

電気化学計測と時間分解 XAFS 同時測定による電池材料の解析 Analysis of Battery Material in Charging and Discharging by Time-Resolved XAFS

谷田 肇^a, 茂木 昌都^a, 岩井 良樹^a, 今井 英人^a, 大沢 仁志^b, 加藤 和男^b, 伊奈 稔哲^b
Hajime Tanida^a, Masato Mogi, Yoshiki Iwai, Hideto Imai^a, Hitoshi Osawa, Kazuo Kato, Toshiaki Ina

^a(株)日産アーク, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNissan ARC, Ltd., ^bJASRI,

リチウムイオン二次電池の正極材料におけるリチウム挿入脱離プロセスのメカニズム解明を目的とし、電気化学反応と同程度のタイムスケールの高速時間分解 XAFS 法の開発と適用を試みた。

キーワード： リチウムイオン二次電池、高速時間分解 XAFS

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は、遷移金属酸化物からなる正極材料にリチウムイオンが挿入・脱離することで、充放電が行われる。単位重量・体積当たりの可動なリチウムイオン量が「容量」、リチウムイオンの移動速度が「出力」、それらの不可逆性が「劣化・長寿命化」に関連しており、材料の構造と電池性能との関連付けが電池材料設計の上で重要である。これまで、この挙動観測には、リチウムイオンの挿入脱離に伴う電荷補償を、遷移金属元素の価数変化として捉えることが行われており、XANES 計測(と第一原理計算によるシミュレーション)が有効であることが示されている[1,2]。ここでは、電気化学計測と時間分解 XAFS を組み合わせた手法を新たに開発し、車載用蓄電池として利用が進められているリチウムイオン二次電池の反応解析に適用することで、高容量化・高出力化、長寿命化にかかわる直接的な構造-電池特性の情報を得ることを目的とした。電気化学反応と同程度のタイムスケールで元素選択、サイト選択であり、電荷補償と構造変化をモニタすることが可能な高速時間分解 XAFS を用い、正極材料内のリチウム挿入脱離プロセスのメカニズム解明を試みる。最終的に、実際のリチウムイオン二次電池に適用しその有効性を確認することを目標とする。

実験：

測定試料は、負極にグラファイト、正極に $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ からなるラミネート型リチウムイオン二次電池を用いた。電気化学計測装置(ポテンシostat)を用いて、試料に任意の電位を掛けた状態で、透過法 XAFS 測定を行った。電位の制御は、信号発生器(ファンクションジェネレータ)を用いた。測定は Mn K、Co K、Ni K 吸収端について行い、分光結晶は Si(111)、高調波除去ミラーは Rh コート 2 枚で、傾き角は 5 mrad とした。検出器は、入射光強度計測には長さ 17 cm のイオンチャンバーで、ヘリウム 10%と窒素 90%を混合したガスを用い、透過光強度計測には、長さ 31 cm のイオンチャンバーで、窒素 85%とアルゴン 15%を混合したガスを用いた。試料前のスリットは縦 0.8 mm、横 3 mm とした。測定は Step Scan 法で行い、イオンチャンバーの信号をカレントアンプ、VF コンバーターを通してパルス信号に変換し、任意の時間幅における信号に分けてカウンタ/タイマで積算した。

結果および考察：

図 1 のように試料に $50 \text{ mV}_{\text{rms}}$ の電位を 100 Hz (10 ms 周期)で、0 - 5 ms まで +140 mV、5 - 10 ms

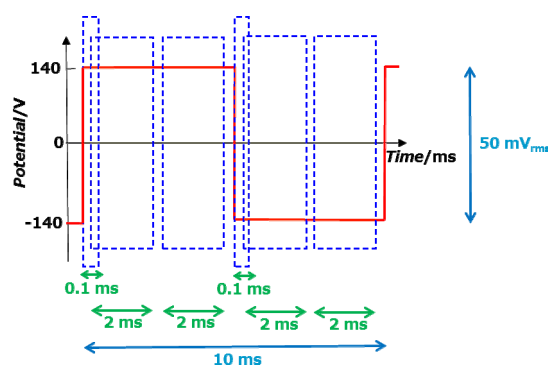


図 1. 試料に印加する電位サイクル。

まで-140 mV を保持して繰り返し掛けた。試料は充電率(SOC)50%で、図 2 - 4 に 1 エネルギー点当たり 1 秒積算した時の Mn K、Co K、Ni K 吸収端のスペクトルと、各時間平均と 10 ms の全時間平均の差スペクトルを示す。スペクトルは全て縦軸方向に任意量シフトしている。0 - 0.1 ms と 5 - 5.1 ms の差スペクトルは、平均時間が 0 - 2、2.5 - 4.5、5 - 7、7.5 - 9.5 ms のスペクトルよりも平均している時間が 1/20 であり、ノイズが大きい。図 2-4 の差スペクトルの比較より、0 - 0.1 ms と 5 - 5.1 ms の電位変化直後の Mn の吸収端、ホワイトライン付近のスペクトル変動が、Co や Ni の吸収端よりも大きいことが分かる。電位変化直後に Mn 周りの構造が変化することにより、スペクトルが変動している可能性もあり、詳細の解析を進めている。

参考文献：

- [1] K. Kubobuchi, *J. Appl. Phys.* **120**, 142125-1-13 (2016).
- [2] K. Kubobuchi, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 053906-1-4 (2014).

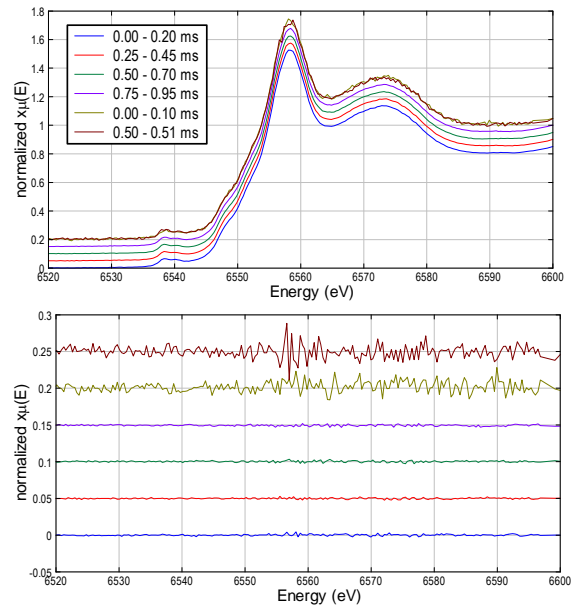


図 2. Mn K 吸収端規格化 XANES スペクトル(上：100 Hz、50 mV_{rms} で電位を掛けた時の各時間帯平均。下：各時間帯平均と 10 ms 平均の差。いずれも縦軸方向にシフト)

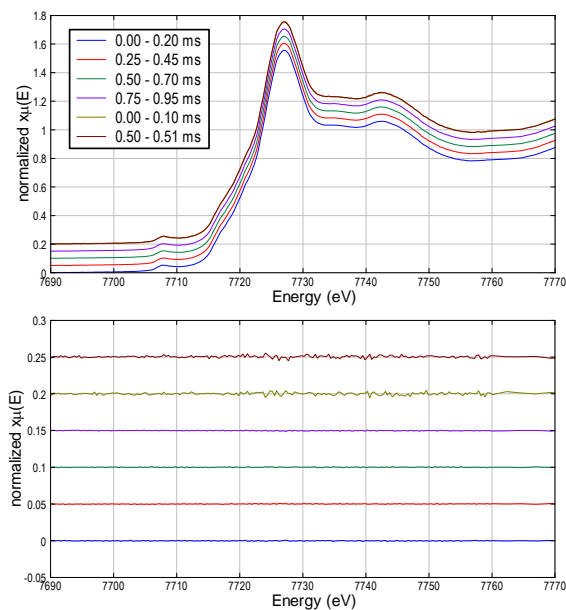


図 3. Co K 吸収端規格化 XANES スペクトル (上：100 Hz、50 mV_{rms} で電位を掛けた時の各時間帯平均。下：各時間帯平均と 10 ms 平均の差。いずれも縦軸方向にシフト。)

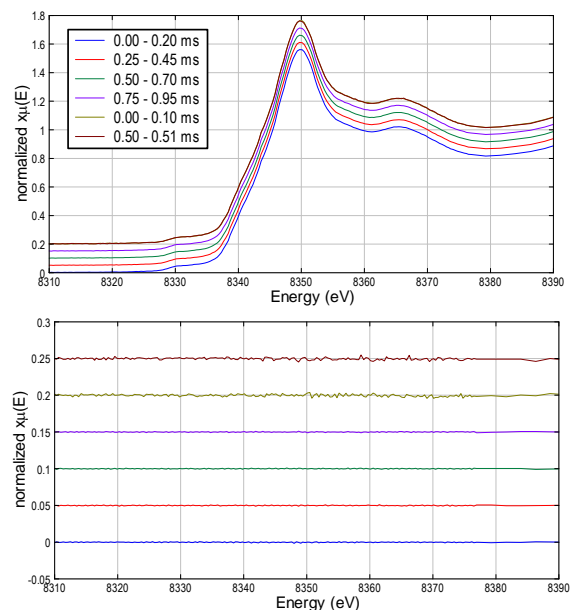


図 4. Ni K 吸収端規格化 XANES スペクトル (上：100 Hz、50 mV_{rms} で電位を掛けた時の各時間帯平均。下：各時間帯平均と 10 ms 平均の差。いずれも縦軸方向にシフト)