

S22017

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 (3)

Reaction distribution analysis of lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) cathode material for Li-ion batteries (3)

荒井 創^{a*}, 池澤 篤憲^a, 尾宮 哲也^a, 中原 康太^a, 下村 威^b,
増野 正高^b, 小松 祐斗^b, 折笠 有基^c, 稲田 康弘^c

Hajime Arai^a, Atsunori Ikezawa^a, Tetsuya Omiya^a, Kota Nakahara^a, Takeshi Shimomura^b,
Masataka Mashino^b, Yuto Komatsu^b, Yuki Oriksa^c, Yasuhiro Inada^c

^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.,

^cDepartment 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、電極構成の異なる三水準の三元系正極（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 分割した面内分布 (BL-3) および厚み方向分布 (BL-4) の測定を行った結果、電極内の充電状態にムラが見られ、イオン伝導性を高めた電極においては電子伝導パスの確保も重要であることが分かった。

Reaction distribution in three types of 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 in-plane (BL-3) and cross-sectional (BL-4) distribution was successfully captured. It is clarified that, for the electrodes with high ion-transportation properties, the electron-transportation can also affect the reaction inhomogeneity.

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。

電極には、①標準電極、②薄電極、③緻密電極の3水準を用意し、次の操作を行った。

- (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吸収端のXAFS測定を行った。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 (面内分布) を解析した。

また断面方向の反応分布解析のため、電極を樹脂に埋め込んで切り出し、X線の吸収率が適切となる長さに調整した試料を用いて、BL-4にてNi -K吸収端のXAFS測定を実施した。

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. 1 に示すように充電状態と直線関係にあった。これを電極内含有ニッケル量に対して規格化し、9 分割した各エリアの XAFS 結果から SOC を求めた結果を Fig. 2 に示す。水準①の基準電極、水準③の緻密電極では明瞭な反応分布は見られなかったが、最もレート特性に優れる水準②の薄電極では、電極タブ付近での反応進行が速く、遠いほど反応が進んでいなかった。イオン伝導性が十分に高い薄電極では、ハイレート放電時に電子伝導が遅れていることから、イオン伝導とともに電子伝導パスの確保も重要であることが示唆された。

一方 Fig. 3 に示すように、今回測定した範囲では、断面方向の顕著な反応分布はいずれの電極においても見られなかった。これは基準電極であってもかなりの多孔性があり、断面方向ではほぼ均一に反応が進んだためと考えられる。

これらの結果は、負極における反応分布の解析結果と合わせて考察し、セル内における反応挙動を理解することにより、ハイレート充放電が可能なセル設計に資するものと考えられる。

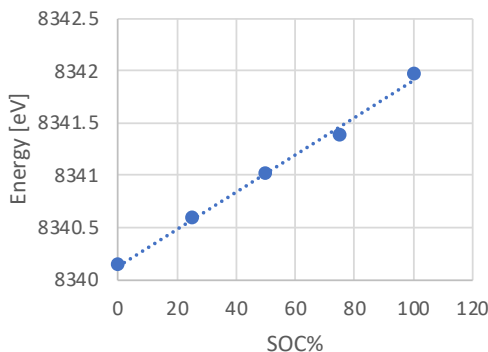


Fig. 1. Calibration curve for SOC estimation.

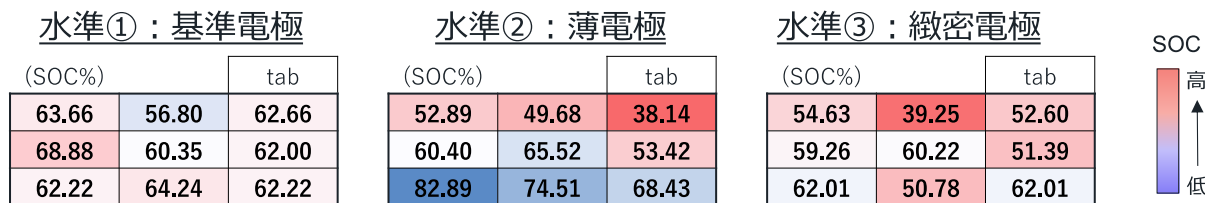


Fig. 2. In-plane reaction distribution of the three electrodes.

低 → 高
SOC

Fig. 3. Cross-sectional reaction distribution.

参考文献

- [1] M. Katayama, H. Arai, Y. Inada et al., *J. Power Source*, 269, 994 (2014).
- [2] Y. Oriyasa, H. Arai, Y. Inada, et al., *Scientific Reports*, 6, 26382 (2016).
- [3] Y. Koyama et al., *J. Power Source*, 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・電極の設計に応用予定。