

Xspeciaによる 全固体リチウムイオン電池の化学状態分析 (不良解析への適用)

二股 佑允、浅野 駿、米田哲弥、大森崇史

ユーザーベネフィット

- ◆ Xspeciaを用いることにより、全固体電池正極のCo、Niの化学状態の変化を識別できます。
- ◆ 放射光施設を利用することなく、化学状態に関する情報を得ることができます。

■はじめに

Xspeciaは、試料中のMn、Co、Niから発生する蛍光X線を高いエネルギー分解能で検出できる装置です。ケミカルシフトと呼ばれる化学状態変化に伴う蛍光X線のエネルギーシフトを、高精度に取得することが可能です^{1),2)}。Mn、Co、Niを含む化合物は、リチウムイオン電池正極材、サーミスタ、フェライトといった高機能材料をはじめとする、幅広い分野で使われています。これまで、材料の非破壊での化学状態分析には、放射光施設で行うX線吸収微細構造測定(XAFS)のような高輝度X線を必要とする測定手法が用いられてきました。Xspeciaは、特殊な実験施設を必要とせず、実験室内でかつ簡便な化学状態分析を実現します。

ここでは、次世代の電池として開発が進められている全固体電池正極のニッケル、コバルトに注目し、容量の差が化学状態の違いで評価できた例を示します。

■Xspeciaの測定原理

試料をX線に照射した際に生じる蛍光X線を、スリットを介して結晶の各位置でエネルギーごとに分光し、一次元シリコン半導体検出器で検出します。通常のWDX(波長分散型蛍光X線分析)よりも優れたエネルギー分解能が得られることが最大の長特です(図1)。

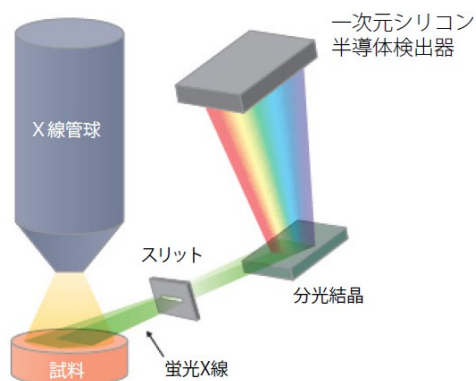


図1 Xspeciaの測定原理

■ピークフィッティング解析

Xspeciaの測定データは、横軸が蛍光X線のエネルギー、縦軸が蛍光X線強度のスペクトルとして得られます。実測データにピークフィッティング解析を行い、CoおよびNiのKα1のピーク位置のエネルギー値を、試料のピークエネルギー値とします。

図2にNiでのフィッティング例を示します。実測データを点で、2本のLorentz関数の和を用いたフィッティング結果を実線で表します。ピークそれぞれのLorentz関数を破線で示します。図2中の拡大図の矢印は、NiKα₁ピークトップの位置を示します。

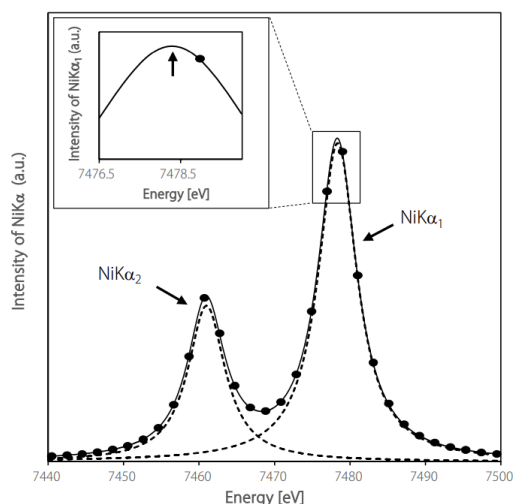


図2 フィッティング処理後のNi Ka スペクトル

■測定用試料の作製フロー

低露点環境下において拘束治具を使って充放電試験を行った電池(正極活物質: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)を、拘束圧を解放してからAl層が7μmの耐X線ラミネートで封止しました。



図3 サンプルのフロー図

■測定

測定試料は大気圧環境を維持する専用試料容器に装着し測定します。測定開始後は、ピークフィッティング解析までソフトウェアが自動で行います。表1に示す条件にて、測定を行いました。

表1 測定条件

装置	: Xspecia
X線管球	: Wターゲット
管電圧/管電流	: 20[kV]/100[mA]
検出器	: 一次元シリコン半導体検出器
測定エネルギー範囲	: 6.2~8.3 keV(標準)、全範囲同時測定
雰囲気	: 真空(15 Pa) *サンプルは大気圧密封
分析径	: Ø30 mm *マスク板でφ10mmに視野制限
測定時間	: 120分

■検量線作成

表2に示す市販の粉末試薬を用いました。

表2 測定試料

元素	化合物	形式価数*
Co	CoO	2価
	LiCoO ₂	3価
Ni	NiO	2価
	LiNiO ₂	3価

*組成式から計算

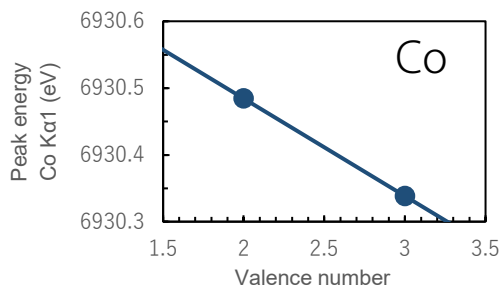


図4 Co Kα₁ピークの価数検量線

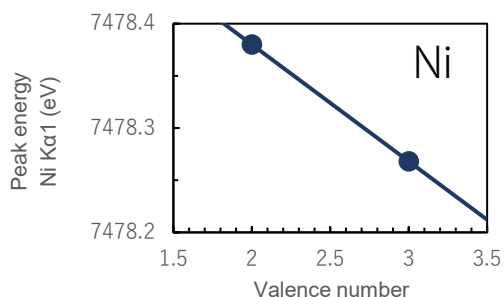


図5 Ni Kα₁ピークの価数検量線

■測定結果及び考察

充放電容量が異なる2つの電池（正常品および不良品）についてサイクル充放電を行い、5サイクル目の放電状態をSOC0、6サイクル目の充電状態をSOC100として、それぞれの状態について正極の蛍光X線分析を行いました。そして、ピークフィッティング解析後のスペクトルから得られたCoKα₁およびNiKα₁のピークエネルギーからそれぞれの価数が表3の通りに得られました。SOCと得られた価数の関係はそれぞれ図6、7の通りになります。それぞれの試料は、表3の通りに不良品は正常品に比べて相対的な放電/充電容量が小さくなっています。

表3 測定結果

充電率	Co 推定価数		Ni 推定価数	
	充放電正常試料	充放電不良試料	充放電正常試料	充放電不良試料
SOC0	2.94価	2.94価	2.97価	3.08価
SOC100	3.03価	3.01価	3.43価	3.39価

表4 各試料の相対容量

	相対放電容量	相対充電容量
充放電正常品	1	1
充放電不良品	0.92	0.88

Xspecialは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

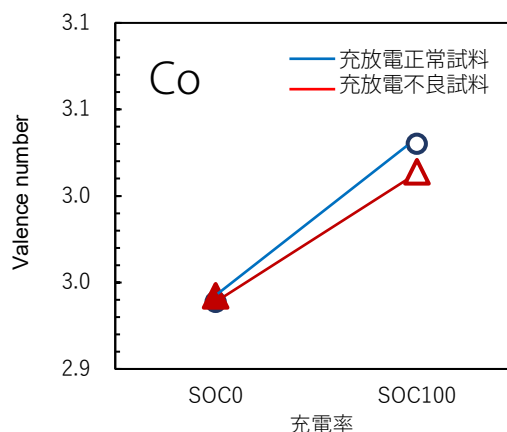


図6 コバルト価数の充電率による変化

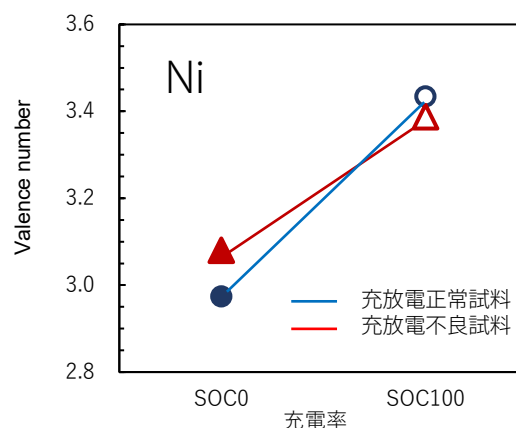


図7 ニッケル価数の充電率による変化

SOC0においては、充放電正常試料でCoの価数がほぼ3価であることは、十分にLiが正極活物質に戻ってきていることを示唆しています。一方、充放電不良試料でNiの価数が大きいのはLiが正極活物質に戻ってきていないことを示しており、放電容量が小さいことと対応しています。SOC100についても、正常品よりも不良品の方がNiとCoの価数が小さく、充電が不十分であることを示しています。このように電池特性の相違は、不良試料の方が充電に伴う価数の変化幅が小さいことと整合しており、正極由来の劣化が起きていることを示唆しています。

■まとめ

Xspecialにより、全固体リチウムイオン電池の充放電性能の違いが正極材のCo、Niの化学状態で識別できることを示しました。この結果は電池の性能向上や品質改善の研究開発に役立つと期待されます。

Xspecialは、その優れたエネルギー分解能と高い測定再現性により、化学状態分析を必要とする、高機能材料の開発や原材料の品質管理分野等への応用が期待できます。

<謝辞>

本サンプルは、国立研究開発法人産業技術総合研究所様よりご提供いただきました。

<参考文献>

- 1) K. Sato et al. Anal. Chem. 2020, 92, 758–765
- 2) T. Yoneda et al. DXC_2020 E-Poster, F-33

01-00431-JP 初版発行：2022年 9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員情報サービス Shim-Solutions Clubにご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022