

X線分析用リチウム2次電池評価セルの開発

大学院工学研究院 物質化学工学部門
(大学院工学研究科 応用化学専攻)

早川 慎二郎, 湊 允哉, 廣川 健

1. はじめに

脱炭素社会を目指し、自然エネルギーの利用を拡大していくうえで、繰り返し充放電のできるリチウム2次電池の大容量化は重要な課題である。図1に電池(セル)の模式図を示す。正極材(および負極材)におけるリチウムイオンの出し入れが充放電に対応するが、大容量化と同様にサイクル特性の改善や熱的な安定性の改善も重要な課題となっている。

様々な材料が正極に用いられているが、課題を克服するためには充放電過程における材料の構造変化や電子状態の変化に関する知見が求められている。従来は充電した状態のセルから正極材料を取り出し、評価を行っていたが、X線の優れた透過能を生かせば、充放電を行いながら材料の評価を行うことができる。従って様々なグループによりX線評価用のセルが開発されている。我々はX線吸収スペクトル法により、正極材料中のニッケル、コバルト、ニオブなどの電子状態や局所構造変化を調べるために独自にX線分析用セルの開発に取り組んだ¹⁾。セルの概要とX線による電池材料の評価について報告する。

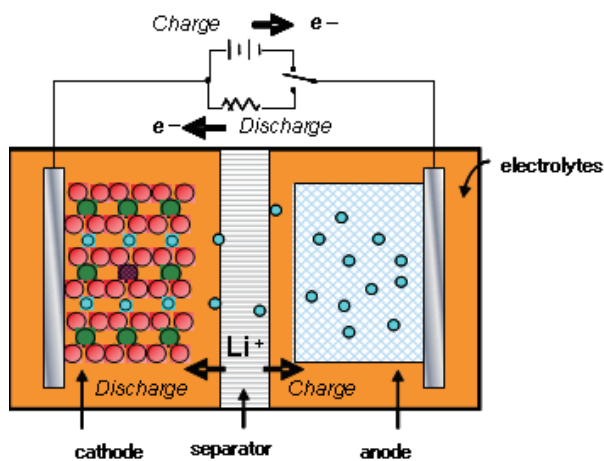


図1. リチウム2次電池の模式図

2. X線分析用その場充放電セルの開発

金属ベリリウムはX線に対する透過率が高く、溶接も可能であるためX線源や検出器の窓剤として広く用いられている。一方その酸化物は猛毒であるため、代替品の利用が模索されている。透過率の点では有機薄膜も有効な代替品であり、耐熱性にも優れたカプトン膜なども利用されている。図2にこれらの窓材のX線に対する透過率を示す。使用する7keVから20keVの範囲でベリリウムやカプトンと比べればチタン箔(5 μ m)の透過率は劣るが、X線分析用のセルでは窓材は電極としての役割も果たすため、耐食性に優れ、溶接可能なチタンを採用した。

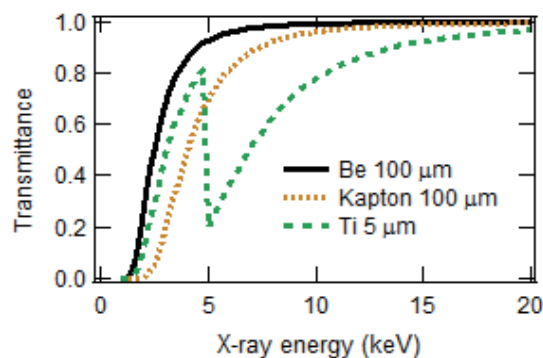


図2. ベリリウム、カプトンおよびチタンに対するX線透過率のエネルギー依存性

図3に開発したその場充放電測定用セルの概略図を示す。入射窓の直後に正極膜を置き、背面からパイプを押し当て、電解液で満たした胴体部に正極膜、セパレーター(セルガード#2400)、負極材(Li)を保持する構造である。入射及び透過用窓にはTi箔(5 μ m厚)を使用し、SUS304製の板、パイプにレーザー溶接した。胴体部にはポリアセタール樹脂(POM)を用いた。セルの性能は正極膜と電極の密着性に大

きく依存しており、約 10mm 径の正極膜に 5 kgG の力がかかるようにバネで加圧する構造にした。Ar 雰囲気グローブボックス内で、開放回路電圧 (OCV) をモニターしながらセルを組み立てた。正極膜には導電剤とバインダーを加えた LNC0 ($\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$) を用い、ペレットにしたもの (ペレット型) とアルミ箔に片面塗布したもの (塗布型) を作成した。負極にはリチウム箔を用いた。

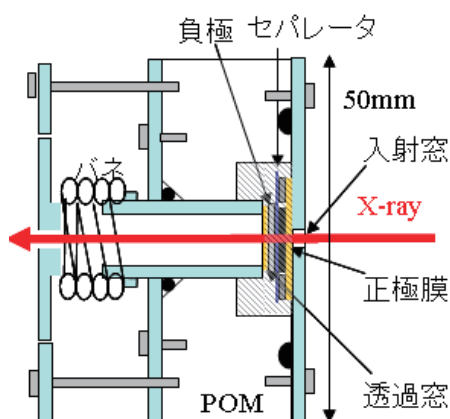


図 3. X 線分析用リチウム 2 次電池評価セル

3. 実験

(1) セルの作成と充放電システム

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ (LNC0) および LNC0 の Ni サイトを Nb または Ti で置換した材料を用いた。LNC0 17.5mg 程度に polytetrafluoroethylene (PTFE) およびアセチレンブラックを混合した 75mg を加圧成型して 10mm 径の正極膜 (ペレット型) とした。負極には金属 Li を用い、正極膜との間にセパレーター (セルガード #2400) を介してセル内を電解液 (エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1:1 混合溶液) で満たした。LNC0 の理論容量を 200mAh/g とすれば 3.5mAh の容量を持った電池に相当する。

作成したセルの充放電試験には市販のポテンシオガルバノスタット (北斗電工・HAL3100) を用い、ガルバノスタット (定電流モード) として使用した。設定電流値の外部制御や充放電の切り替えには LabView で制御されたデータ収集システム (DaqPad) からのアナログ出力を用いた。測定システムの概要を図 4 に示す。X 線吸収スペクトル測定を行う際には、

放射光実験制御用の PC へ測定開始パルスなどを送信することができる。

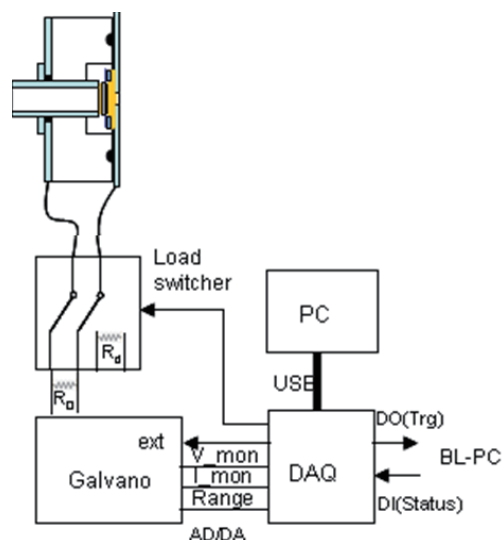


図 4. リチウム 2 次電池充放電システムの概要

(2) X 線吸収スペクトル測定

ニッケルの K 殻 XAFS (x-ray absorption fine structure) 測定は兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 の BL01, および高エネルギー加速器研究機構の放射光リングである PF および AR で行った。SPring-8 では Si(111) 二結晶モノクロメーターで単色化された放射光を用い、透過法を用いて高速スキャン (Q-XAFS) 法による測定を行った。モノクロメーターを一定速度で走査しながら、その角度 (ブラッグ角) および入射および透過光強度を高速にサンプリングすることで、充放電を行いながら 2 分毎に XAFS スペクトルを得ることができた。図 5 に実験風景を示す。

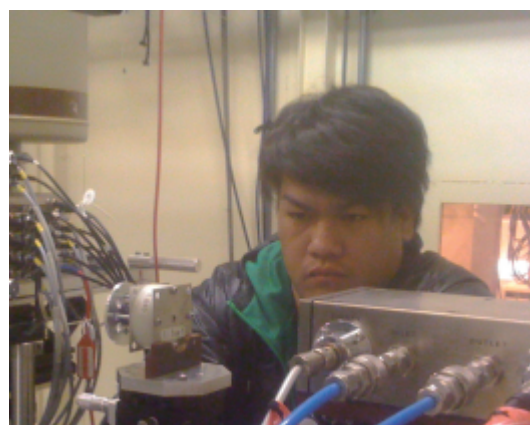


図 5. 放射光を用いての XAFS 測定実験風景

4. 結果

(1) 充放電性能の評価

図 6 は作成したその場セルで得られた充放電曲線の例を示す。0.4 mA の定電流モードで充電を行い、1k Ω の抵抗を介して放電を行った。市販のテストセル（宝泉・HS フラットセル）を用いて同じ正極材料について得られたデータと比較し、同様な性能を実現できていることを確認した。

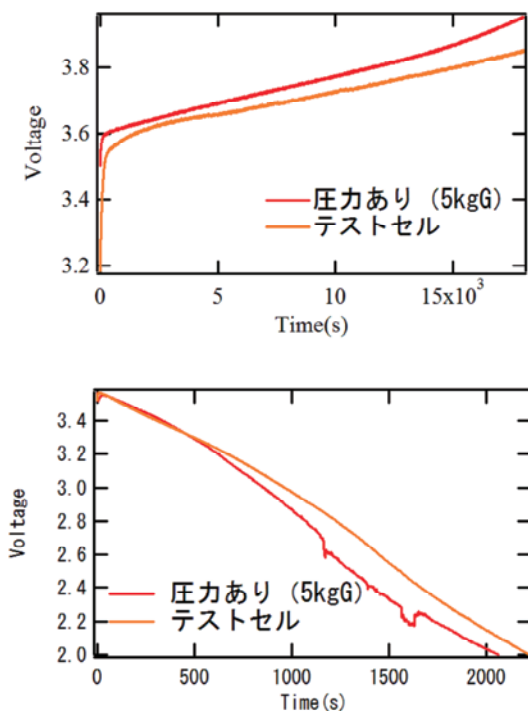


図 6. 開発したセルについて得られた充電(上), 放電(下)曲線

(2) 充放電時におけるニッケルの価数変化

図 7 には充電を行いながら、測定された正極膜中 Ni の K 殻 XAFS スペクトルを示す。充電に伴い、吸収の立ち上がり(吸収端)が高エネルギー側にシフトしている。これは Li 引き抜きに伴い、LNCO 中の Ni が酸化されるためであり、元々の 3 価のニッケルに対して 4 価のニッケルの割合が増すことを示している。充電に伴うニッケル価数の変化を算出するために 2 価のニッケル (NiO) を標準試料として既存の報告例²⁾を参考に 1 価あたり 1.5eV のシフトとみなして吸収端のエネルギーから価数を算出した。

充電曲線および吸収端エネルギーから算出された

ニッケルの平均価数を図 8 に示す。このデータでは充電を開始した際に既に 3 価を超えていたが、充電(リチウム引き抜き)に伴いニッケルが酸化している様子をその場で観察することができた。

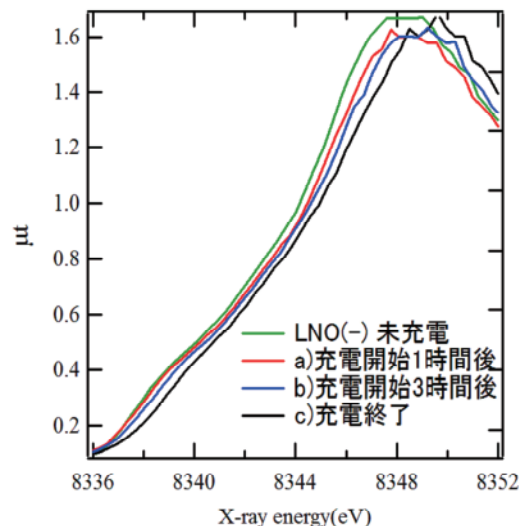


図 7. 充電に伴う正極膜中ニッケルの K 殻 X 線吸収スペクトルの変化

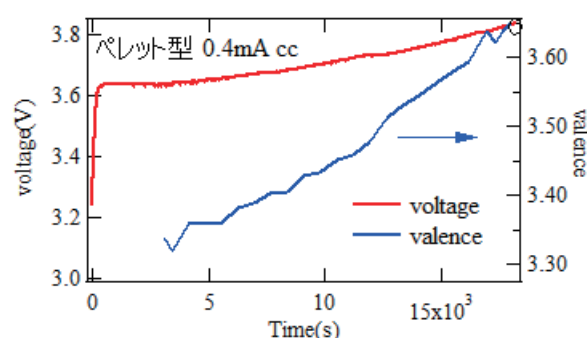


図 8. その場セルにより得られた充電曲線と LNCO 中ニッケルの価数変化

5. おわりに

充放電を行いながら X 線吸収スペクトル測定を行うことができるセルを開発し、市販のテストセルと同等な電池性能を実現した。このセルを用いて、充電中の正極膜 (LNCO) 中のニッケルの価数変化をその場観察することができた。正極材の性能改善のために、ニッケルの一部をニオブなどで置換した系についても測定を行い、充放電によるニッケルやニオブの価数変化などを調べ、添加元素の効果解明に取り組んでいる。

謝辞

本研究は住友金属鉱山との共同研究成果の一部であり、主要部分は M2 学生(湊允哉)の修士論文データである。セルの作成、特にチタン箔のレーザー溶接では石原正文氏、矢吹祐司氏、野口靖祐氏から高度な技術支援を受けた。また、XAFS 測定において仁谷浩明氏(KEK-PF)、新田清文氏(JASRI)から多大な協力を得た。

参考文献

- 1) S. Hayakawa, Y. Kubouchi, T. Hayashi, T. Onakado, H. Namatame, T. Hirokawa, *Electrochemistry*, 78, 454-456 (2010).
- 2) M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2903 (2000).
- 3) A. N. Mansor, J. McBreen and C. A. Melendres, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2799 (1999).