



# XAFS測定を用いた リチウムイオン電池の研究開発

電力中央研究所

小林 剛

SPring-8講習会

「産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所構造解析  
2019」

2019年2月28日(木)

国際ファッションセンター

 電力中央研究所

# 本発表の概要

---

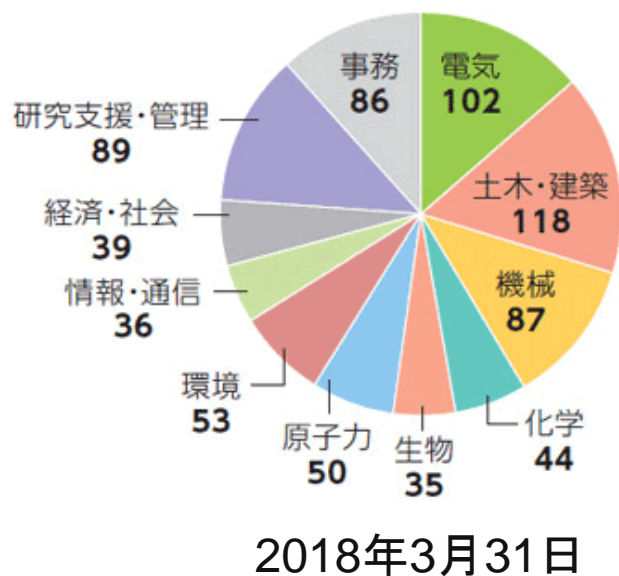
- ◆ 電力中央研究所の紹介
- ◆ リチウムイオン電池の活用事例
- ◆ リチウムイオン電池の構成やXAFS測定の特徴
- ◆ XAFS測定による研究事例
- ◆ まとめ

# 電力中央研究所の紹介

# 一般財団法人 電力中央研究(電中研)

- ◆ 1951年(昭和26年)11月7日設立
- ◆ 2012年(平成24年)4月1日 一般財団法人へ移行
- ◆ 302億円(2018年度予算)
- ◆ 739人(研究653名、事務86名)
- ◆ 要員内訳

電力中央研究所定款より一部抜粋



(目的)

第3条 本財団は、電気事業の運営に必要な電力技術及び経済に関する研究、調査、試験及びその総合調整を行い、もって技術水準の向上を計り電気事業一般業務の能率化に寄与することを目的とする。

(事業)

第4条 本財団は、前条の目的を達成するため次の事業を行う。

- (1) 発送配電に関する電力、土木、環境、火力・原子力・新エネルギー及び電力応用の研究・調査・試験
  - (2) 電力に関する経済及び法律に関する研究・調査
  - (3) 電力技術に関する規格・基準の作成など成果の普及・活用
  - (4) その他本財団の目的達成に必要な事項
- 2 前項の事業は、本邦及び海外において行うものとする。

# 電中研の所在地



# 電力中央研究所・横須賀地区

- ◆ 神奈川県三浦半島の西側（相模湾）
- ◆ 敷地は約26万m<sup>2</sup>（東京ドーム5.5個分）
- ◆ 電気、情報通信、機械、化学、原子力工学の研究者が約330名



# リチウムイオン電池 の活用事例

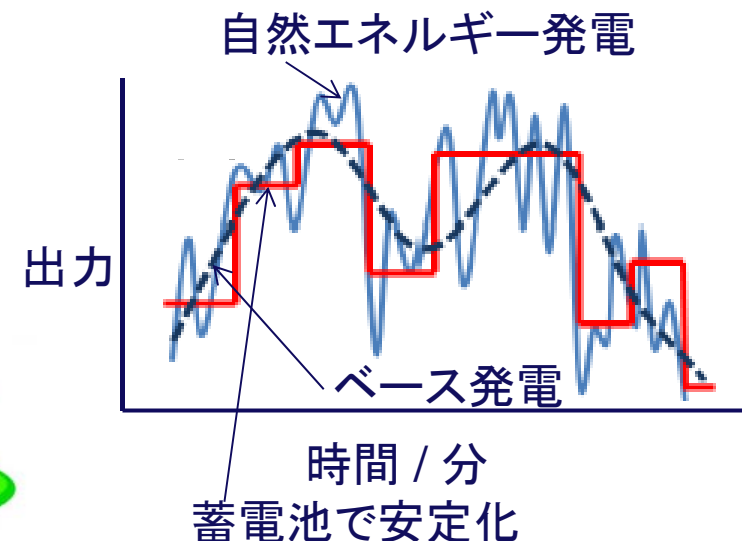
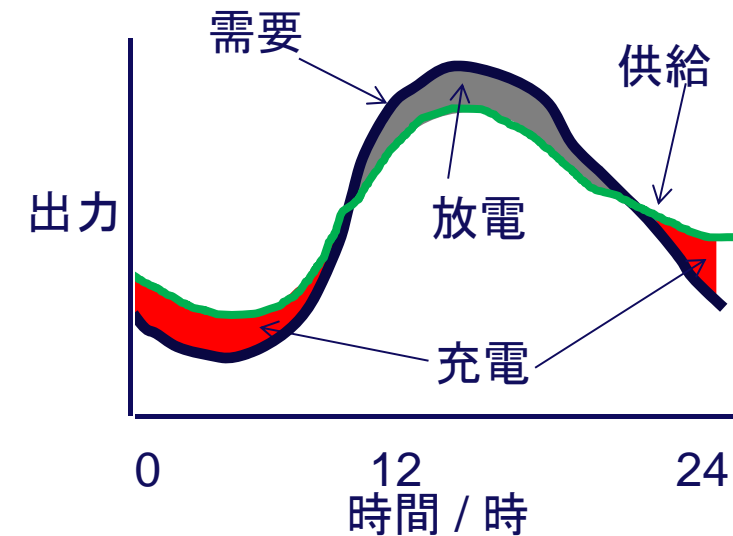
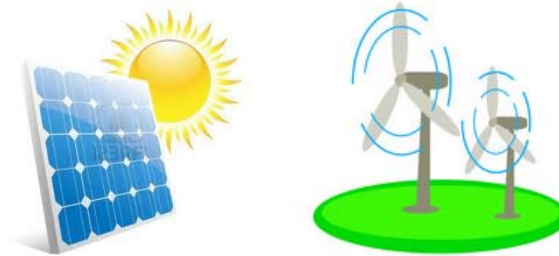
# 電力系統での蓄電池の役割

## ◆ 長周期変動抑制

- 需要と供給のバランスによる負荷平準化
- 従来提唱されている蓄電池の役割

## ◆ 短周期変動抑制

- 自然エネルギー大量導入による短周期での電圧・周波数変動の抑制
- 近年提唱された蓄電池の役割





# 大型蓄電池の導入事例

## 東北電力 / 西仙台変電所 周波数変動対策蓄電池システム実証事業

実証設備：リチウムイオン電池、実証期間：平成25年度～平成29年度  
【出力：20,000 kW（短時間40,000 kW）、容量：（20,000 kWh）】

検証項目：（単セル：50Wh仮定しても、総セル数40万個）

複数の検証項目のなかで、「蓄電池寿命の評価」が特に重要

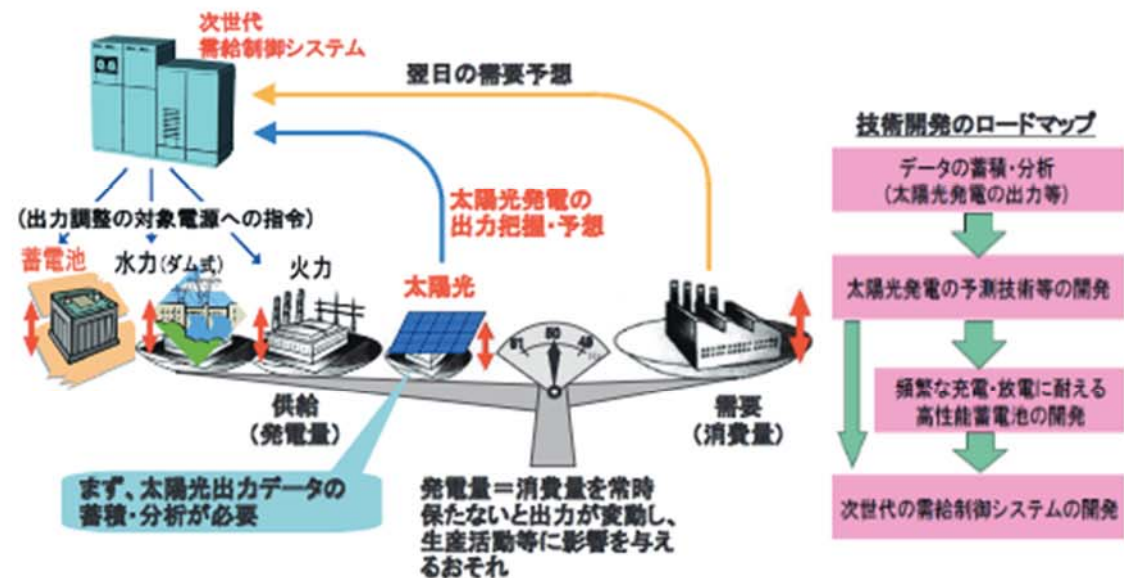


新エネルギー導入促進協議会 (2014/03) <<http://www.nepc.or.jp/chikuden/index.html>>  
電気新聞(15/02/23)

# 次世代の需給制御システムで蓄電池の役割

## ＜次世代の需給制御システムの開発＞

太陽光発電等の出力予測結果を発電計画に反映し、実際の運転においては、既存の発電機と蓄電池を組み合わせ需給・周波数制御の最適化を行う、次世代の需給制御システムの開発研究に取り組んでいる。



出典：電気事業における環境行動計画 2015年9月 電気事業連合会

### 電気事業法施工規則（電圧及び周波数の値）

第四十四条 法第二十六条第一項の経済産業省令で定める電圧の値は、その電気を供給する場所において次の表の上欄に掲げる標準電圧に応じて、それぞれ同表の下欄に掲げるとおりとする。

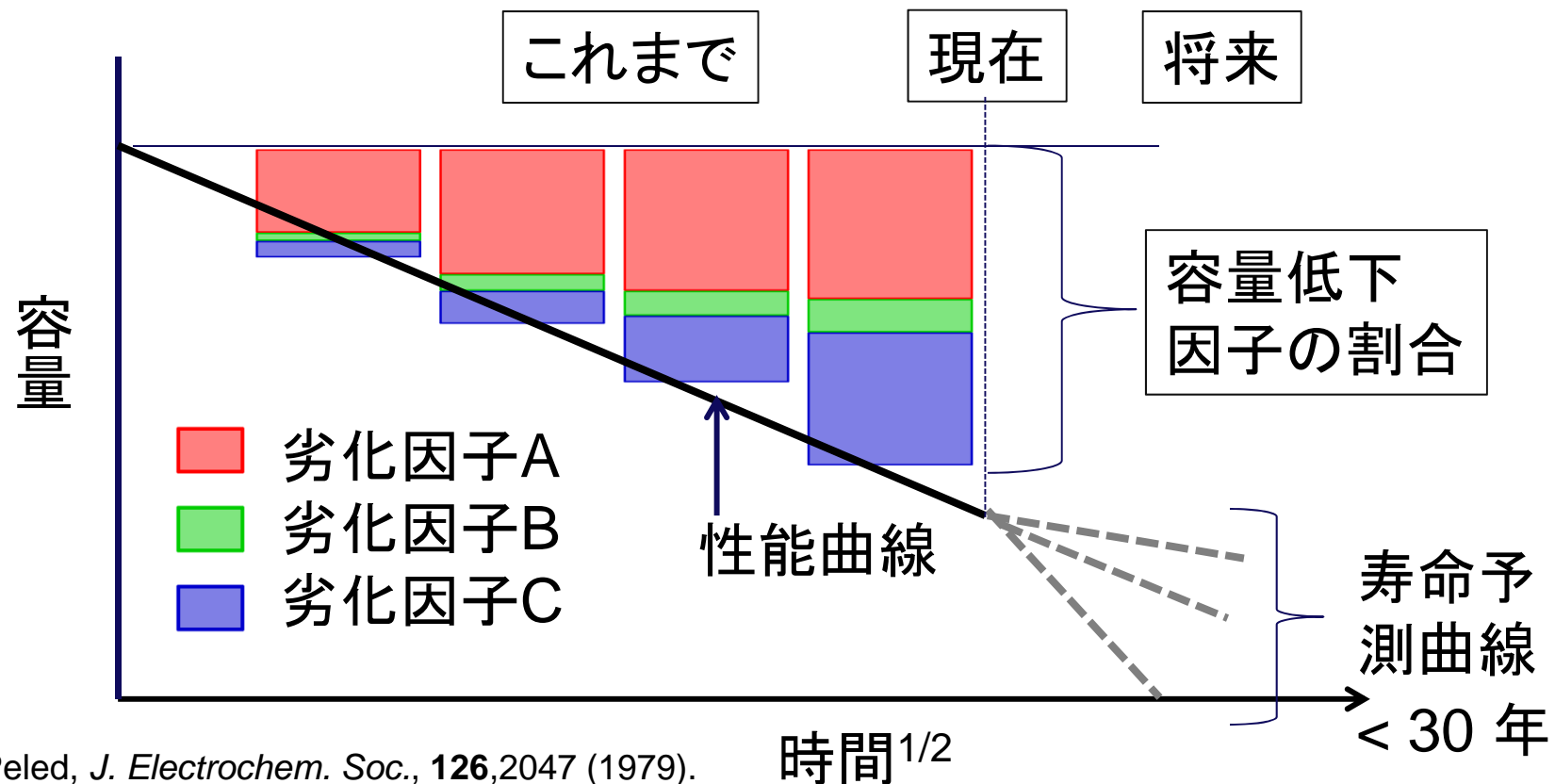
標準電圧 維持すべき値

百ボルト 百一ボルトの上下六ボルトを超えない値（95～107 V）

二百ボルト 二百二ボルトの上下二十ボルトを超えない値

# 寿命予測と電池劣化因子

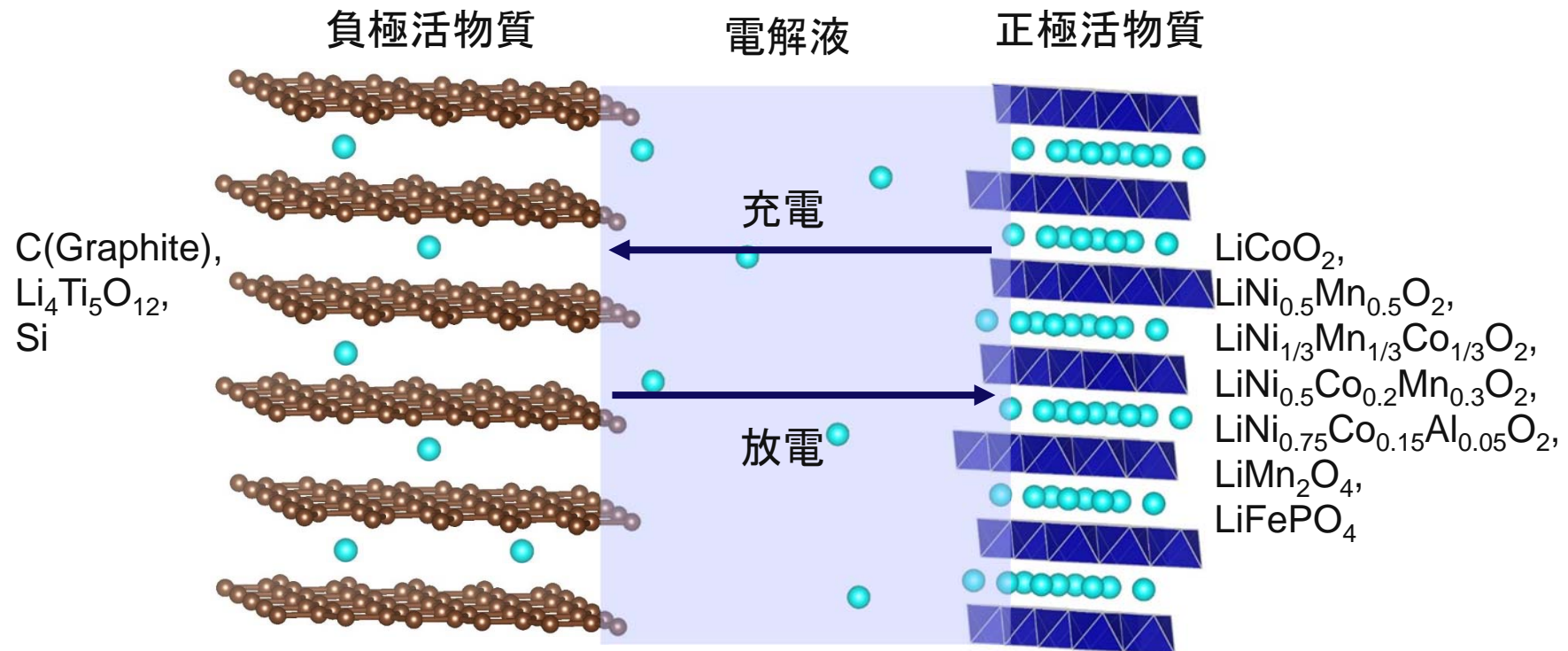
- ◆ 容量低下量  $\propto$  (電池使用時間)<sup>1/2</sup> \*
- ◆ 容量低下には、複数の劣化因子による重ね合わせ
- ◆ 容量低下因子の割合が変われば、寿命予測式も変わる可能性



\*E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**,2047 (1979).

# リチウムイオン電池 の構成やXAFS測定の特徴

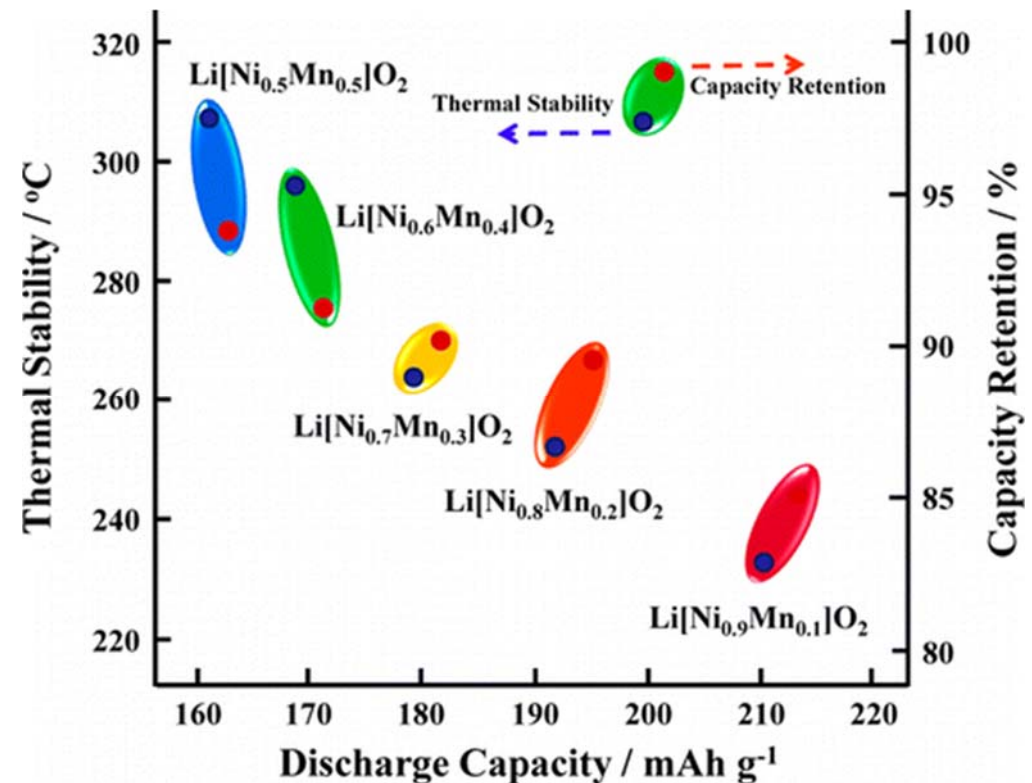
# リチウムイオン電池の構成



- ◆ 電池容量は、正負極活物質の間を移動するLi量に比例。
- ◆ 構成材料に依存した劣化機構が存在し、電池ごとに調べる必要有
- ◆ 劣化前後による正極活物質のLi含有量の差から電池劣化の容量低下要因の推定、また正極活物質の充放電機構を解明。

# 層状酸化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の特徴

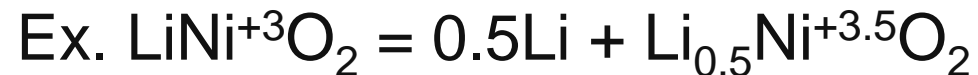
- ◆ Ni量が増えると容量増加するが、熱安定性は低下
- ◆ Mn量が増えると熱安定は増加するが容量低下
- ◆ 充放電サイクル特性は、NiとMnのバランスに依存
- ◆ Coが増えると伝導性が向上するが、コスト増



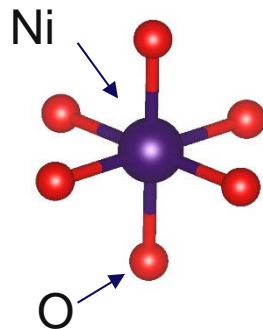
Y. Sun *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 5 (21), 11434 (2013).  
 M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 104, 4271 (2004).

# 含有Li量変化の正極内原子の価数変化

- ◆ 正極のリチウム量に応じて、正極の遷移金属原子(TM)の価数が変化.
- ◆ 価数変化をXAFS測定により評価できる



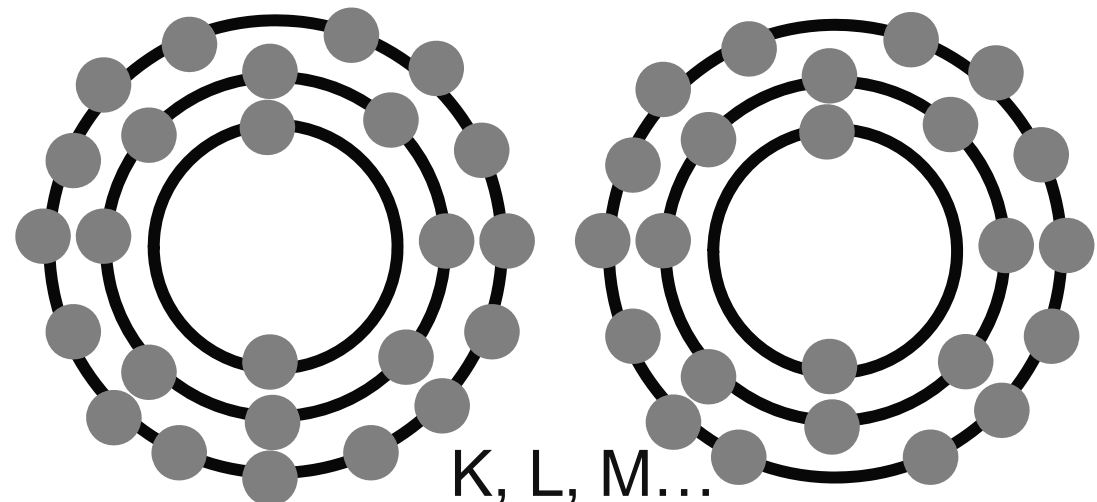
$\text{NiO}_6$ 八面体



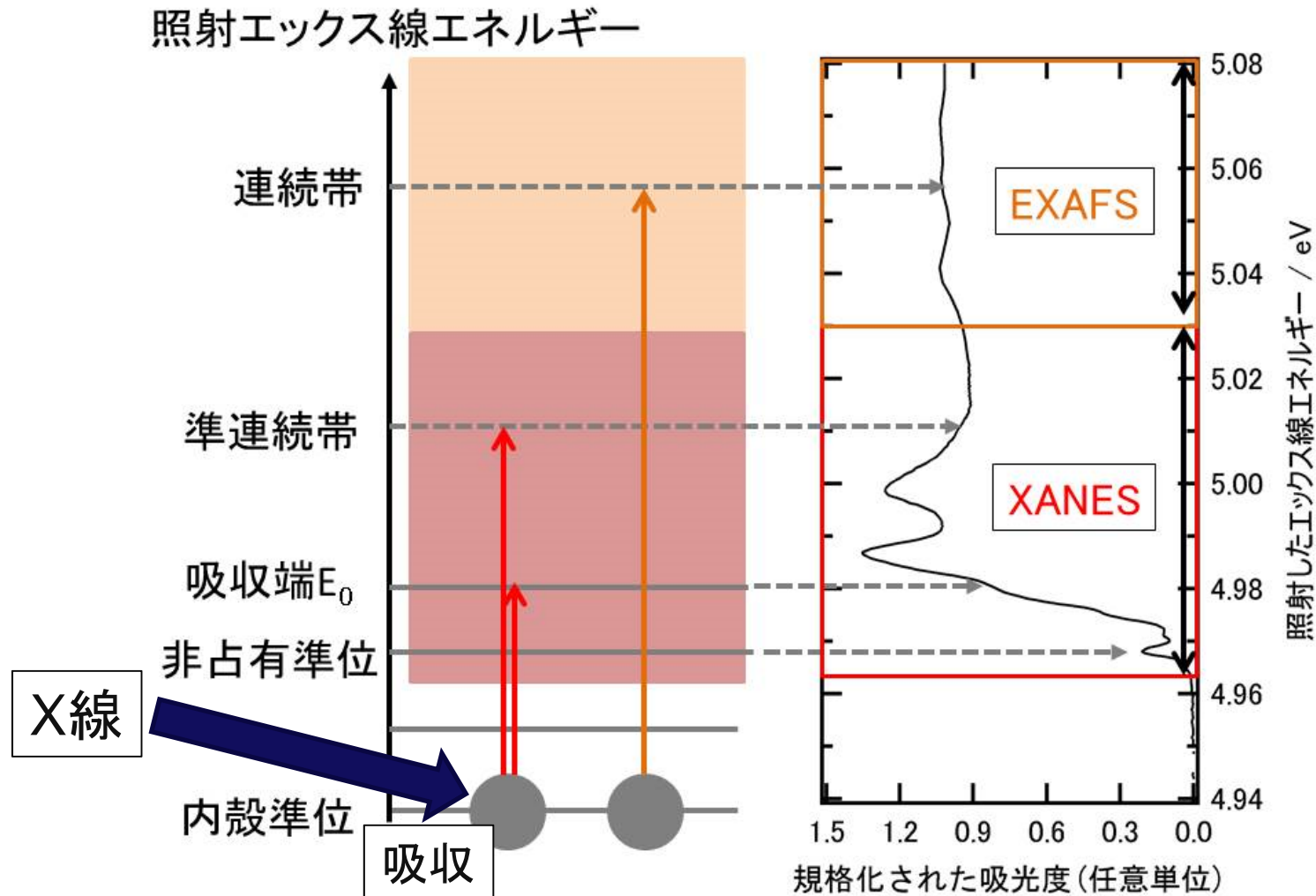
$\text{Ni}^{3+}$ と $\text{Ni}^{4+}$ の殻内電子

$\text{Ni}^{3+}$

$\text{Ni}^{4+}$



# X線吸収微細構造測定 (XAFS)



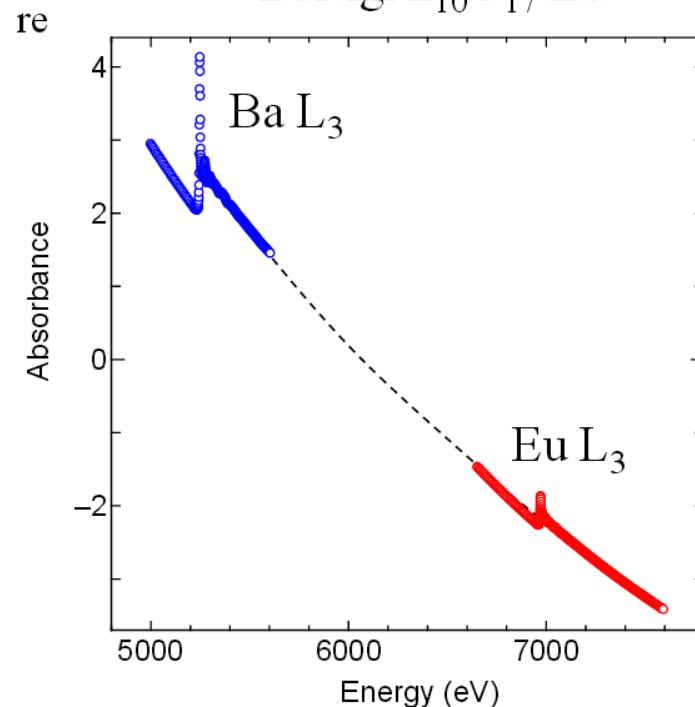
第8回SPring-8ヘルスケア研究会の発表資料をもとに作成  
 (<http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/06file/healthcare-8/honma.pdf>)



# XAFS測定から得られる分析内容

## ◆ 元素の定量分析.

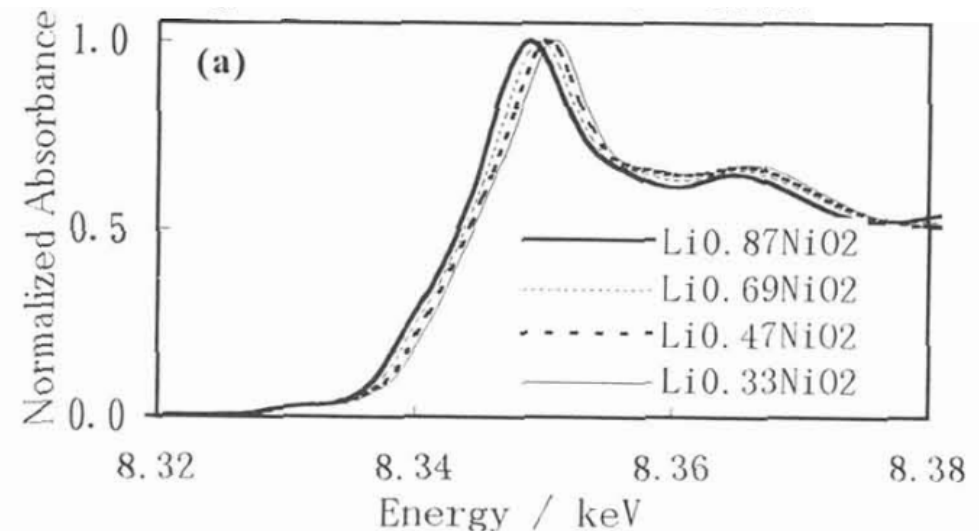
元素ごとに吸収エネルギーの違い



## ◆ 着目元素の価数変化.



XAFSスペクトルの変化



第8回SPring-8ヘルスケア研究会の発表資料の一部

(<http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/06file/healthcare-8/honma.pdf>)

I. Nakai, et. al. *J. Power Sources*, **68** (1997) 536-539.

# XAFS測定による研究事例

# XAFS測定を用いた電池材料の研究事例

## 正極

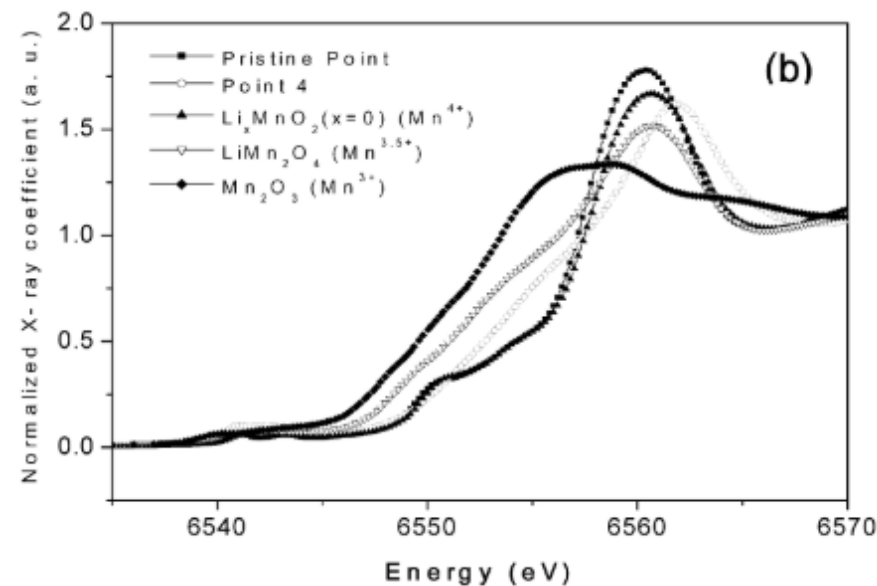
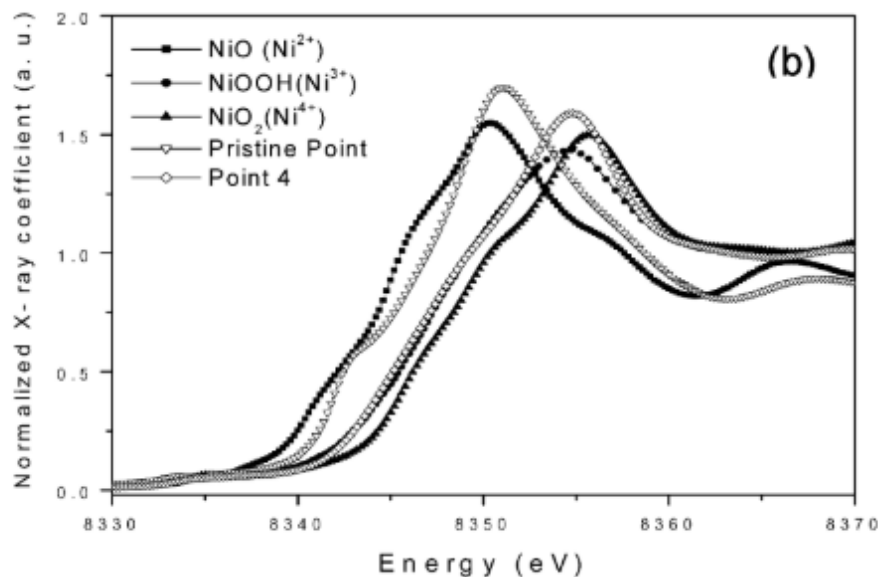
- ◆ 充放電前の活物質内の含有遷移金属の価数評価
- ◆ 充放電に伴う活物質の含有遷移金属の価数評価
- ◆ 充放電サイクルによる正極活物質粒子表面の構造変化
- ◆ 電極活物質の充電状態の深さ分析(二次元分布)
- ◆ 実電池の劣化による活物質内の容量範囲の評価

## 負極

- ◆ 正極活物質から溶解して、負極上に堆積した遷移金属の評価

# 正極化学物内の遷移金属の価数決め

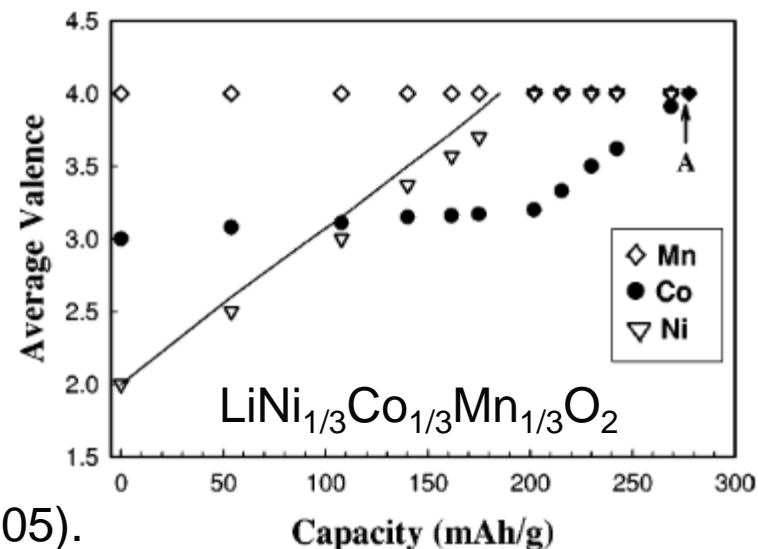
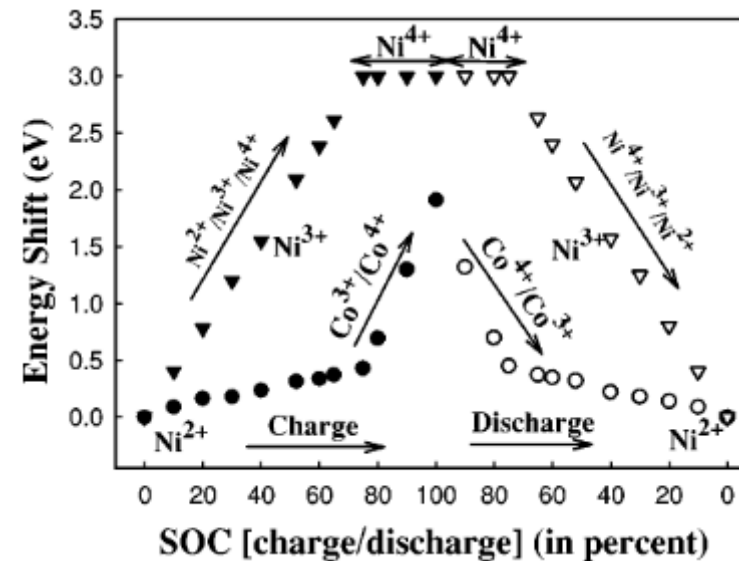
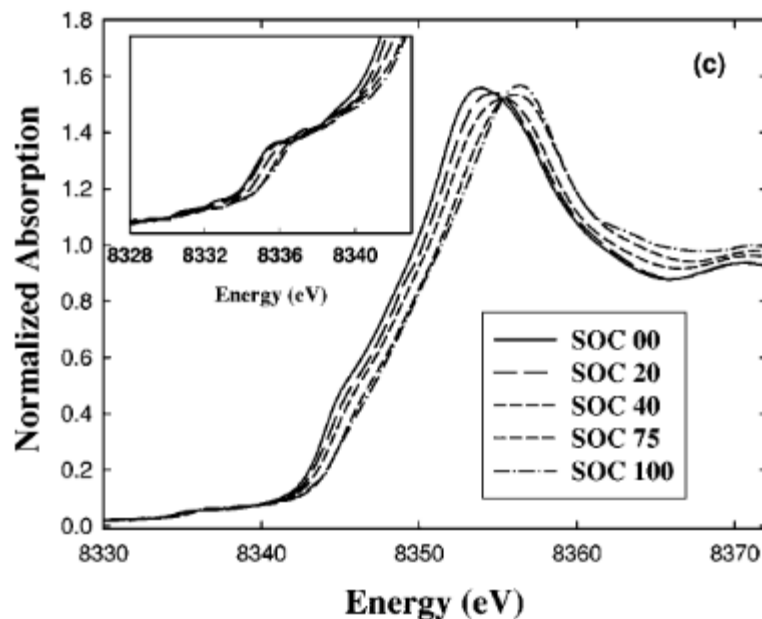
- ◆ 価数既知の参照試料と目的試料のエネルギー位置を比較することで、目的試料に含まれる遷移金属の価数を決める。
- ◆  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  における遷移金属の価数評価



Y.J. Park. *Solid State Commun.*, 127, 509 (2003).

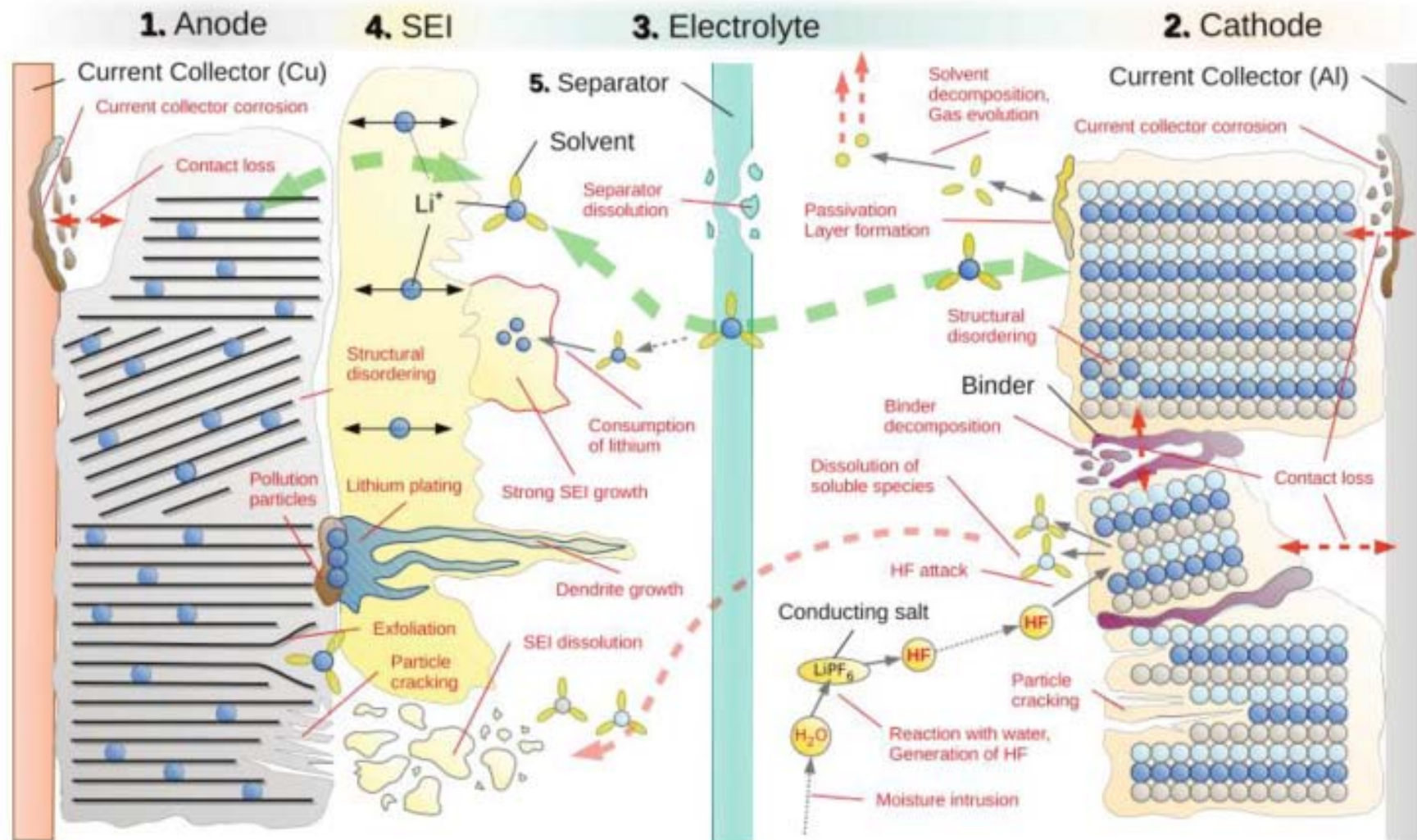
# 充放電に伴う活物質含有金属の価数変化

- ◆ 正極活物質の各金属において、任意の吸光度のエネルギーを充電状態により追跡することで、充放電に伴う各金属の価数を評価できる。



A. Deb, et al., *J. Appl. Phys*, 97, 113523 (2005).

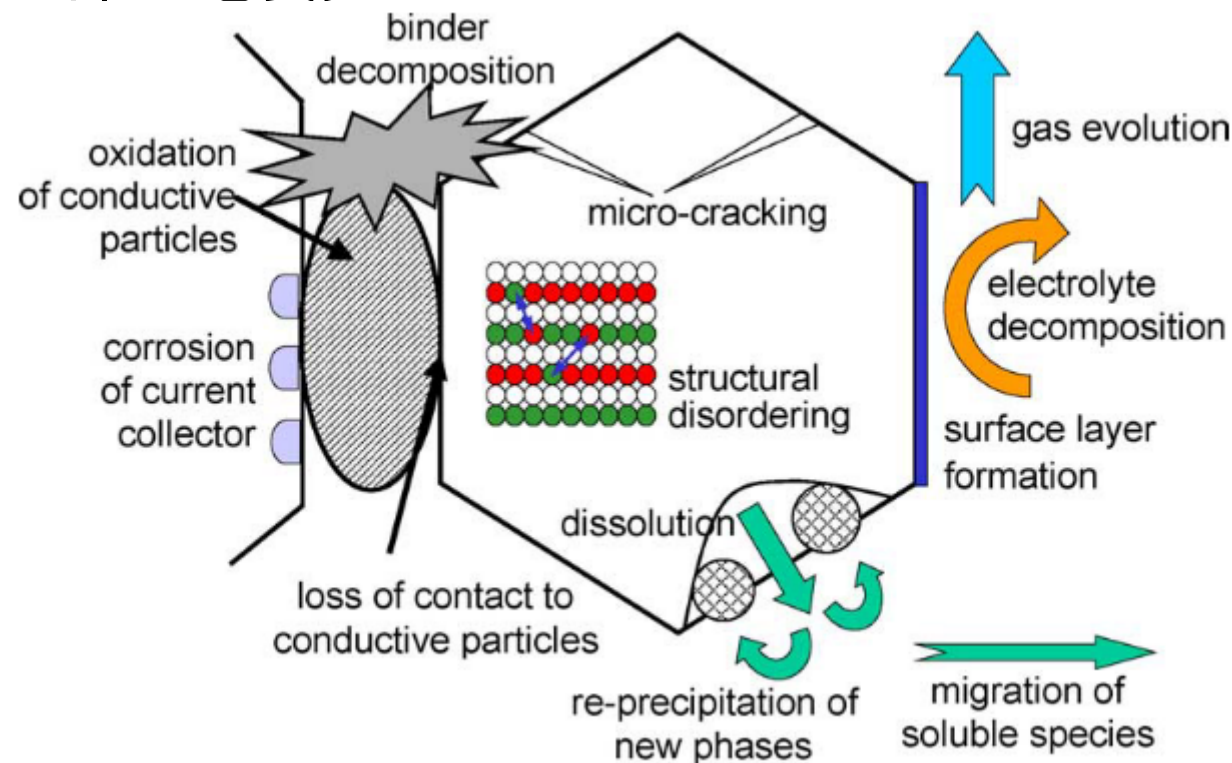
# リチウムイオン電池の劣化挙動



A.W. Thompson, *J. Power Sources*, **396**, 691 (2018).

# 層状酸化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の劣化挙動

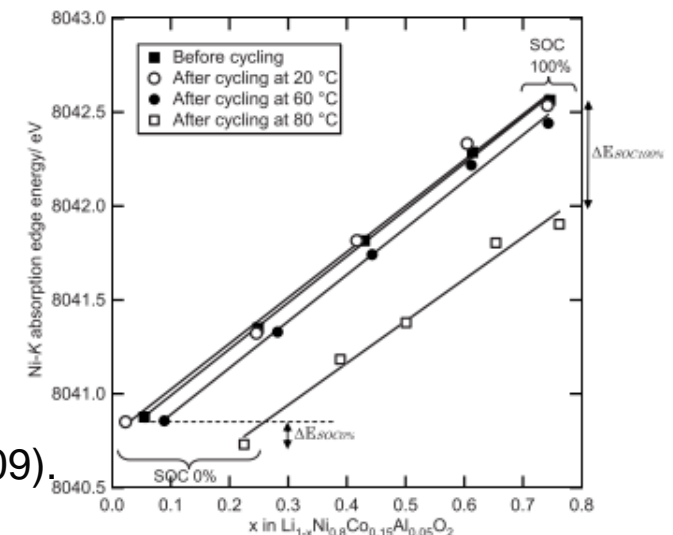
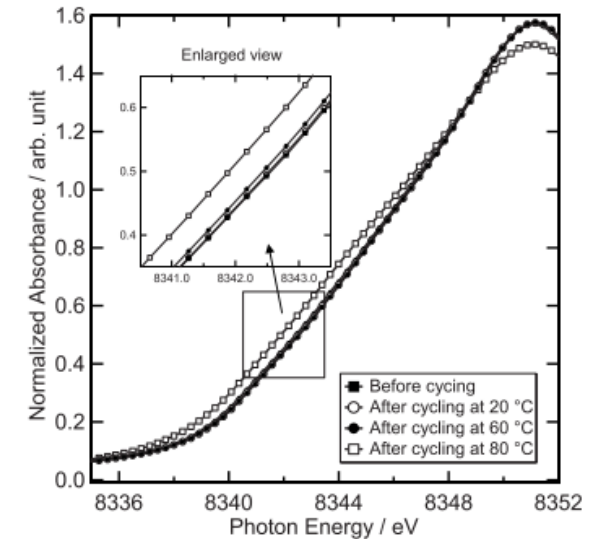
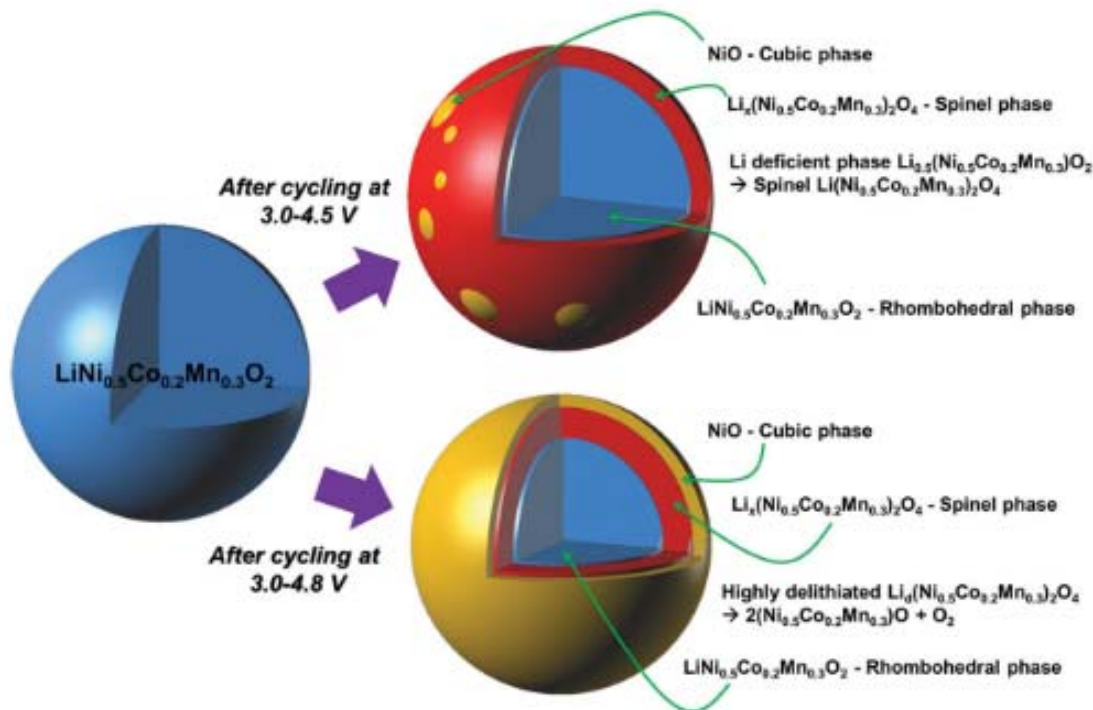
- ◆ Li/Ni交換によるNiの不活性化
- ◆ Ni、Co、Mnの溶出
- ◆ 正極粒子内部の亀裂発生
- ◆ 粒子表面構造の変化
- ◆ 電解液分解による被膜生成



J. Vetter *et al.*, *J. Power Sources*, **147**, 269 (2005).

# 正極活物質粒子表面の構造変化

- ◆ 充放電サイクルによる正極活物質粒子表面の構造変化をXAFS測定(透過法)により評価



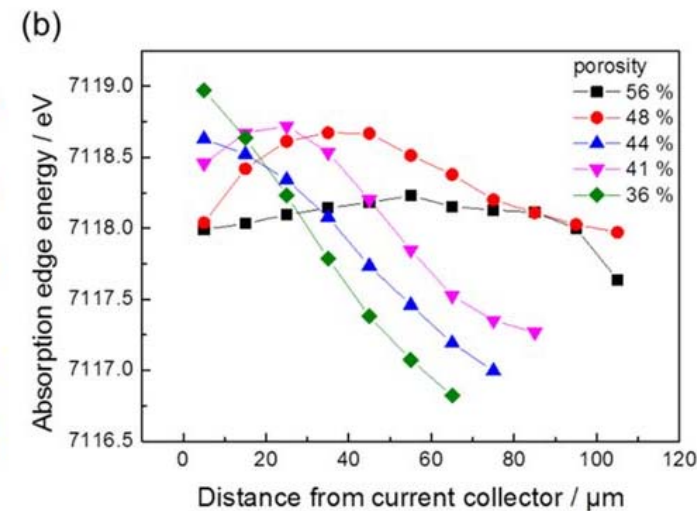
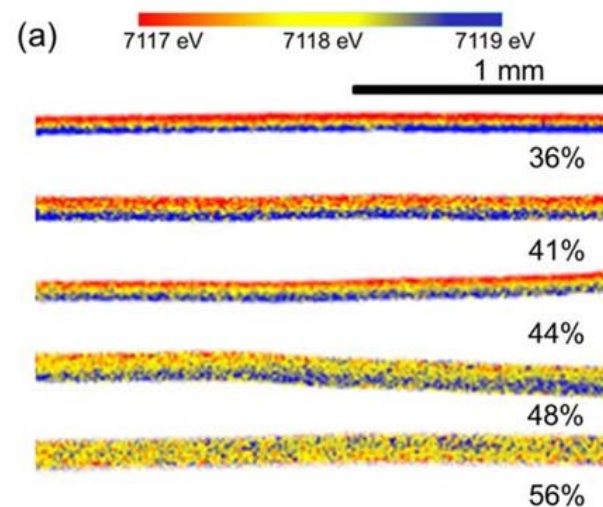
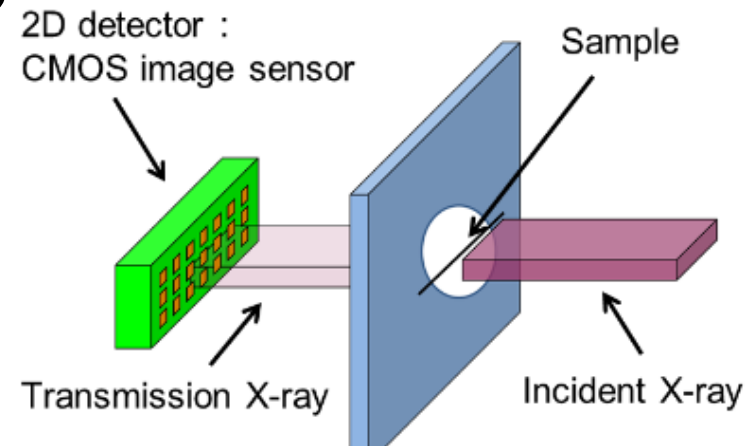
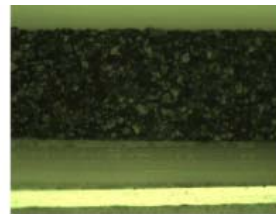
T. Sasaki, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A289-A293, (2009).

S.K. Jung, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300787 (2014).



# 電極活物質の充電状態の深さ分析(二次元分布)

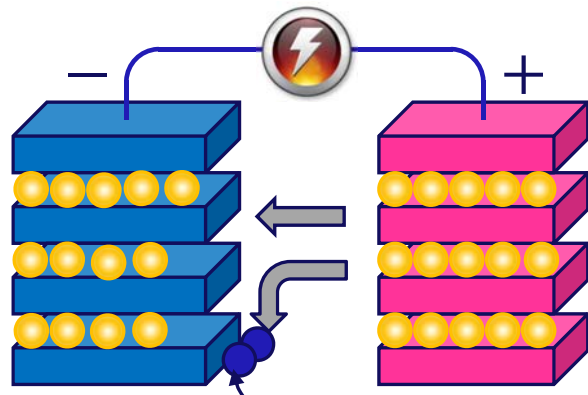
- ◆ 電極活物質(LiFePO<sub>4</sub>)の充電状態の深さ分析を二次元XAFS測定により行い、電極密度の違いを評価。



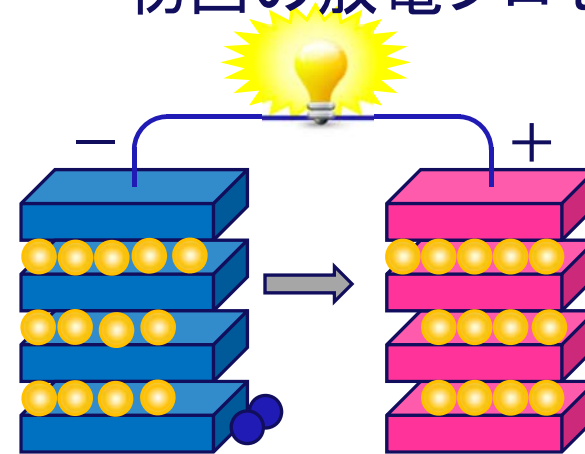
Y. Oriksa, et. al., *Scientific Reports*, 6, 26382, (2016).

# 正負極の運用域ずれによる説明

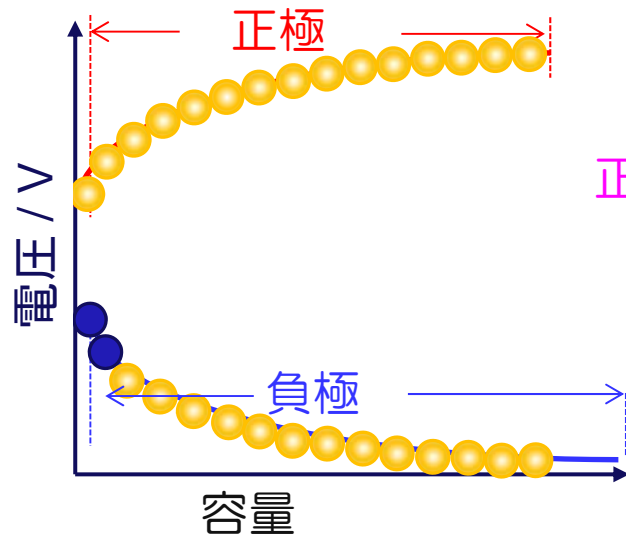
初回の充電プロセス



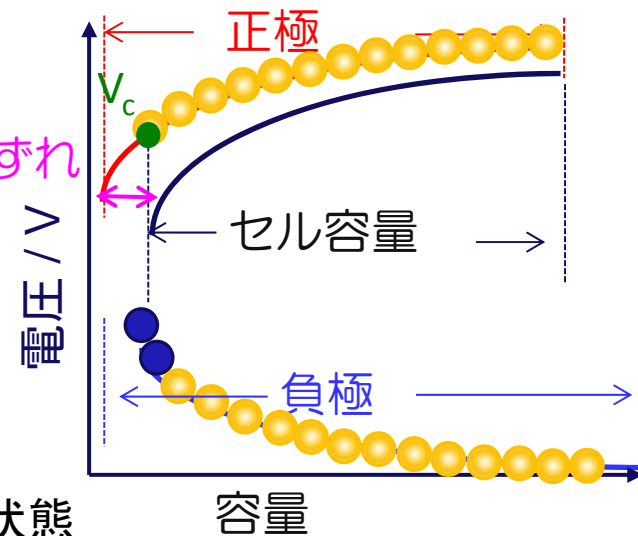
初回の放電プロセス



失活したリチウム Y. Kobayashi, et al., *J. Electrochem. Soc.* **160(8)**, A1181 (2013).



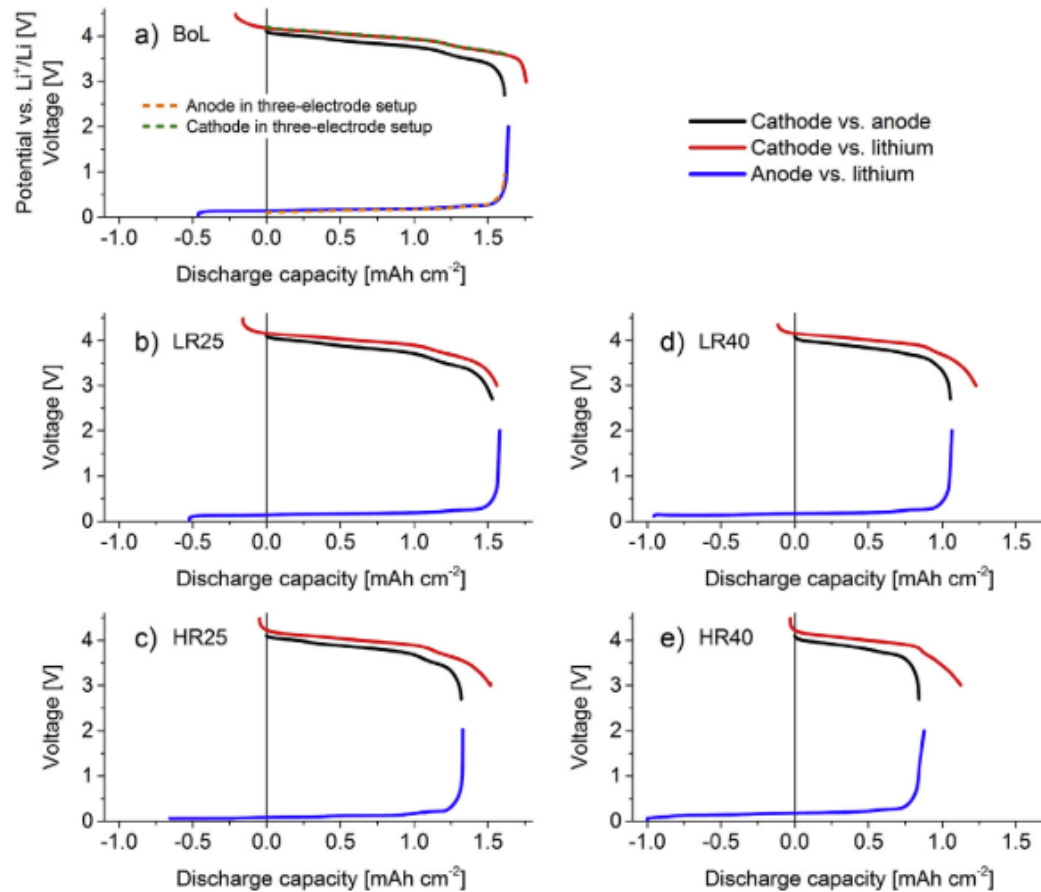
正極の運用域のずれ



SOC: 充電状態

# 電池劣化による正負極の運用域のずれ

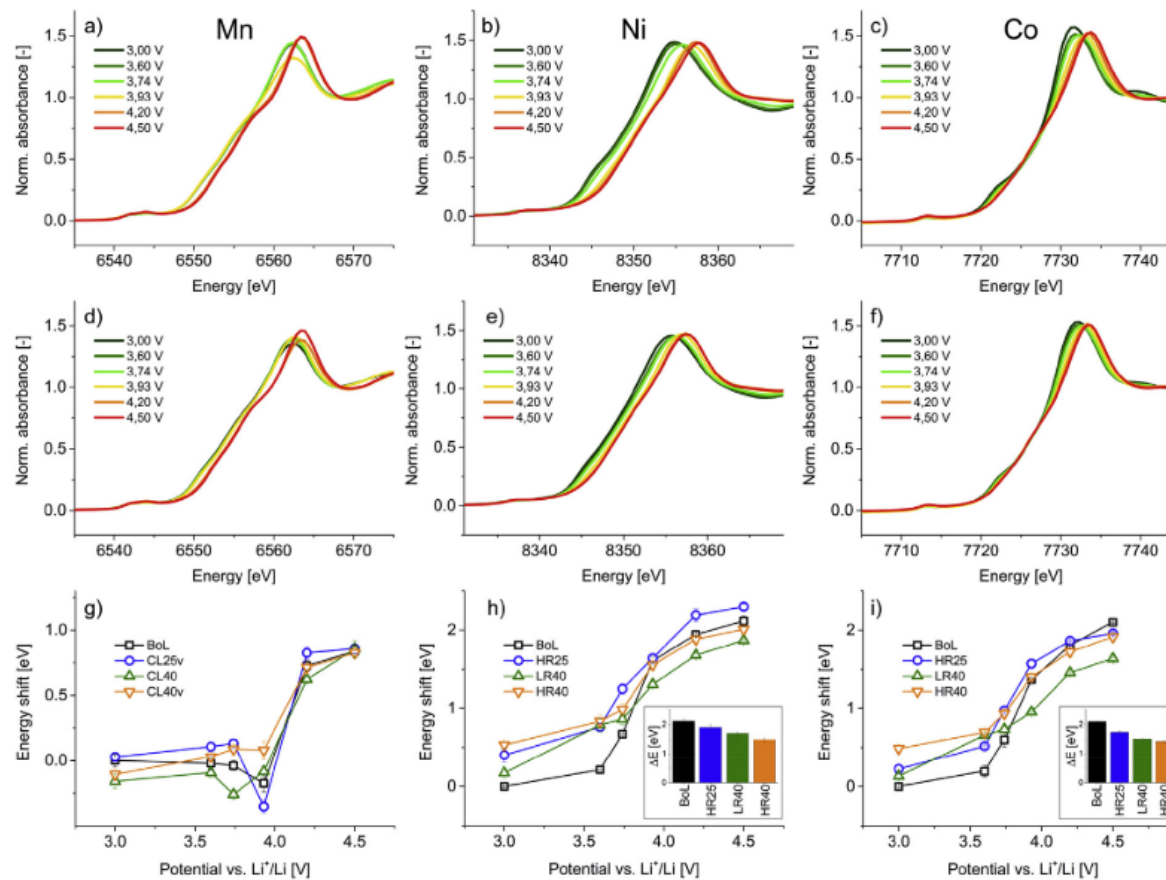
- ◆ 電池劣化による活性なLi量が低下し、正負極のバランスがずれた。



M. Lang, *et al.*, *J. Power Sources*, **326**, 397 (2016).

# 電池劣化による正極の運用域のずれ

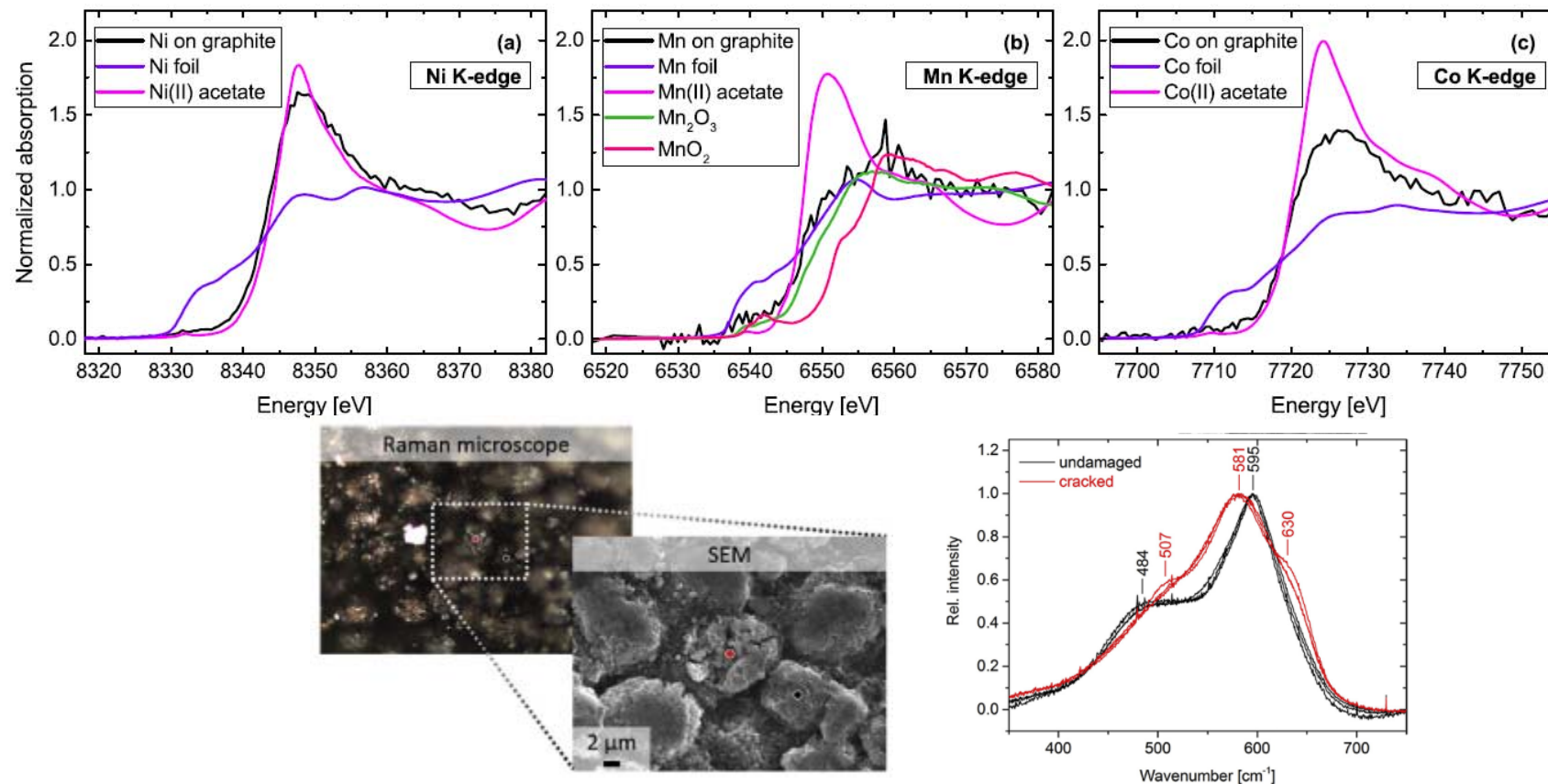
- ◆ 劣化電池の正極活物質の運用域ずれを、劣化前後の XAFS スペクトルのエネルギー位置のずれから評価した。



M. Lang, *et al.*, *J. Power Sources*, **326**, 397 (2016).

# 黒鉛負極上に堆積したNiCoMnのXAFS測定

- ◆ 正極活物質から溶出したNi、Co、Mnの化学状態を調べた。



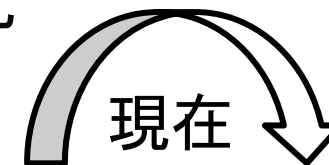
R. Jung, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A378 (2019).

M. Borner, *et al.*, *J. Power Sources*, **335**, 45 (2016).

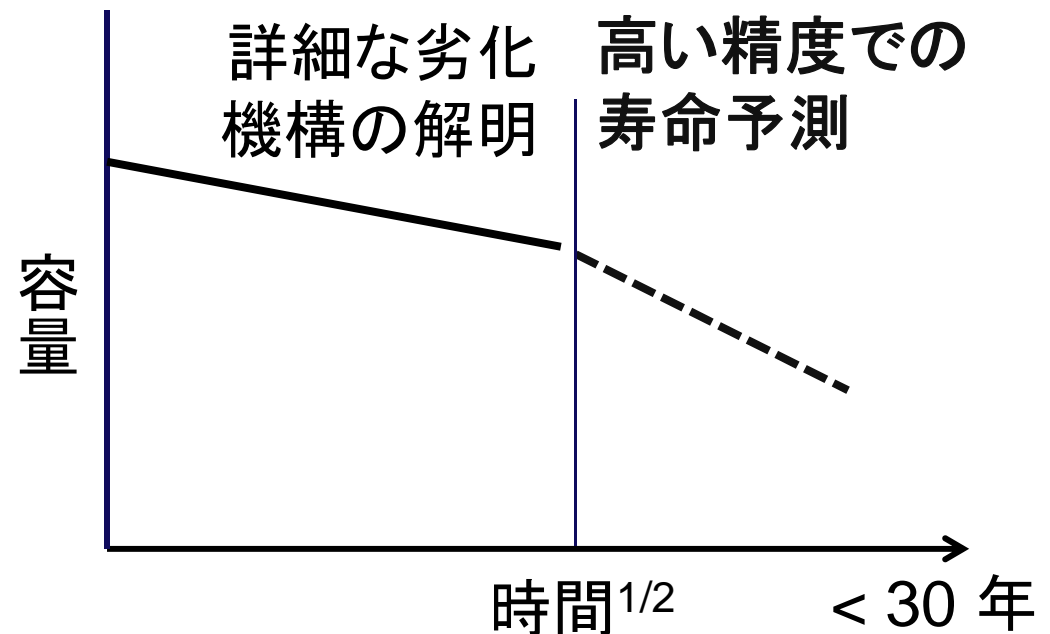
## 講演のまとめ

- ◆ リチウムイオン電池における電極活物質の充放電機構や劣化機構をXAFS測定から調べる研究事例を紹介した。

正極活物質の充放電機構や電池の劣化機構の解明に活用



- ◆ 当所の場合では、実電池における体系的な劣化評価結果をもとにして、高精度な電池の寿命予測に貢献することが目標



ご清聴ありがとうございました