

2017A1580

BL01B1

## 時間分解 XAFS 電気化学計測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<sup>a</sup>, 松本 匡史<sup>a</sup>, 今井 英人<sup>a</sup>, 大沢 仁志<sup>b</sup>, 加藤 和男<sup>b</sup>, 伊奈 稔哲<sup>b</sup>  
Hajime Tanida<sup>a</sup>, Masashi Matsumoto<sup>a</sup>, Hideto Imai<sup>a</sup>, Hitoshi Osawa<sup>b</sup>, Kazuo Kato<sup>b</sup>, Toshiaki Ina<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)日産アーク, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>NISSAN ARC, LTD., <sup>b</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute

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。測定試料に任意の電圧を印加し、その上で矩形型の電圧を印加することで測定試料に構造変化を誘発し、それを透過 XAFS により計測することができる。Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> 正極材料に適用したところ、Mn の局所構造に僅かな変化を観測した。

**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、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 Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> 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（ポテンショスタット）を用いて、試料に任意の電位を掛けた状態で、インピーダンス計測に対応するパルス状の電圧を印加しながら、透過法 XAFS 測定を行った。電位の制御は、エヌエフ回路設計ブロックの信号発生器（ファンクションジェネレータ）WF1974 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、応用光研の電離箱（イオンチャンバー）を用い、入射光強度計測には長さ 17 cm、電極間隔 12.5 mm の S-1194B1 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、電極間隔 12.5 mm の S-1196B1 で、窒素 85%とアルゴン 15%を混合したガスを用いた。2 kV の電圧を印加した。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 Keithley の電流増幅器（カレントアンプ）Model428、Quantum Detector の電圧周波数変換器（VF コンバーター）V2F100 を通してパルス信号に変換し、Analog Devices の AD734（割り算回路）を用い、入射光強度で規格化して自然対数を取り、吸収係数にした。信号発生器からの信号に対して、Stanford Research Systems のデジタル遅延パルス発生器（デジタルディレイジェネレータ）DG645 で任意の時間幅における信号に分けて、カイズワークスの論理積回路（AND 回路）KN470

で、その時間幅における信号を、ツジ電子のカウンタ/タイマ NCT08-01B で積算した。図 1 にその詳細を示した。電離箱の応答速度は SPring-8 の 208 kHz のバンチモードにおける信号を検出することができる時間分解能を持つ[3]。

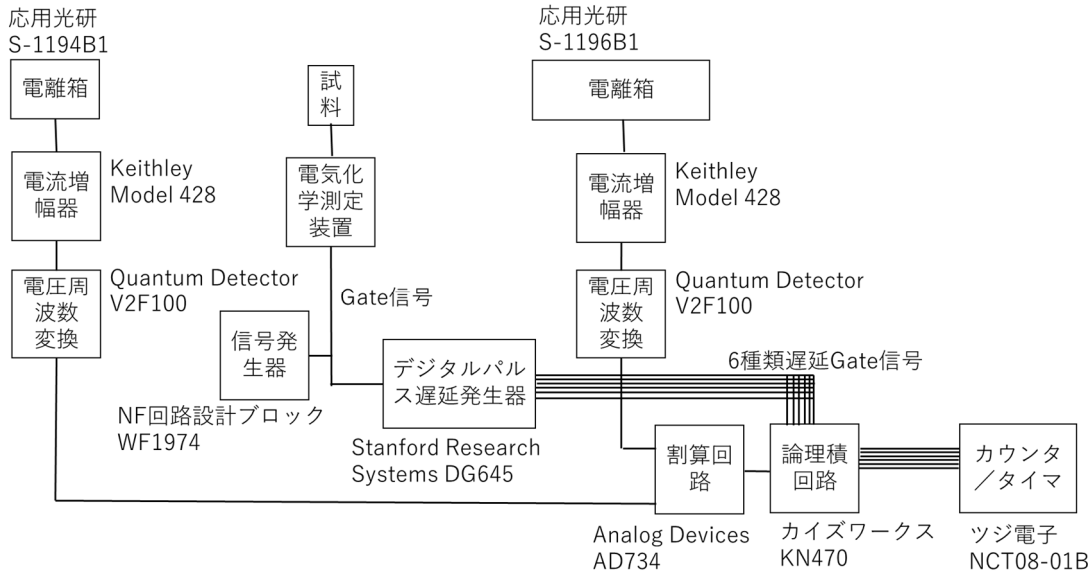


図 1 測定システム

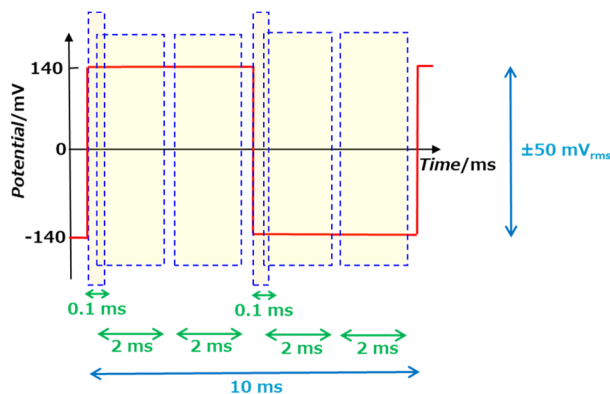


図 2 試料に印加する電位サイクル

**結果および考察：**

図 2 のように、試料となる電池は Ni、Co、Mn などの遷移金属の価数変化が生じるとされている充電率 (SOC) 50% 付近の 3.8 V (vs Li/Li<sup>+</sup>) の電圧で保持し、さらに、赤い線で示す様に試料に 50 mV<sub>rms</sub> の電位を 100 Hz (10 ms 周期) で、0 - 5 ms まで +140 mV、5 - 10 ms まで -140 mV を保持して繰り返し掛けた。今回の実験では、高速電位応答に対する計測系の構築を目指しており、パルスあたりの電荷移動量は、最大 3% 程度と見積もられる。

デジタル遅延パルス発生器で、図 2 青い点線で囲んだ黄色のエリアのように、6 種類の遅延した時間幅を作り、それぞれの時間幅での信号を取得した。試料は充電率 (SOC) 50% で、図 3-5 に 1 エネルギー点あたり 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 3-5 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るが、今回の電位パルス測定条件では、Li 挿入脱離に伴う構造変化は、正極材料の表面近傍のみで起こっており、観測される変化量が少ないと考えられる。

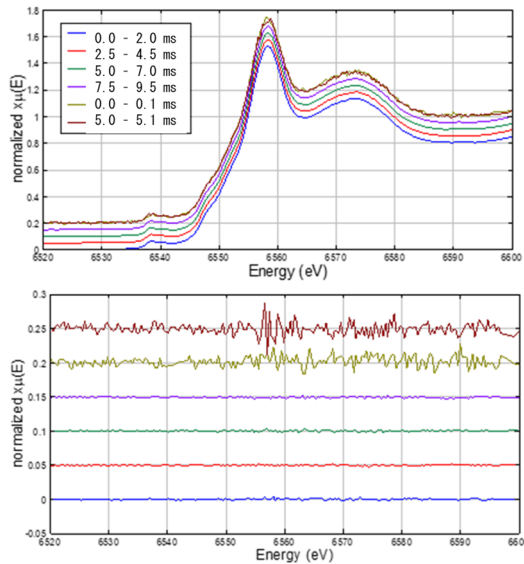


図3 Mn K吸収端規格化XANESスペクトル  
(上：100 Hz、50 mV<sub>rms</sub>で電位を掛けた時の各時間帯平均。下：各時間帯平均と10 ms平均の差。いずれも縦軸方向にシフト)。

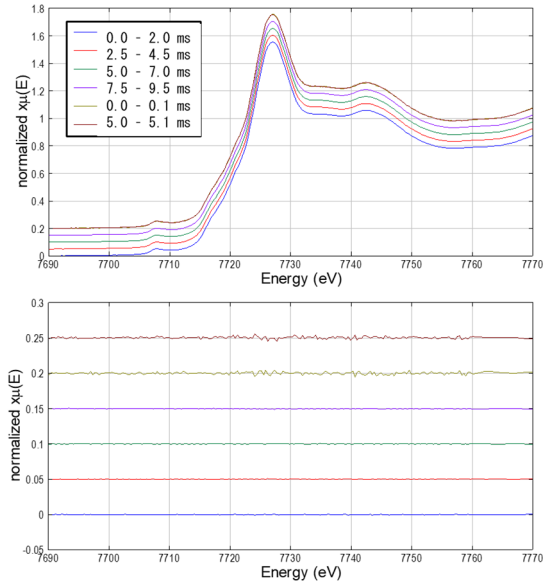


図4 Co K吸収端規格化XANESスペクトル  
(上：100 Hz、50 mV<sub>rms</sub>で電位を掛けた時の各時間帯平均。下：各時間帯平均と10 ms平均の差。いずれも縦軸方向にシフト)。

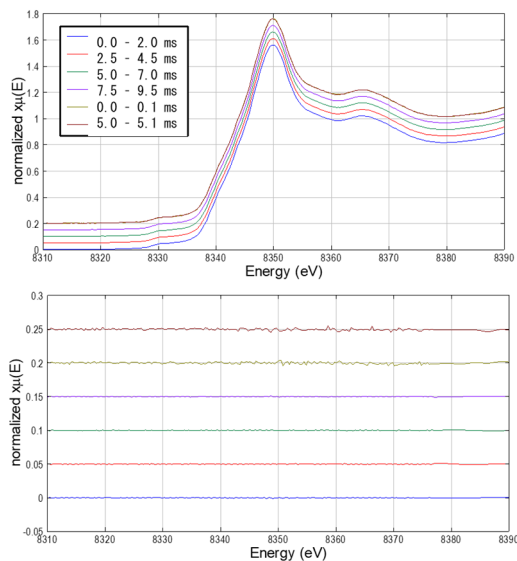


図5 Ni K吸収端規格化XANESスペクトル  
(上：100 Hz、50 mV<sub>rms</sub>で電位を掛けた時の各時間帯平均。下：各時間帯平均と10 ms平均の差。いずれも縦軸方向にシフト)。

まとめ：

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、インピーダンス計測時における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。測定試料に任意の電圧を印加し、その上で矩形型の電圧を印加することで測定試料に構造変化を誘発し、それを透過 XAFS により計測することができることが確認できた。Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> 正極材料に適用したところ、Mn の局所構造に僅かな変化を観測した。

Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> においては、Mn の価数変化が生じる場合には Mn 周りにヤーンテラー歪みが誘発されることが知られており、また、Ni の価数変化が生じるときは、その構造変化を補償するように構造が歪むことが知られており、その構造変化をかすかに捉えている可能性もある。一方で、Ni のスペクトルには変化がほとんどないことから、Mn 吸収端データは、Co や Ni に比べると透過 X 線量が少なく統計誤差が大きいことを観測している可能性も考えられ、今後、試料の厚みの最適化や測定系の改善など、さらなる検討が必要である。

同様のコンセプトで実施した 2017B1816 の課題においても、ほとんど構造変化は見られなかった。[4] 今回の測定条件は、パルス電圧は 100 Hz であり、電極内の反応分布が存在することに加えて、高速な Li 挿入脱離にともなう構造変化は、主として表面近傍のみで起こり、全体での構造緩和はゆっくりと進行することが示唆される。本研究で用いたマイクロサイズの正極材料に対しては、全体に Li の移動が生じるような電圧周波数領域 (0.1 Hz 以下) では、さらに大きな変化が検出できると考えられる。分析深さが大きい硬 X 線を用いた XAFS では、その変化を十分に捉えることができないので、表面割合の大きな微粒子系の正極材料や平板モデル電極における観測との組み合わせの検討も必要である。

#### 参考文献：

- [1] K. Kubobuchi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **120**, 142125 (2016).
- [2] K. Kubobuchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 053906 (2014).
- [3] SPring-8/SACLA Annual Report, 15 (2019).
- [4] 谷田他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), **9**, 99 (2021).

---

(Received: August 7, 2022; Accepted: September 16, 2022; Published: December 28, 2022)