

14. μ ビームを用いた XAFS, XRD 応用例 Li 二次電池 快削金型鋼-

株式会社豊田中央研究所 分析計測部 妹尾与志木

y-seno@mosk.tytlabs.co.jp

はじめに: Li 二次電池に使用されている正極材料、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の充放電サイクルによる劣化現象を $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の微小領域を対象とした XAFS 実験により観測した。また通常組成に Al を $0.08\text{wt}\%$ 添加することで快削化を図った金型鋼(SKD11)の快削化の機構を、それを切削したバイト先端 $1\ \mu\text{m}$ の部分の回折図形を得ることで推定した。

実験: いずれも BL16XU におけるマイクロビーム形成装置により得られた $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の X 線を用いて実験を行った。特に μ XAFS 実験が可能であるのは当装置の大きな特長である。Li 二次電池については、 $30\ \mu\text{m}$ 厚の薄い正極層を有した Li/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のコイン型セルを製作し、実際に充放電を行いながら透過法により微小領域を対象とした Ni K 吸収端の XAFS スペクトルを得た。

結果: マクロな見地からは、Li 二次電池の充放電サイクルによる $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子の劣化は、充放電に伴う Ni 価数の変化が小幅な変化に変わることであることがすでに明らかにされている。本実験では $30\ \mu\text{m}$ 程度の大粒子や数 μm 程度の小粒子について同様な XAFS スペクトルによる Ni 価数の観測を行い、同一状態の試料内においては部位による Ni 価数のばらつきが極めて小さいことを見出した。

講演では、バイトの回折結果についても述べる。

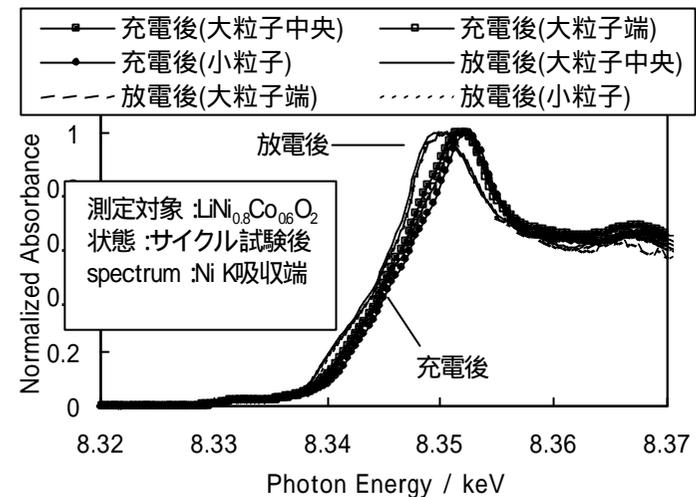


図1 得られた μ XAFS スペクトルの一例

第2回サンビーム研究発表会

μ ビームを用いたXAFS、XRD応用例
- Li二次電池・快削金型鋼 -

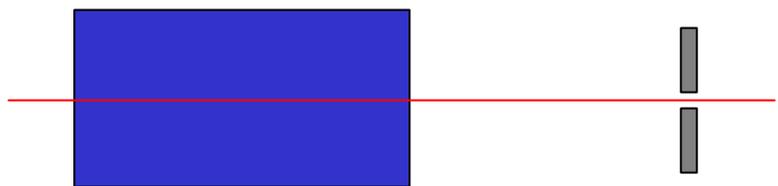
2002年9月12日

株式会社豊田中央研究所
分析・計測部 妹尾与志木

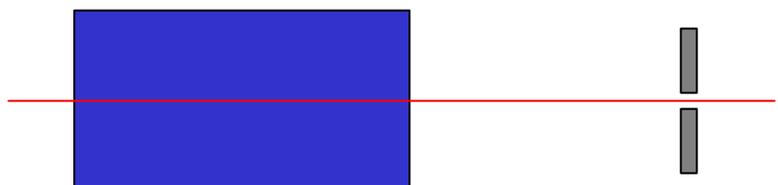


BL16XU μ ビーム形成装置

(1) μ -XAFS実験



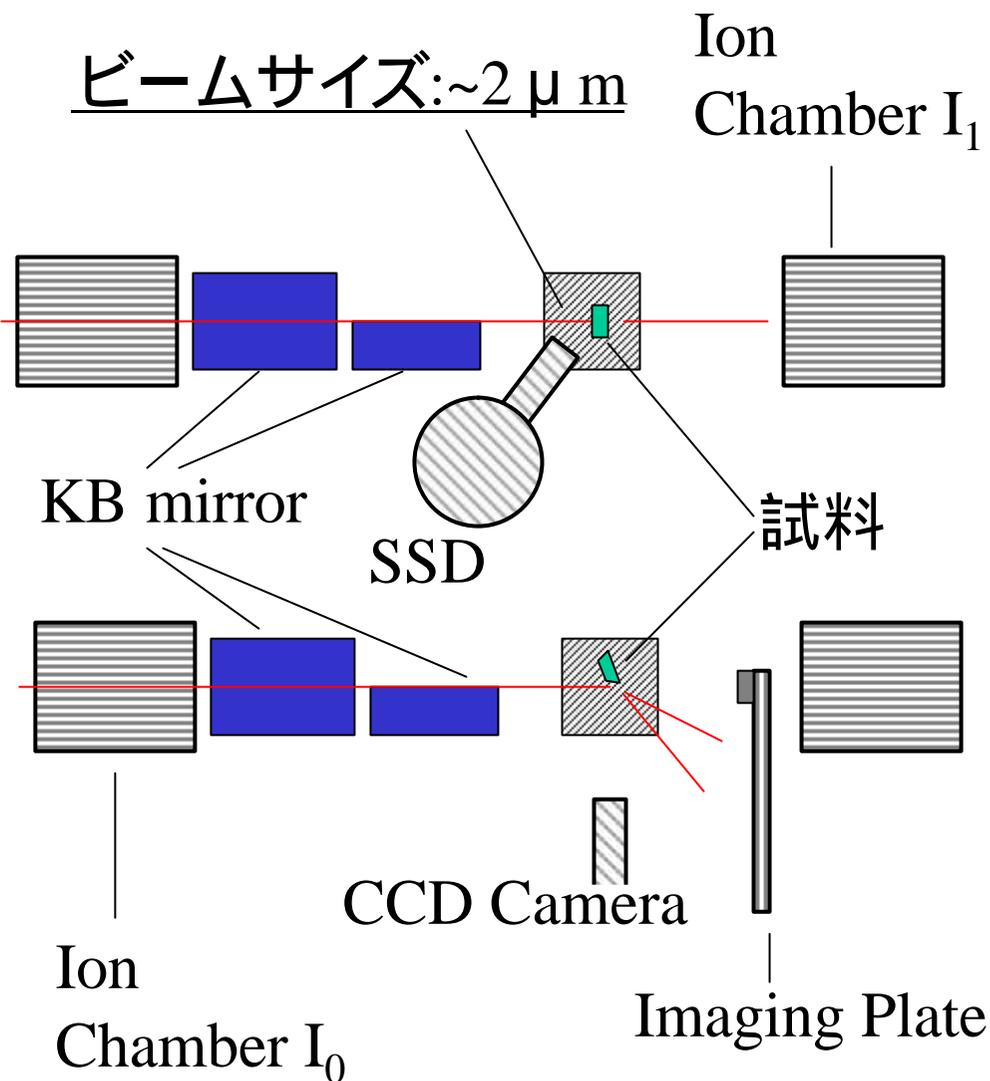
(2) μ -回折実験



前置mirror

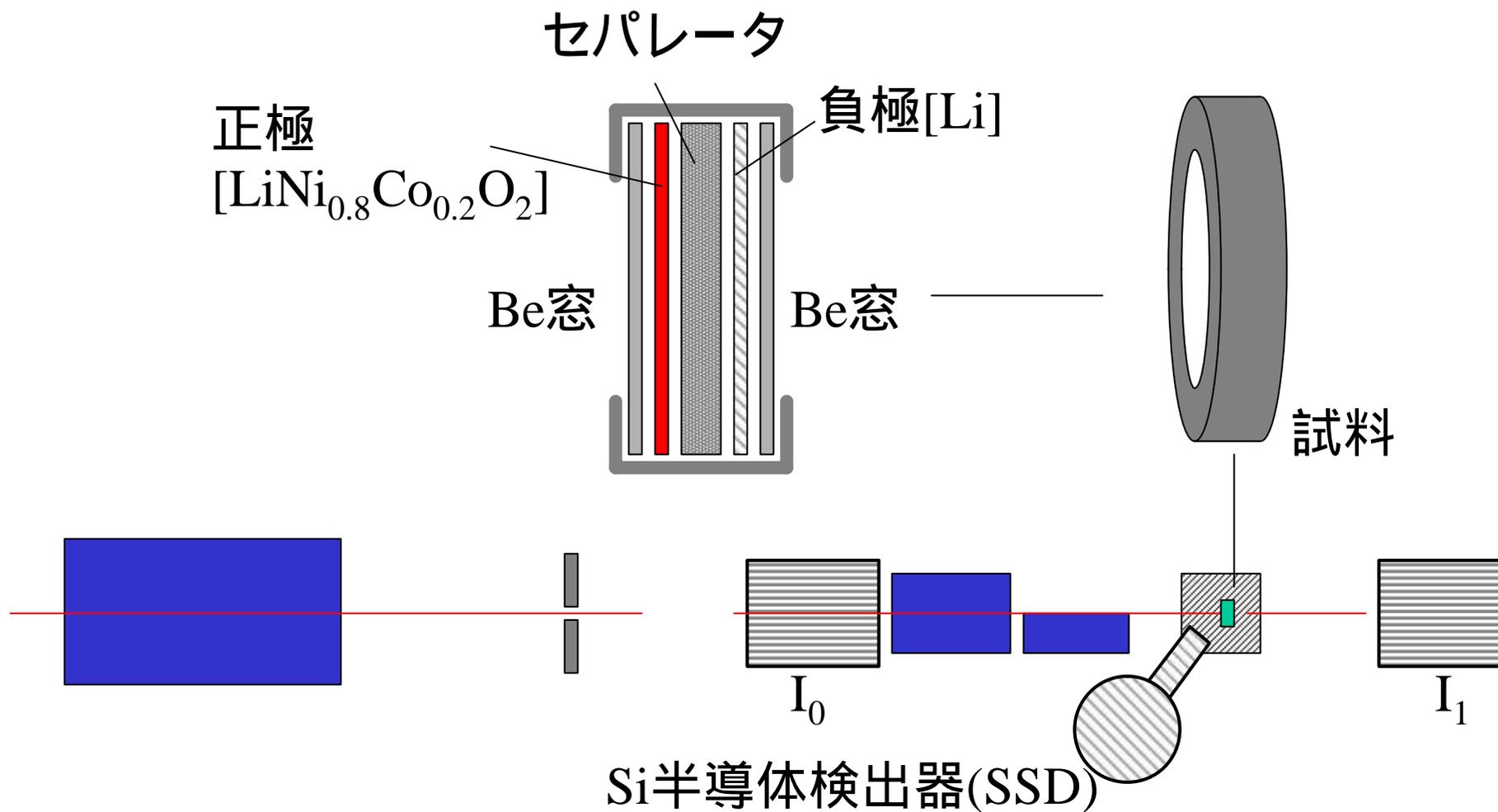
Pin-hole
 $40 \times 25 \mu\text{m}$

ビームサイズ: $\sim 2 \mu\text{m}$



特長 : エネルギーを動かしてもビーム位置不動

Li二次電池正極材料の微小領域XAFS実験 (充放電を行いながらのその場実験)

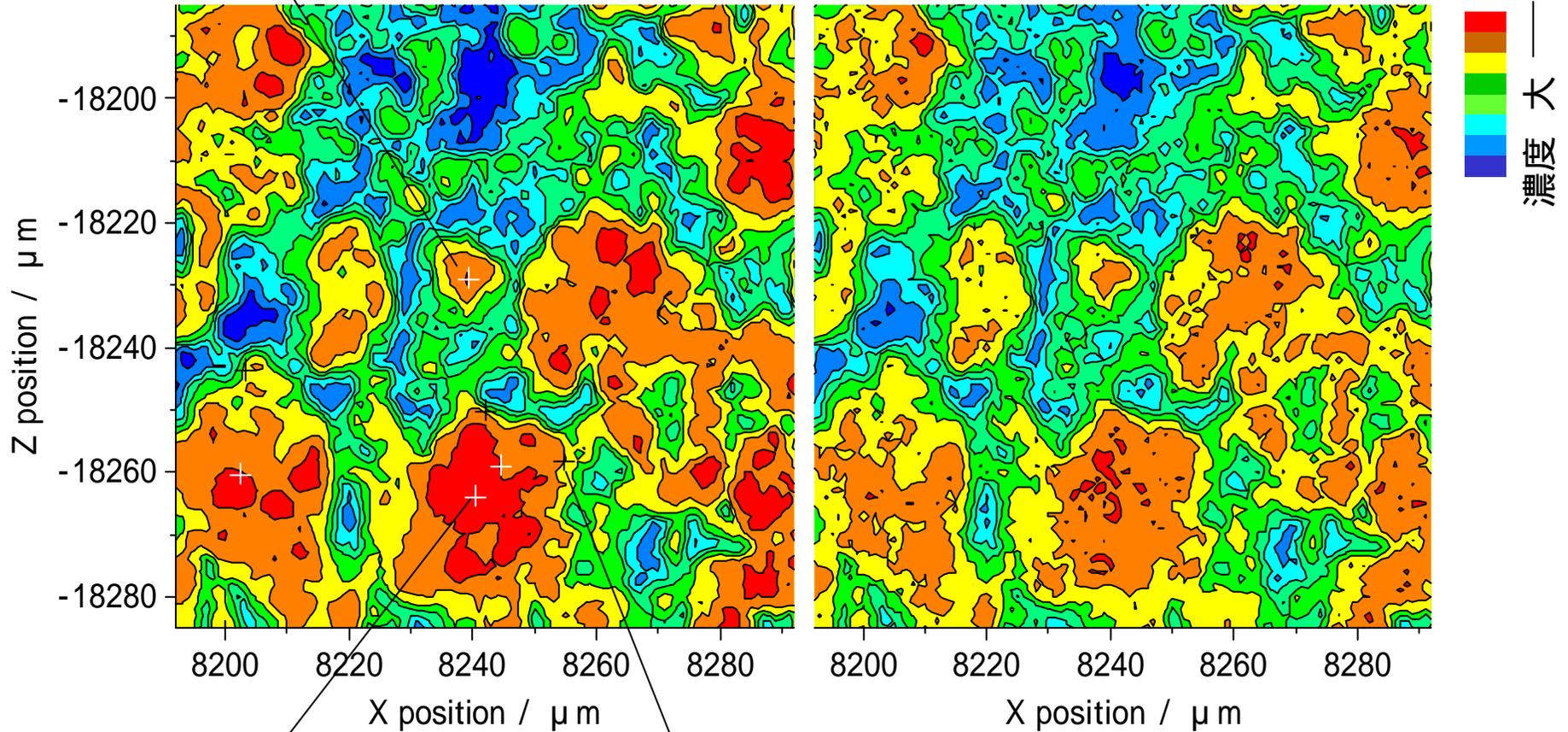


Ni, Co高濃度の部分が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子

P5(小粒子)

Ni map

Co map



P1(大粒子中央部)

P3(大粒子端部)

100 μm



充電

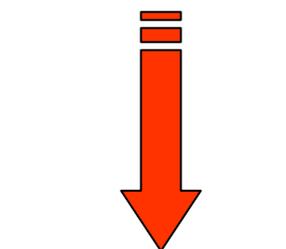
正極

負極

Li

Liが枯渇しても電圧
がかかり続ける？

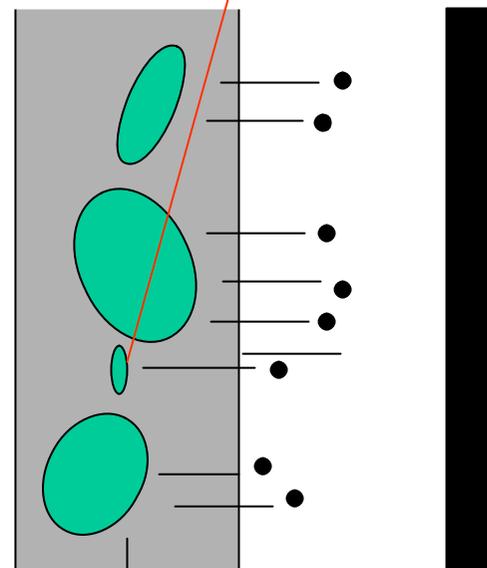
充放電
サイクル



電池容量劣化

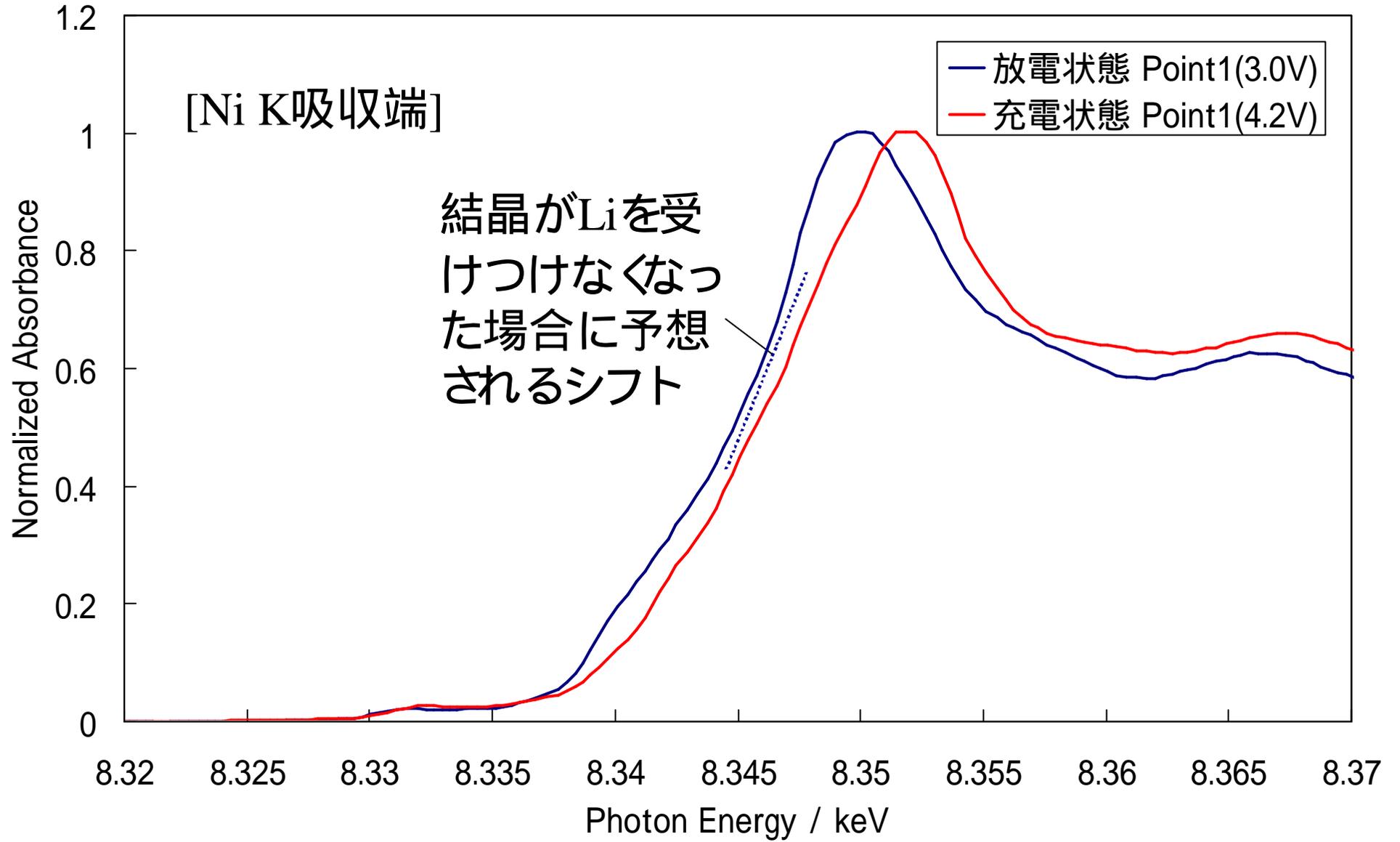
原因？

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
結晶が劣化すると
Liを受け付けなく
なる。

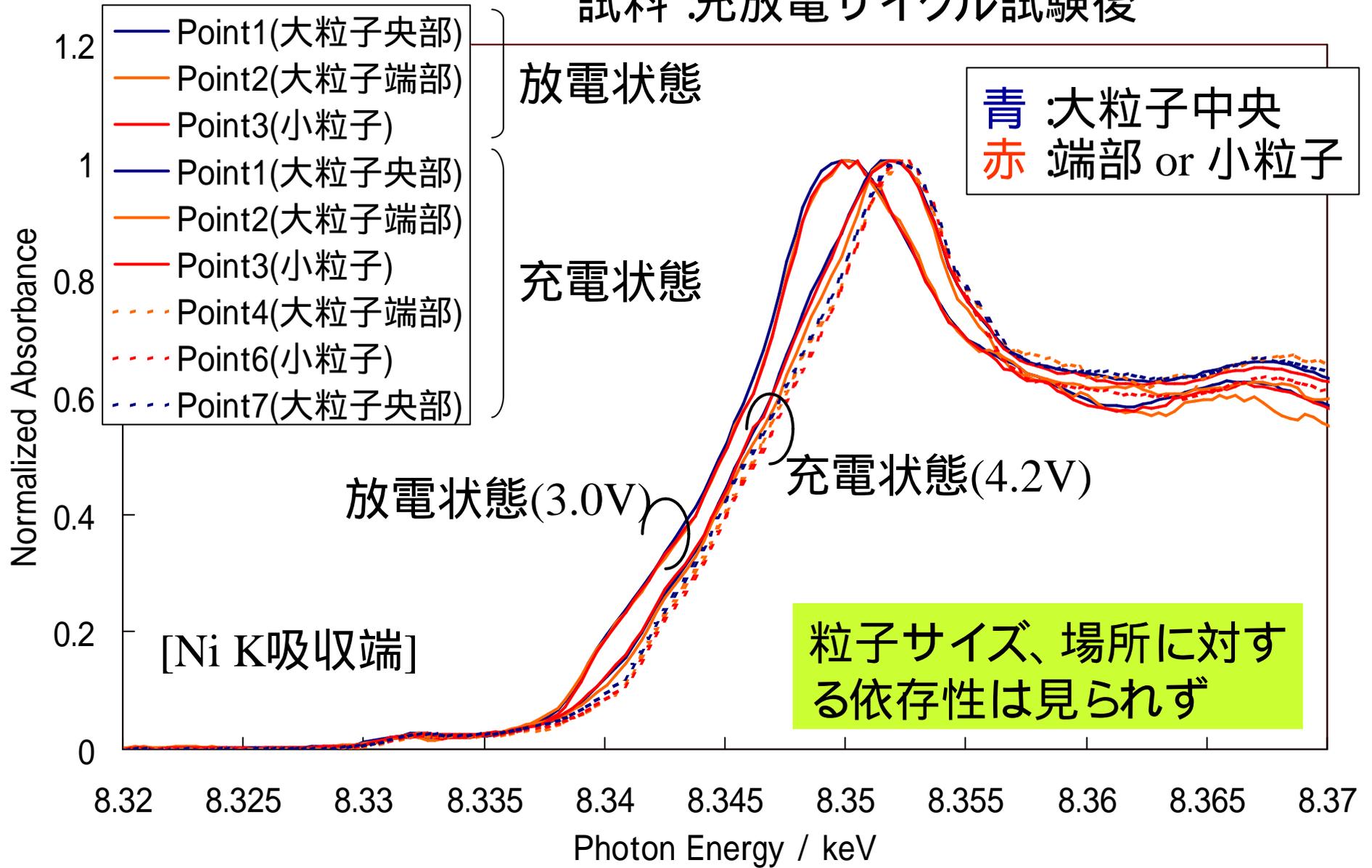


放電

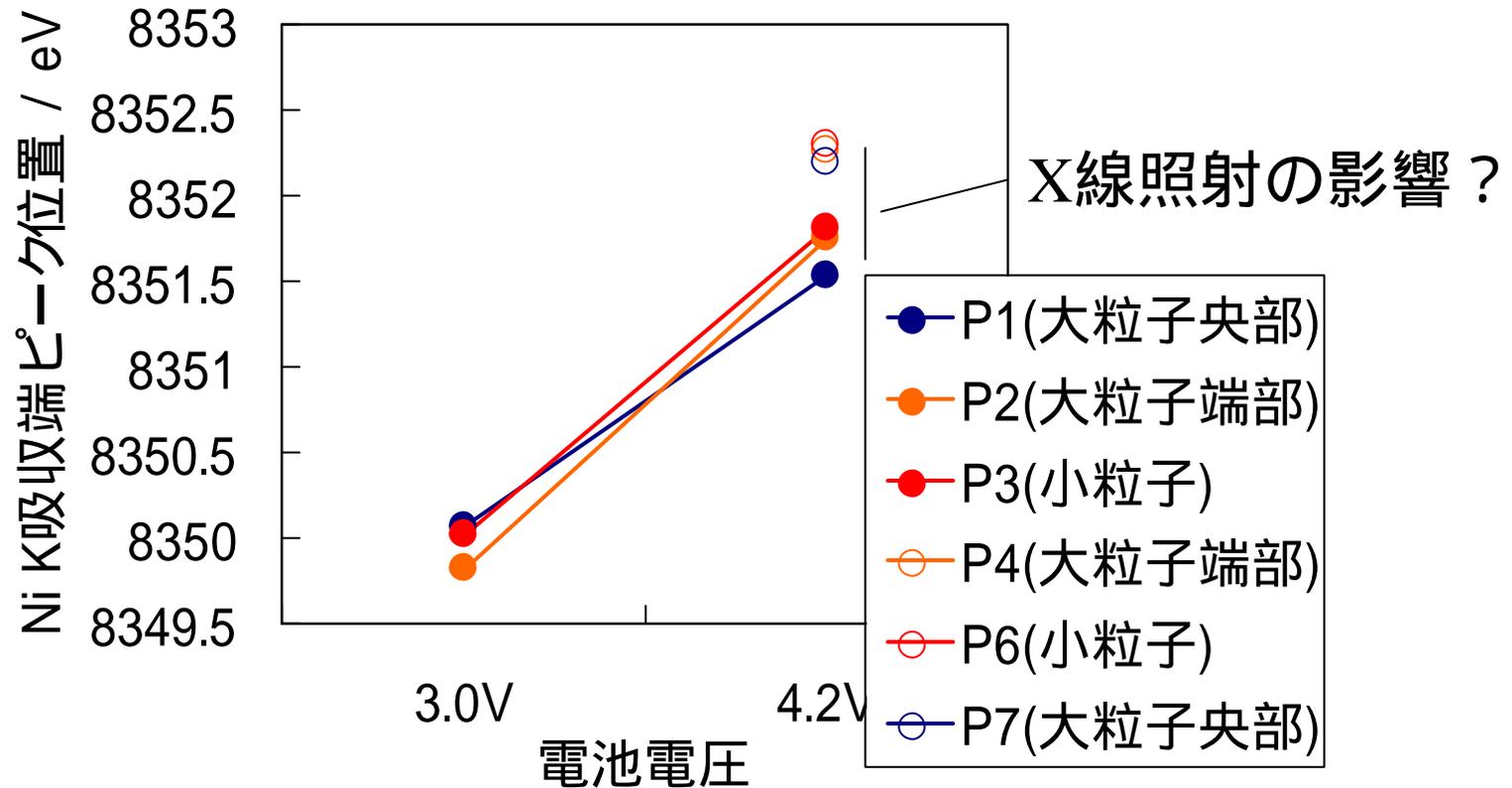
充放電によるスペクトルの違い



試料 : 充放電サイクル試験後



Ni K吸収端のピーク位置の変化

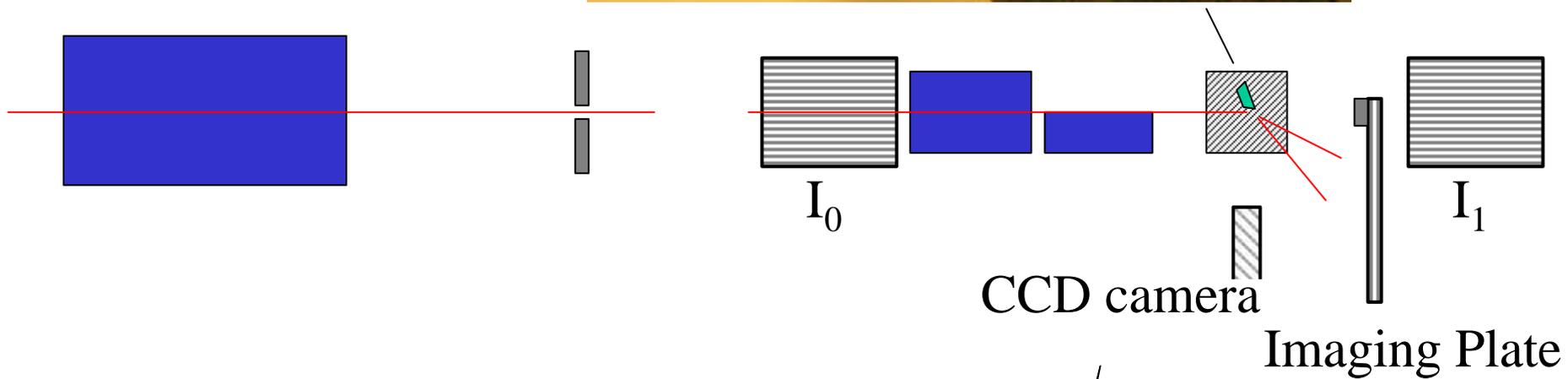
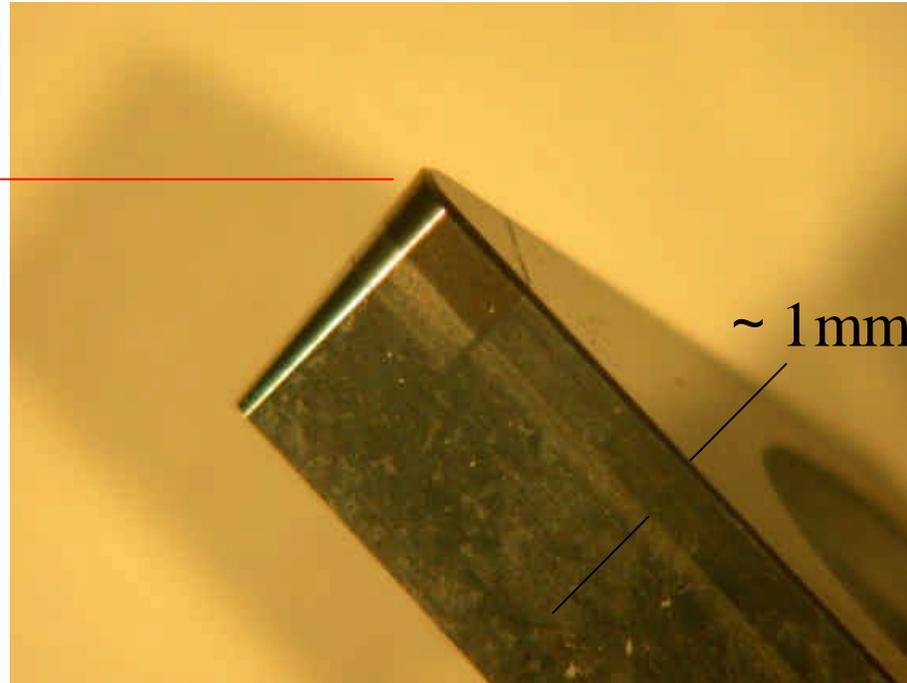


結論 : サイクル試験後においても $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 結晶の部位間の状態差は非常にわずかである。

快削金型鋼を切削したバイトのマイクロ回折実験

X線マイクロビーム

先端部から1 μm
奥部を回折実験



試料

バイト	被切削鋼材	逃げ面摩耗幅 (μm)
Bite A	鋼材A	40.0
Bite E	鋼材E	9.7
Bite New	なし	-

快削化

通常のSKD11(金型鋼)組成

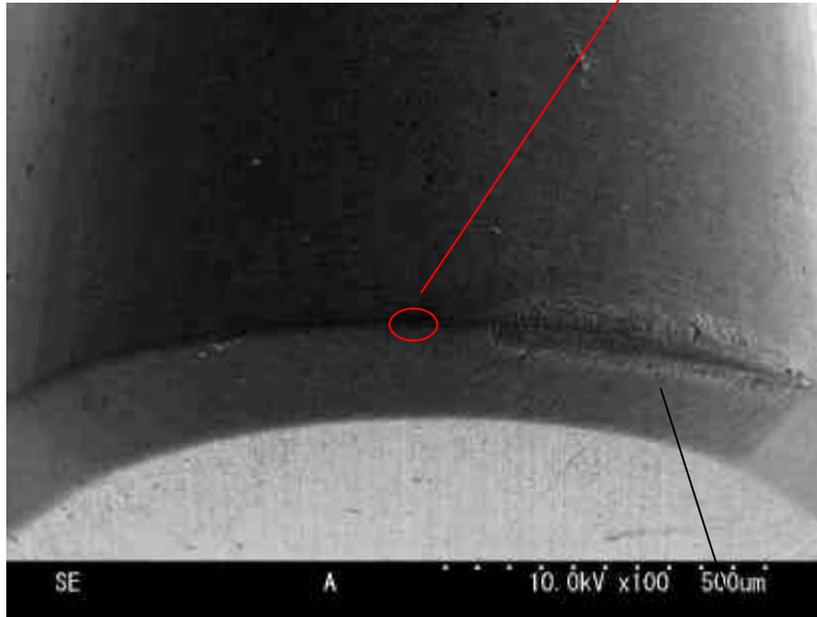
鋼材	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Al
A	1.46	0.22	0.47	11.69	0.84	0.22	0.0022
E	1.46	0.25	0.40	11.76	0.86	0.24	0.0860

通常組成

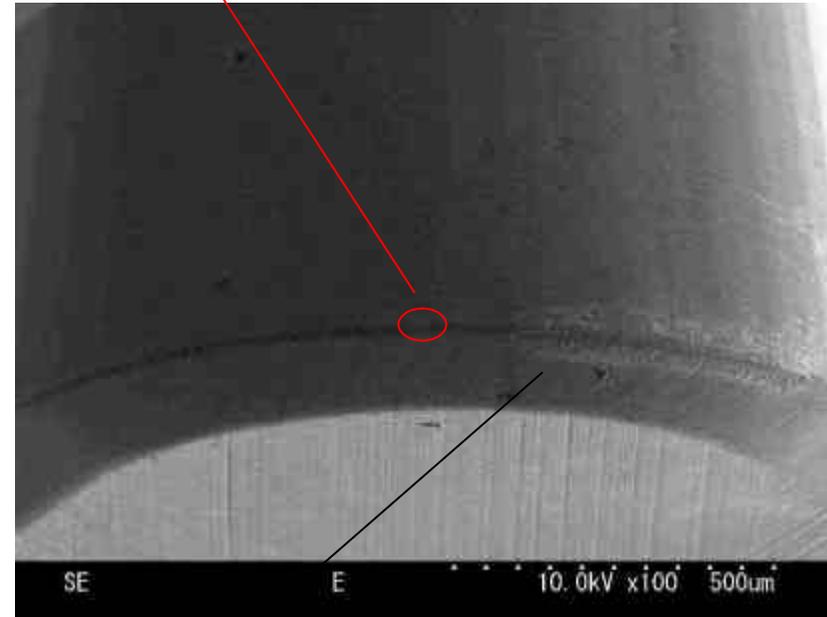
快削化

回折実験部分

Bite A (通常鋼を切削)



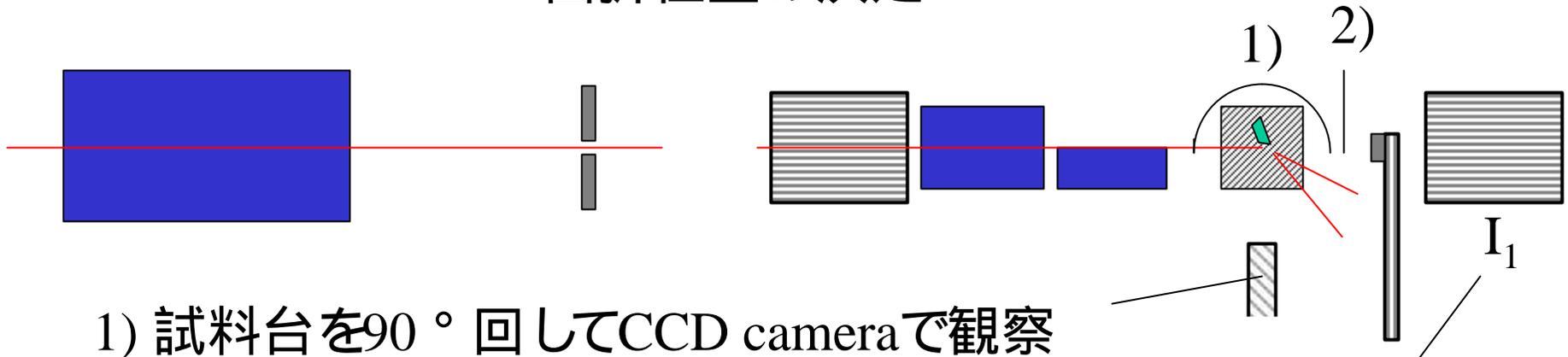
Bite E (快削鋼を切削)



500 μ m

鋼と接した部分 (Alを検出)

回折位置の決定

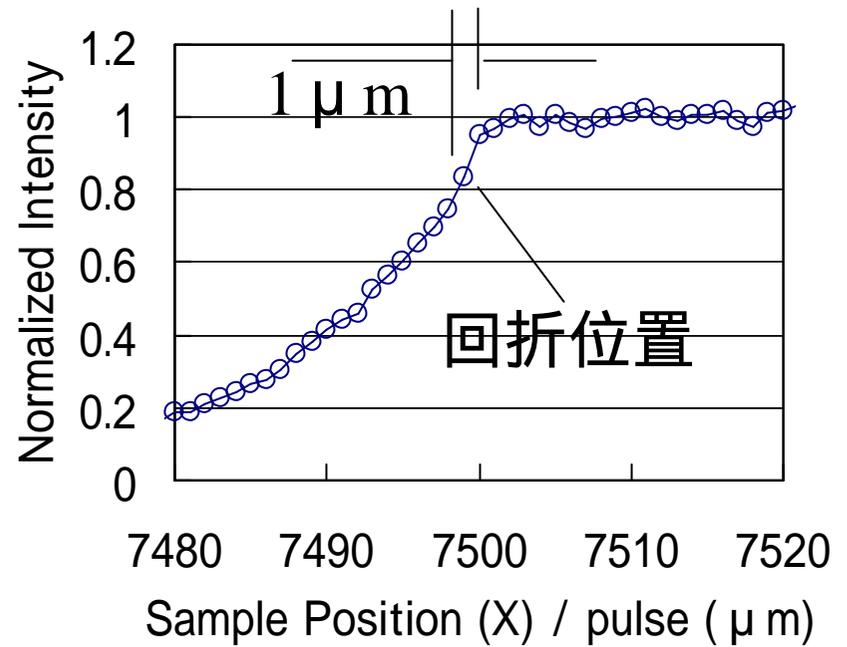


1) 試料台を90°回してCCD cameraで観察

2) 試料台を移動させてI₁計測



μビーム照射位置

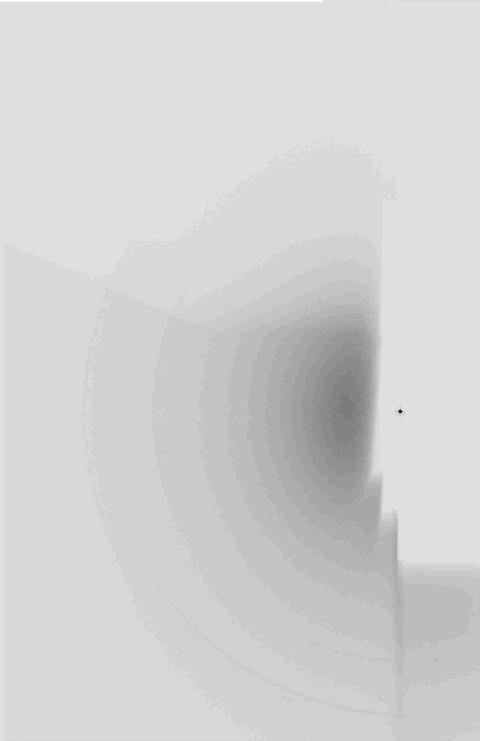
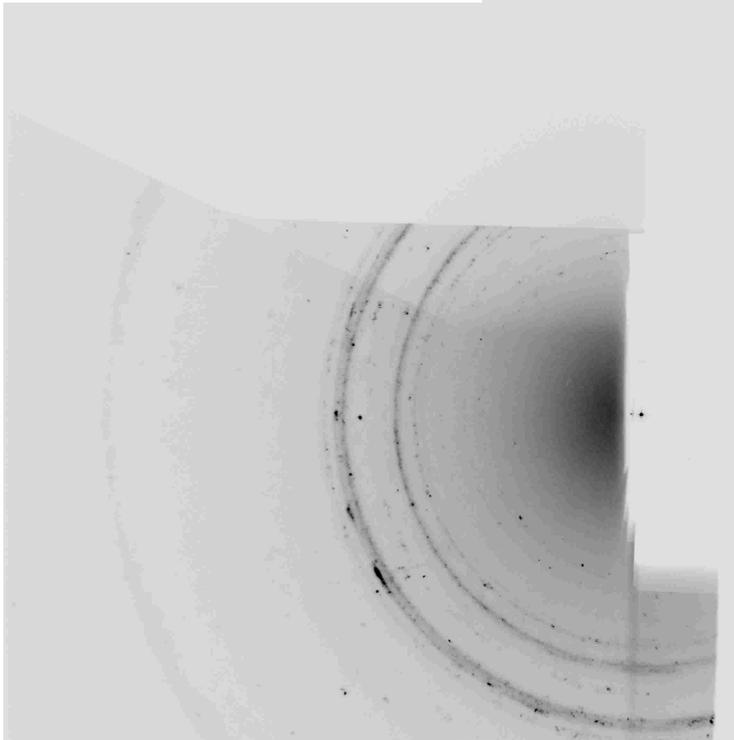


得られた回折図形
(回折領域約 $2\ \mu\text{m}$)

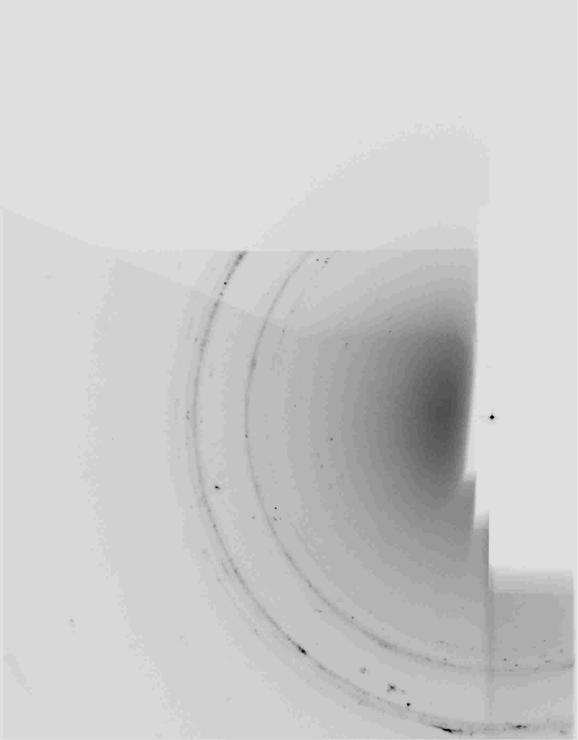
Bite E (快削鋼を切削)

Bite A (通常鋼を切削)

Bite New

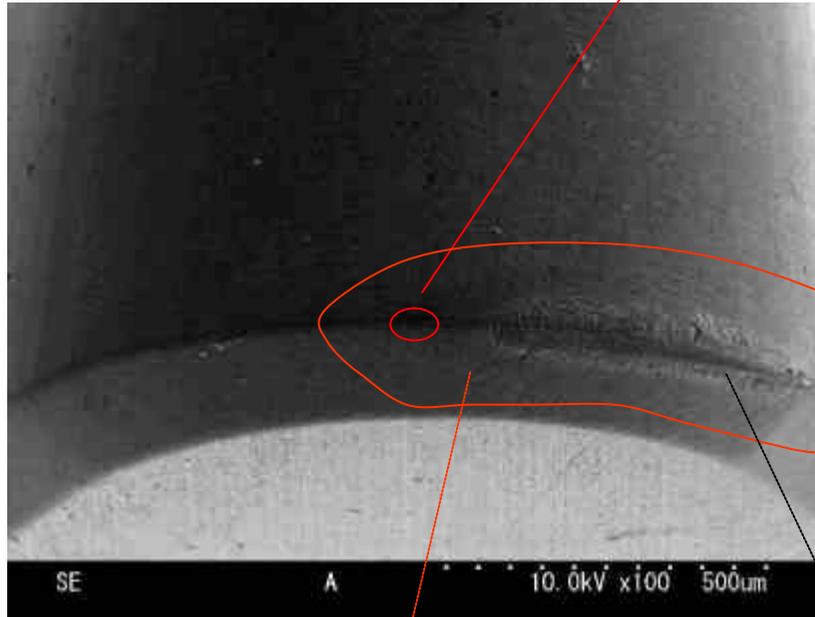


(非晶質化)

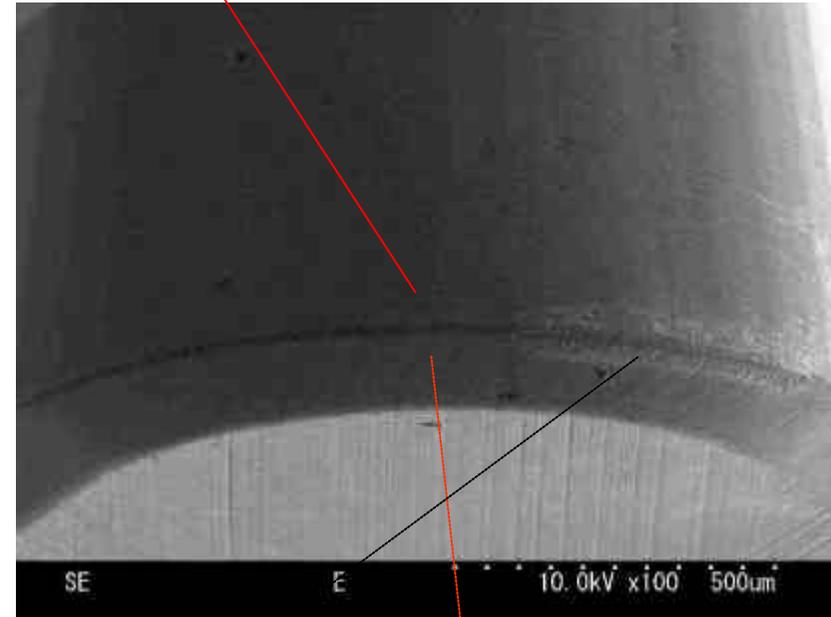


回折実験部分

Bite A (通常鋼を切削)



Bite E (快削鋼を切削)



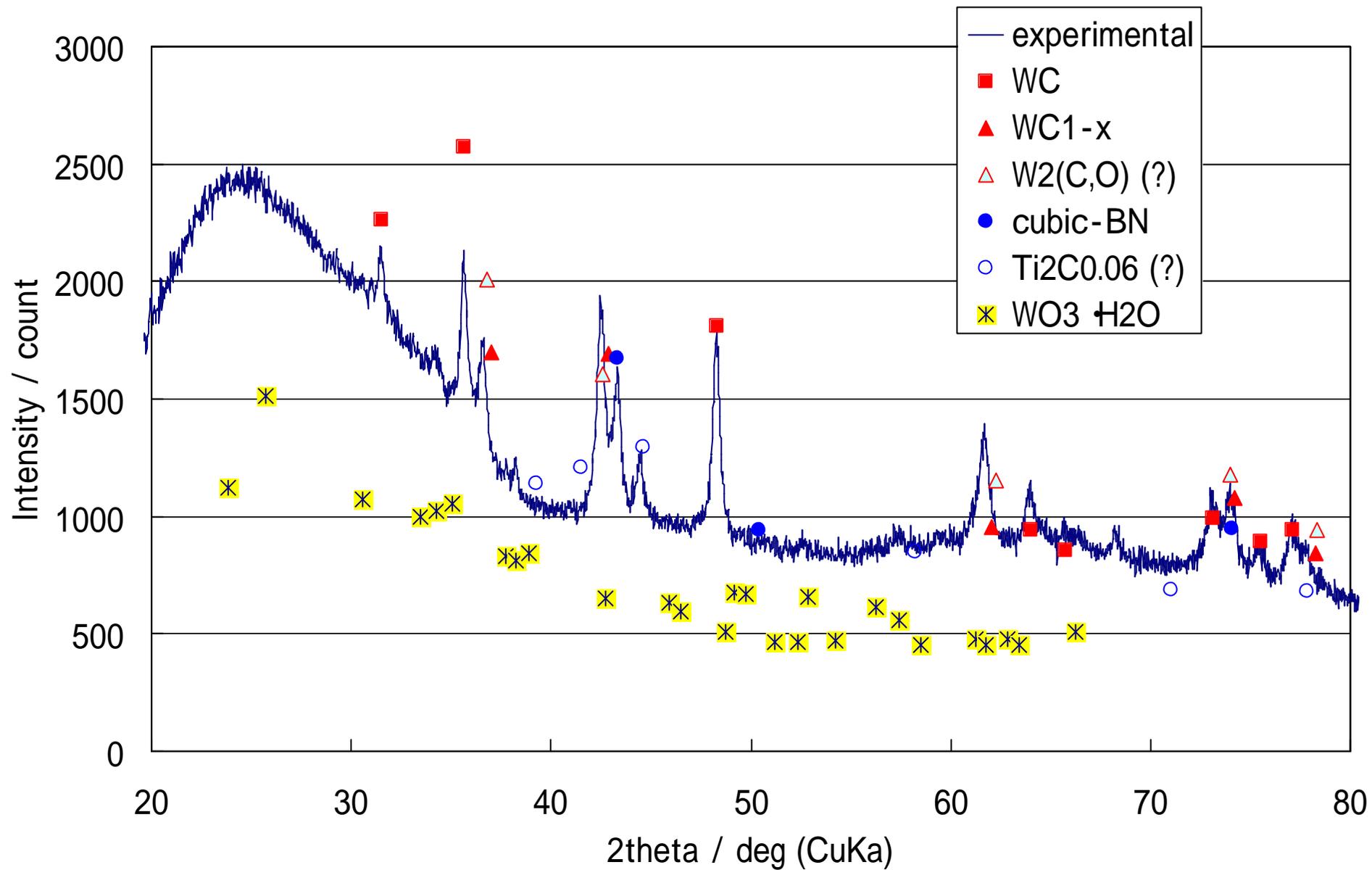
切削により一時的に溶融

結晶質のまま

鋼と接した部分 (Alを検出)

推定 : Alが切削中に溶融 Al_2O_3 に変化しその潜熱で冷却？

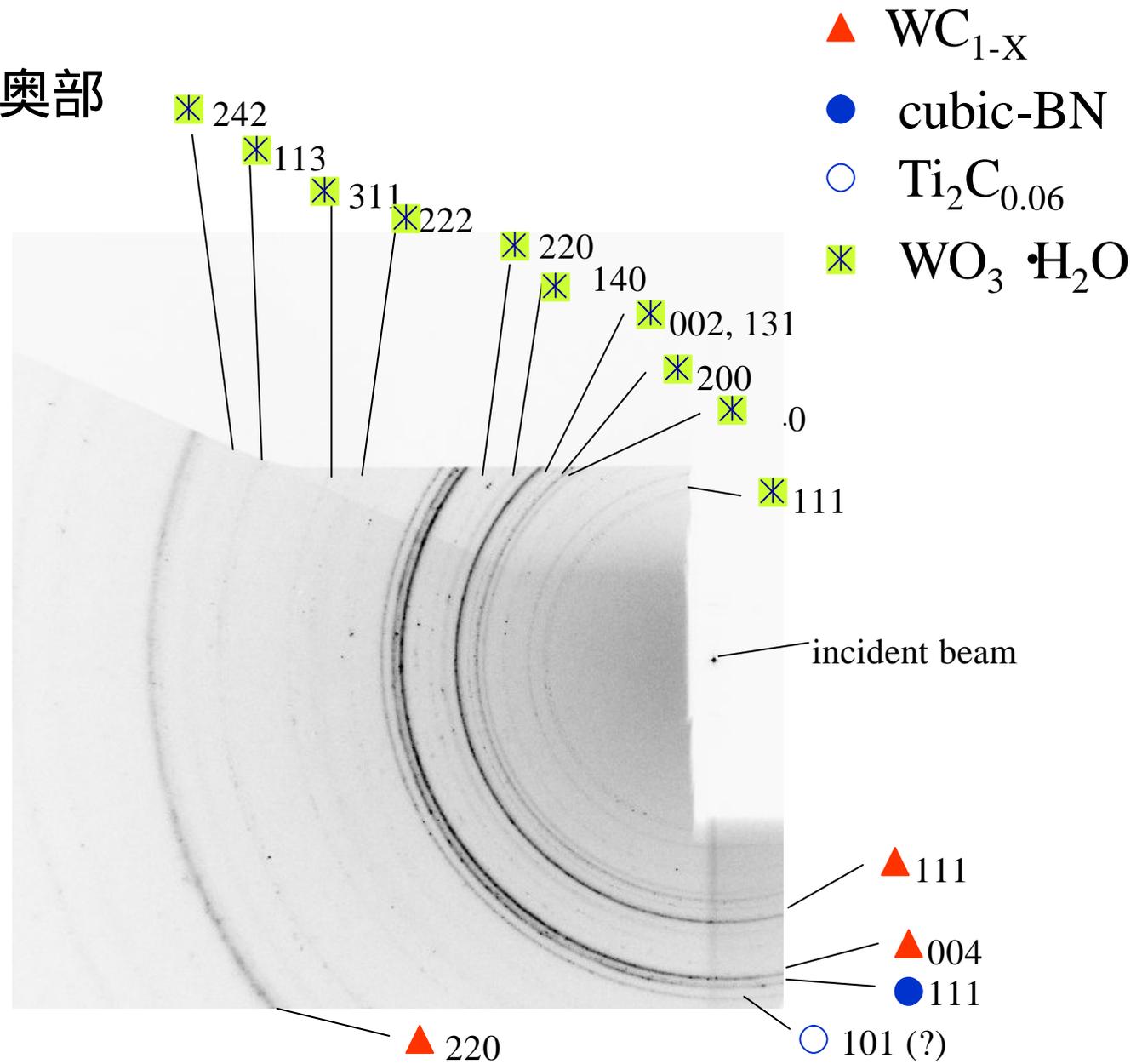
Bite New全体



通常の回折で同定される相

Bite New

端面より~10 μm奥部



μ領域で同定される相

まとめ

•Spring-8 BL16XUのマイクロビーム形成装置を用いることで、X線を $2\ \mu\text{m}$ 程度の微小領域の解析に応用することができた。

- (1) XAFS解析 :Li二次電池正極材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ において、サイクル試験後も部位による状態の違いが非常にわずかであることを明らかにした。
- (2) 回折 :Al添加快削金型鋼のAlは、切削時に Al_2O_3 となり、溶融に伴う潜熱の効果で冷却効果を発揮すると推定した。