

S20016

リチウムイオン電池用三元系正極材料の反応分布の解析

Reaction distribution analysis of lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) cathode material for Li-ion batteries荒井 創^{a*}, 池澤 篤憲^a, 増野 正高^b, 村上 満理奈^b, 下村 威^b,
片山 真祥^c, 折笠 有基^d, 稲田 康宏^{c,d}Hajime Arai^a, Atsunori Ikezawa^a, Masataka Mashino^b, Marina Murakami^b, Takeshi Shimomura^b,
Misaki Katayama^c, Yuki Orikasa^d, Yasuhiro Inada^{c,d}^a 東京工業大学物質理工学院応用化学系, ^b 株式会社小松製作所開発本部,^c 立命館大学 SR センター, ^d 立命館大学生命科学部応用化学科^aSchool of Materials and Chemical Technology, Department of Chemical Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology,^bDevelopment Division, Komatsu Ltd.,^cSynchrotron Radiation Center, Ritsumeikan University^dDepartment of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University

e-mail*: arai.h.af@m.titech.ac.jp

急速放電時のリチウムイオン電池内電極の反応分布を観測するために、放電直後のセルを液体窒素に浸漬し塩を洗浄除去すること（凍結法）で緩和を抑制した三元系正極（リチウム・ニッケル・コバルト・マンガンを含む酸化物）に対して、Ni K 吸収端 XAFS 測定を行った。電極を 9 分割した測定（BL-3）および詳細マッピング（BL-4）を行った結果、電極内の充電状態にムラが見られ、反応分布をみるために本手法が有用であることが確かめられた。

Reaction distribution in lithium nickel manganese cobalt oxide (NCM) electrodes is observed by Ni K-edge XAFS for lithium-ion battery under fast discharging. The distribution after discharging was kept by the freezing method and the distribution in segmented areas by BL-3 as well as the detailed mapping by BL-4 was successfully obtained. As a result, it turned out that this XAFS measurement is suitable for observing the reaction distribution.

Keywords: Li-ion Battery, Lithium nickel manganese cobalt oxide (NCM), Ni K-XANES, Ni K-XAFS,

背景と研究目的

国連が掲げる SDGs 達成のために、ハイブリッドショベルが製品化されるなど、建機業界においても電動化の波が来ている。更なる CO₂ 削減に向けてリチウムイオン電池（LIB）を利用することを検討しているが、現行の LIB では建機の厳しい使われ方に対して出力特性が足りないため、出力特性の向上が求められている。

そこで高出力リチウムイオン電池の特性向上を目的として、LIB 内部での現象可視化の研究を推進している。文献調査等の結果から、反応不均一性（反応分布）の抑制が特性向上に重要であるとの認識の下で、種々の手法により反応分布の可視化を試みている。

電極内の反応分布をより高い位置分解能で定量的に理解する手法として、参考文献[1]であげられるエックス線吸収分光解析（XAFS）イメージングを用いた電極面内分布解析、および参考文献[2]であげられている XAFS イメージングを用いた電極断面（厚み）方向分布解析が、目的達成に最適な方法であると考え、ここでは高速放電後の電極の面内分布の測定を試みた。

実験

測定する電極は下記の手順（凍結法）で準備した。

- (1) 満充電したリチウムイオン電池 (LIB) を高出力で容量の50%を放電。
- (2) 放電終了直後、素早く液体窒素の中にLIBを投入し状態を凍結。
- (3) 凍結させたLIBを分解し、三元系正極を取り出す。
- (4) 取り出した正極を溶媒で洗い、Li塩を除去。
- (5) 洗浄した電極を真空乾燥。

立命館大学SRセンターにて、充電状態 (SOC) と共に変化するNi [3]のK吸収端XAFS測定をおこなった。まず試料のSOCとXAFSで得られるNi価数の関係を表す検量線をBL-3にて作製し、次に Fig. 1のように電極を9分割して各試料のSOCマッピングをBL-3にて測定し、エリアごとのSOC及び不均一性を解析し、さらに詳細な情報を得るためにBL-4にてイメージング分析を行った。

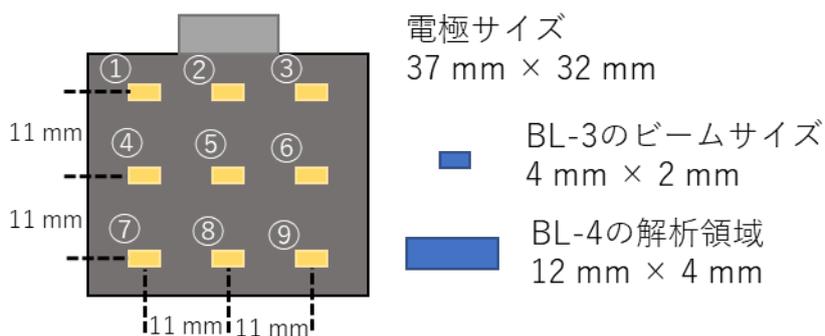


Fig. 1. Overview of Observed Cathode Electrode.

結果、および、考察：

Ni K 吸収端 XAFS 測定により得られた Ni ピークエネルギーは、Fig. 2 に示すように充電状態と直線関係にあった。Fig. 3 に示す9分割した各エリアの SOC より、電極の位置によって充電状態が異なっており、高速放電直後の電極内の反応分布が得られた。電極内の SOC 分布が意図した通りに得られたことから、今回の実験手法が有用であることが確かめられた。今後、電極設計等を変えた試料を作製し、それぞれについて同様のテストを行うことで各電極設計パラメータと LIB の出力特性の関係を調べることができると考えられる。

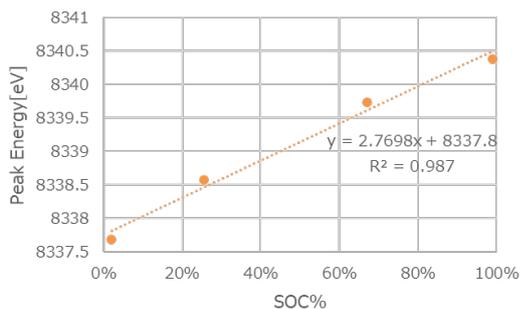


Fig. 2. Calibration Curve for SOC Estimation.

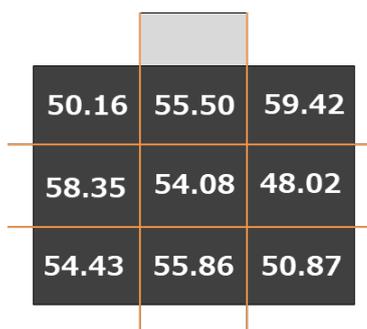


Fig. 3. SOC Distribution from Ni K-edge XANES Spectra.

参考文献

- [1] M. Katayama, H. Arai, Y. Inada et al., *J. Power Sources*, 269, 994 (2014).
- [2] Y. Orikasa, H. Arai, Y. Inada, et al., *Sci. Rep.*, 6, 26382 (2016).
- [3] Y. Koyama et al., *J. Power Sources*, 119, 644 (2003).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果に基づいた学術論文を投稿予定。また高速放電可能なセル・電極の設計、制御に応用予定。