧範囲 2.0 - 2.7 V、電流 5.94 mA で放電容量 20.2 mAh が得られる電池に対して、SOC(充電状態)0%、SOC50%、SOC100% でそれぞれ二次元 XAFS 測定を行った。

二次元 XAFS 測定を SPring-8 BL14B2 にて行った。試料に対して透過法で試料前後のイオンチャンバーでデータを計測した。イオンチャンバーのガス濃度は、試料前 I0 : 60%N₂ ガス+40%He ガス、試料後 I1 : 95%N₂ ガス+5%Ar ガスとした。X 線サイズは縦 1 mm × 横 5 mm とした。2 次元 XAFS 測定では、Ti および Mn の K 吸収端および吸収端前後のエネルギー (Ti : 4940 eV、4983 eV、5024 eV、Mn : 6530 eV、6556 eV、6584 eV) で、電極全体に対してそれぞれ透過率を計測・解析することで、電極全体における Ti および Mn の価数を SOC ごとに求めた。

結果および考察：

各 SOC における Mn および Ti の二次元価数分布を Fig. 1 に示す。SOC が上がるにつれて、Mn の価数が全体的に上昇することが確認された。なお左右にあるほとんど変化しない領域は、正極に対向していない負極である。一方 SOC が上がるにつれて、Ti の価数が全体的に低下していることが確認された。また SOC100%では、部分的に Mn 価数が低く Ti 価数が高い領域が不均一に存在することが示唆され、その原因としてガスの滞留が想定された。

今後の課題：

ガスの生成が起きているか調べるとともに、劣化電池でも同様な二次元 XAFS 測定を行い、不均一な分布が促進されるか明らかにすることが今後の課題として挙げられた。

参考文献：

[1] J. Sieg, *et al.*, *J. Energy storage*, **30**, 101582, (2020).

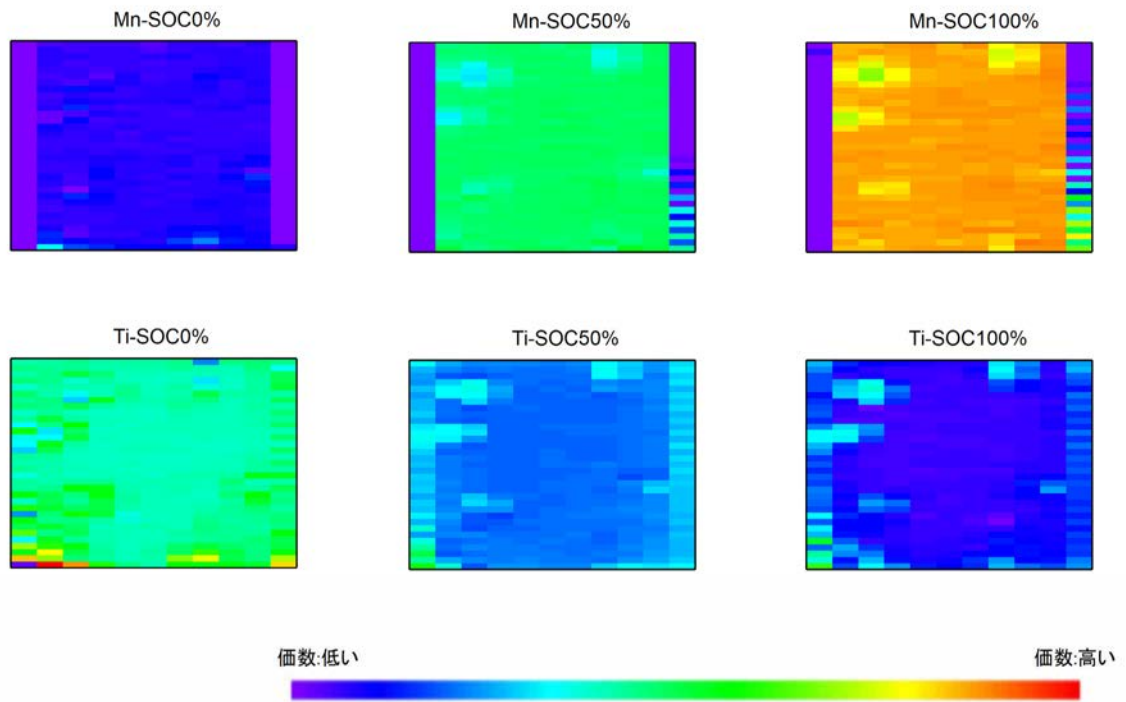


Fig. 1 各 SOC における Mn および Ti の価数分布