

(LNS Experiment : #2598)

リチウムイオン電池負極中のマンガンの光量子放射化分析

鹿野弘二¹, 大槻勤², 廣瀬健太郎²¹ 函館工業高等専門学校物質工学科 (042-8501 函館市戸倉町 14 番 1 号)² 東北大学理学部附属原子核理学研究施設 (982-0826 仙台市太白区三神峯 1-2-1)

Photon Activation Analysis of Manganese in Cathodes of Lithium Ion Batteries

K. Shikano¹, T. Ohtsuki², and K. Hirose²¹Hakodate National College Technology, 14-1 Tokura-cho, Hakodate, Hokkaido 042-8501²Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, Sendai, 982-0826

マンガンスピネルを正極とするリチウムイオン電池における炭素膜負極電極に析出したマンガンの非破壊光量子放射化分析を行った。動作温度が異なる 2 種類の電池についてマンガンを定量した結果、マンガン濃度の平均値はそれぞれ 0.33% と 0.782% であり、低温で動作した電池のマンガン量が約 1/2 であることがわかった。

§ 1. 背 景

近年、携帯電話やノートパソコンなどの小型電子機器の普及にともない、軽量で長時間の使用に耐える電源の研究開発が進められている。リチウムイオン電池は高エネルギー密度を有し、これら小型電子器の電源として実用化されてきた。リチウムイオン電池のうち、マンガンスピネルを正極とする電池においては、炭素膜負極電極に析出するマンガンの量が劣化に関係すると考えられているが [1]、マンガン析出量と劣化量との関係については未だ明らかではない。そこで、リチウムイオン電池の炭素膜負極電極上のマンガンを放射化分析により定量した。負極上に析出するマンガン濃度が比較的高いことから、マンガンから生成する放射性核種を化学分離せずに直接放射能測定を行い、定量する非破壊光量子放射化分析を採用することとした。マンガンの光量子照射では、 $^{55}\text{Mn}(\gamma, n)^{54}\text{Mn}$ (半減期 $T_{1/2} = 312.5\text{d}$, $E_{\gamma} = 834.8\text{ keV}$) と即発中性子による $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ ($T_{1/2} = 2.579\text{ h}$, $E_{\gamma} = 846.76\text{ keV}$) が生成する。前者は高エネルギーの光量子で長時間照射後、数日冷却し長時間放射能測定を行い、後者は低エネルギーで短時間照射後、数時間冷却し、短時間測定の方が他の元素から生成する放射性核種の妨害を除去できると思われる。そこで、以下の条件で照射を行い、マンガンの定量を行った。

§ 2. 実験方法

2.1 試 料

測定には以下の 2 種類の試料を約 50 mg 秤量後、アルミニウム箔に包み、分析試料とした。また、市販の純度 99.9% のマンガン金属を約 10 mg 秤量し、分析試料と同様にアルミニウム箔に包み、比較標準試料とした。分析試料と比較標準試料をさらにアルミニウム箔に包んで照射試料とした。

試料-1 : 25° で浮動充電した電池の炭素負極

試料-2 : 50° で浮動充電した電池の炭素負極

2.2 照 射

光量子照射は東北大学理学部核理学研究施設の電子ライナックで行った。照射エネルギーが30MeVでは、照射電流を100 μAとし、照射時間を15 min, 30 min, 2 hrとして、比較標準試料と2つの分析試料を同時に照射した。また、50 MeVでは、照射電流を100 μA, 照射時間を10 hrとし、分析試料毎にそれぞれ比較標準試料とともに石英管に封入して照射した。

2.3 放射能測定

照射後開封し、秤量後、薬包紙に包み、測定試料とした。放射能測定は、Ge 検出器-4096ch 波高分析器により行った。放射能強度に応じて、検出器からの距離を5~20 cmと変えて測定した。マンガンの定量は次式で示す比較法により行った。

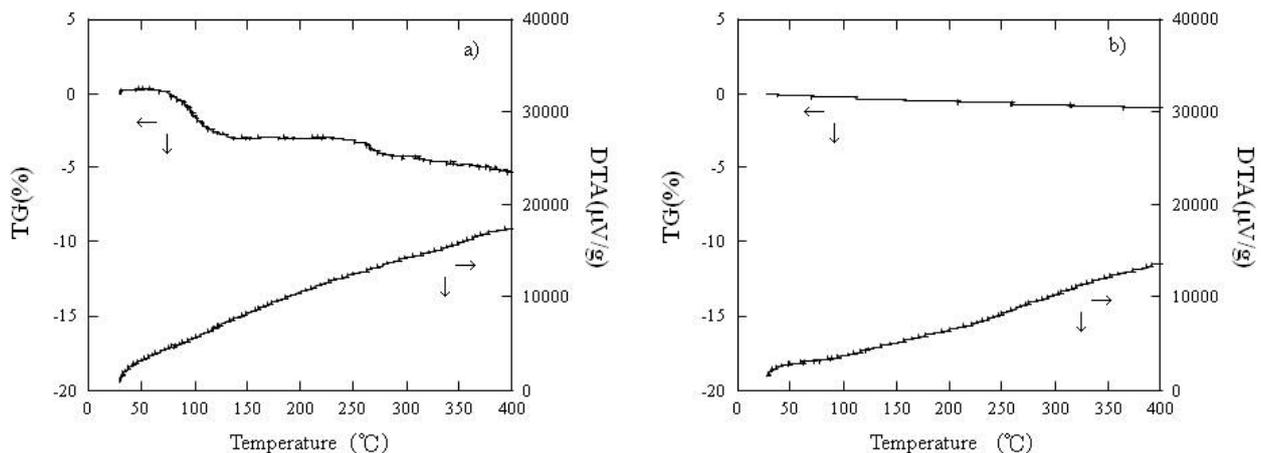
$$C_x = (A_x / W_x) / (A_s / W_s)$$

ここで、 A は放射能強度、 W は試料重量、 x, s はそれぞれ分析試料と比較標準試料を示す。また、 C_x は分析試料中のマンガン濃度である

§ 3. 結果と考察

3.1 熱 分 析

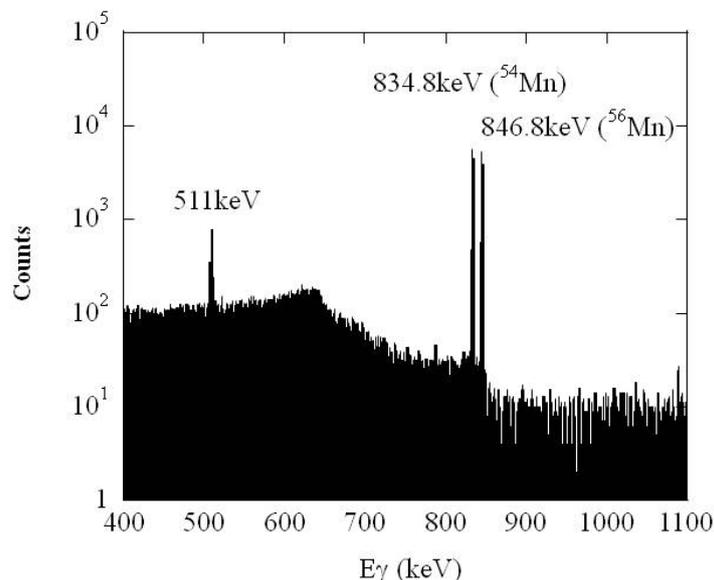
照射中、試料の発熱が予想されるため、事前に熱分析を行い、発熱に対する試料への影響を調べた。第1図は2つ試料のTG-DTA測定結果である。その結果、試料1では100°までに3.3%の重量減、400°までに全体で5~6%の重量減少が観察されたが、試料2では400°までに全体で0.9%の重量減少が観察された。



第1図 TG-DTA 測定結果 a) 試料1、b) 試料2。

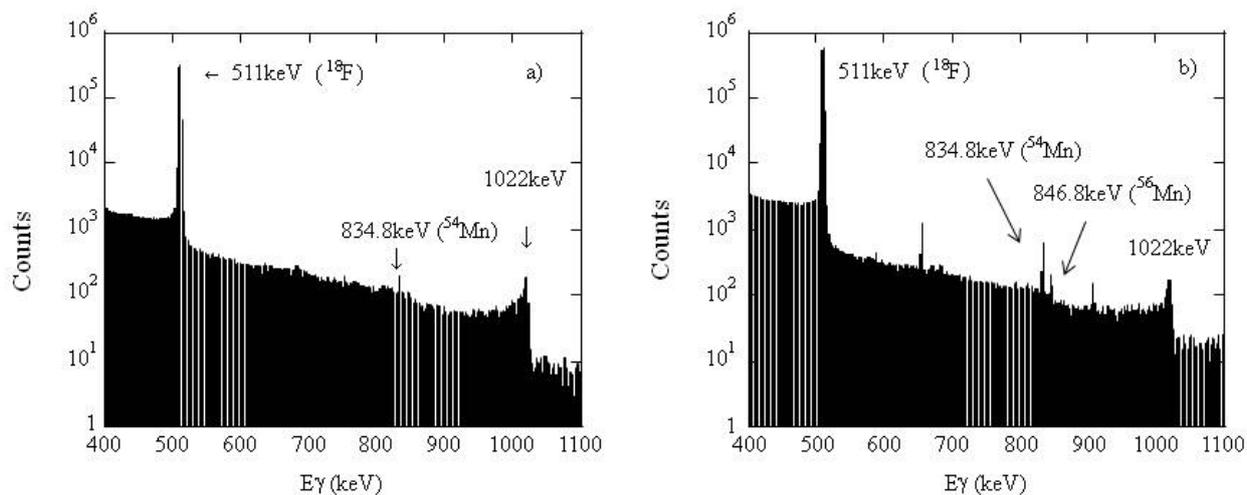
3.2 放射能測定結果

第2図は、30 MeVで2 hr照射したマンガン金属の γ 線スペクトルである。図からわかるように、 ^{54}Mn と ^{56}Mn が生成することがわかる。



第2図 マンガンの γ 線スペクトル。

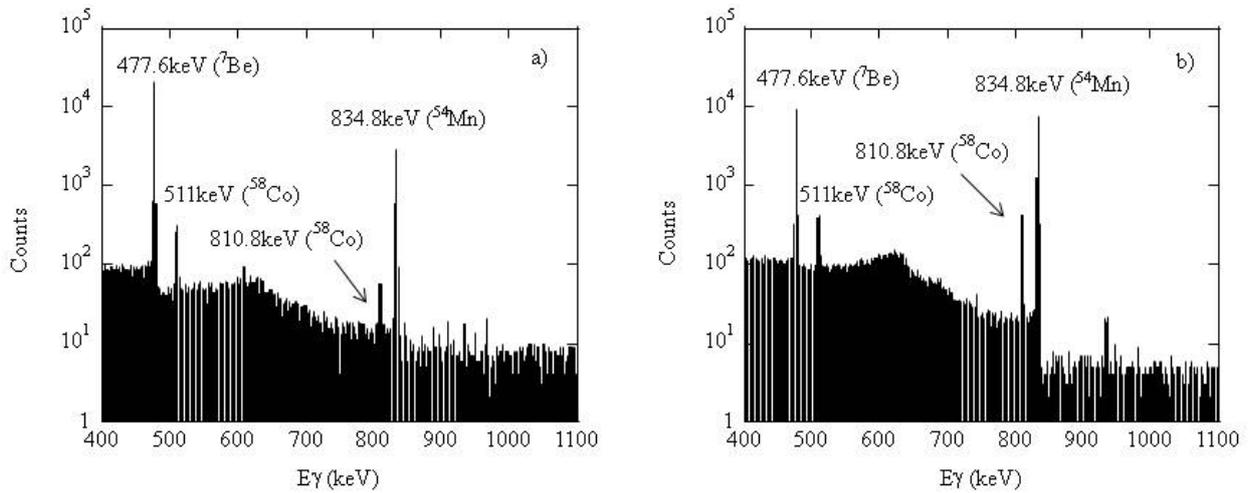
第3図は、30 MeVで15 min~2 hr照射した後、4~5時間後に測定したそれぞれの試料の γ 線スペクトルである。図からわかるように、511 keVの γ 線の強度が非常に強く、半減期から ^{18}F であることがわかった。これは、バインダーならびに電解質に含まれるフッ素から $^{19}\text{F}(n,\gamma)^{18}\text{F}$ 反応によって生成したものと思



第3図 30 MeV、15 min照射した試料の γ 線スペクトル a) 試料1、b) 試料2。

われる。また、1022 keV付近の γ 線は511 keVの γ 線が2本同時に検出されて測定されたもので、これによるコンプトン散乱の影響で、 ^{54}Mn 、 ^{56}Mn からの放出される γ 線の測定に影響のあることがわかった。

特に ^{56}Mn の半減期が 2.579 hr と ^{18}F の半減期 1.83 hr と近い為、 ^{18}F の減衰を待っての ^{56}Mn 測定が困難なことがわかった。第4図は、50 MeV で 10 hr 照射した後、28 日後に測定したそれぞれの試料の γ 線スペクトルである。 ^{56}Mn が減衰し、 ^{54}Mn のみが測定されていることがわかる。また、いずれの試料からも ^7Be と ^{58}Co が検出された。これは、電池に含まれる Li と Co からそれぞれ $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ と $^{59}\text{Co}(\gamma,n)^{58}\text{Co}$ 反応によって生成したものと推察される。



第4図 50 MeV、10 hr 照射した試料の γ 線スペクトル a) 試料1、b) 試料2。

以上の結果から、今回は ^{18}F が減衰した後に放射能測定を行い、 ^{54}Mn の放射線強度からマンガン濃度を算出することとした。

3.3 マンガンの定量

第1表は ^{54}Mn の放射能強度から算出したマンガンの定量結果である。試料1-4と2-4は放射能強度が大きかったため、測定位置を検出器から15~20 cm 離して測定した。その他は全て約5 cm 離して測定した。表より、試料1のマンガン濃度は0.2~0.6% であり、照射時間が長くなるにしたがい濃度が減少傾向にあ

第1表 炭素膜電極材料中のマンガンの定量結果。

試料名	照射エネルギー (MeV)	照射時間	比較標準試料 (cps/mg)	分析試料 (cps/mg)	マンガン濃度 (%)
1-1	30	15 min	0.8085	0.00481	0.595
1-2	30	30 min	5.387	0.02016	0.374
1-3	30	2 hr	15.54	0.02661	0.171
1-4	50	10 hr	24.87	0.04797	0.1924
				Average	0.333±0.197
2-1	30	15 min	0.8085	0.00903	1.12
2-2	30	30 min	5.387	0.02836	0.5264
2-3	30	2 hr	15.54	0.05138	0.3306
2-4	50	10 hr	9.332	0.1073	1.150
				Average	0.782±0.415

ること、バラツキ大きいことがわかった。熱分析の結果から試料1では、最大6%の重量減少が観察されたが、マンガン濃度の減少は60%近くもあることから照射中の発熱による重量減少が原因とは考えられない。また、10 hr 照射後の石英管内部には揮発物が付着してないことを目視で確認しており、大きな発熱はなかったと思われる。一方、試料2では、マンガン濃度が0.3~1.2%であり、照射時間には依存しないこと、バラツキが大きいことがわかった。なお、 ^{56}Mn の測定が可能だった試料数1~2についてマンガン濃度算出を試みた結果、試料1では0.2~0.3%、試料2では0.7%であった。これらは ^{54}Mn の測定値から得られた濃度とほぼ一致したが、3.2項で記述したようにバックグラウンドが大きく、計数値の統計誤差が16~17%と高い結果となった。

今回、支給された試料については、試料瓶からその都度採取して照射試料とした。そのため、試料内の均一性について不安がある。また、照射試料と比較標準試料の形状が異なることが、バラツキの要因の一つとも考えられる。幾何効率の点では、検出器から離して測定した1-4と2-4の結果がより正確と思われる。

§4. まとめ

マンガンスピネルを正極とするリチウムイオン電池における炭素負極電極に析出したマンガンの非破壊光量子放射化分析を行った。光量子照射でマンガンから生成する ^{54}Mn と即発中性子との反応による ^{56}Mn による定量の可能性を検討した結果、電池に含まれるフッ素から生成する ^{18}F の妨害のため ^{56}Mn による定量が困難であることがわかった。そこで、 ^{54}Mn による定量を行った結果、動作温度が異なる2種類の電池についてマンガン濃度の平均値はそれぞれ0.33%と0.782%であり、低温で動作した電池のマンガン量が約1/2であることがわかった。しかし、得られた結果はバラツキが大きく、炭素膜試料内の不均一性のためと思われた。

なお、今回は電極材料が高純度であることから試料中にFeが存在しないとして実験を進めた。Feから $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ ($Q = 0.0853 \text{ MeV}$) 反応による影響を受ける可能性があるため、Feが共存する場合にはその影響を別に評価する必要がある。

§5. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、試料の熱分析をしていただいた函館工業高等専門学校環境システム工学専攻2年の三嶋恵太君（現日本化学産業株式会社）に感謝します。また、本報告をまとめるにあたり、ご討論、ご協力頂いたNTTファシリティーズ総合研究所通信エネルギー技術本部担当部長荒川正泰博士に謝意を表します。

参 考 文 献

- [1] 齊藤, 佐野, 藤田, 木舩, 高橋: 第43回電池討論会講演要旨集 (2002) 164.