



リチウム電池正極の X 線吸収微細構造測定

小林 剛¹、山本 融¹、大野 泰孝²、野口 真一²、林 利彦³
1(一財)電力中央研究所、2(株)電力テクノシステムズ、3 関西電力(株)

1. 背景と研究目的

リチウム電池の更なる高性能化のためには、充放電の繰り返し特性を改善することが求められる。この特性改善には、電池の劣化挙動を正確に詳細に解明する必要がある。本研究では、リチウム電池の正極材料に着目した。正極材料の一つである層状酸化物正極は、充放電を繰り返すと粒子内部の亀裂、粒子表面上に副反応生成物の堆積、粒子表面上の構成元素の不活性化などの現象が起きることが報告されている¹。層状酸化物正極の一つである $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)をモデル正極として用い、充放電を繰り返して容量低下させた NCM523 の表面反応を調べることを目的とした。

2. 実験内容

NCM523 正極は、NCM523 粉末の他に、カーボンブラック、気相成長炭素繊維、接着剤で構成されている。NCM523 正極、金属リチウム負極、1M LiPF_6 in 炭酸エチレンと炭酸ジメチル(DMC)の電解液を用いて 2032 型コイン電池を作製し、充放電を行った。充放電の条件として、電圧範囲 3.0-4.3 V、温度 25 °C、初回の充放電の電流は 20 時間率、充放電の繰り返し電流は 2 時間率で実施した。一回充電(4.3 V)、一回充電放電(3.6 V)、1225 回充放電を繰り返した後充電(4.3 V)の状態、コイン電池をアルゴン雰囲気中で解体して NCM523 正極を取り出して、DMC で洗浄した。アルゴン雰囲気中で密閉して、あいちシンクロトロン光センターに常設されているアルゴン雰囲気中のグローブボックスに持ち込み、トランスファーベッセルを介して、空気非暴露でビームライン BL7U の分析室へ試料を導入した。分析室の減圧後、炭素の K 吸収端の測定を全電子収量法により行った。

3. 結果および考察

電圧状態が異なる NCM523、および充放電を繰り返して容量低下した NCM523 の炭素の K 吸収端スペクトルを Fig. 1 に示す。NCM523 には、導電助材の炭素が含まれているため、炭素の π 結合および σ 結合由来の吸光度変化が 285.5 eV および 291.8 eV に観測された。また 290.5 eV のピークは、炭酸リチウム由来のピークと考えられる²。初回の充電過程では炭酸リチウムは生成されず、その後の放電過程で炭酸リチウムが形成されることがわかった。充放電を繰り返した後も、炭酸リチウムの存在が示唆された。充放電を繰り返した NCM523 では、287.5 eV のピークが消えて、286.5 eV と 288.5 eV に新しくピークが見られた。充放電の繰り返しにより NCM523 上に電解液由来の炭素を含む生成物が堆積したと考えられる。

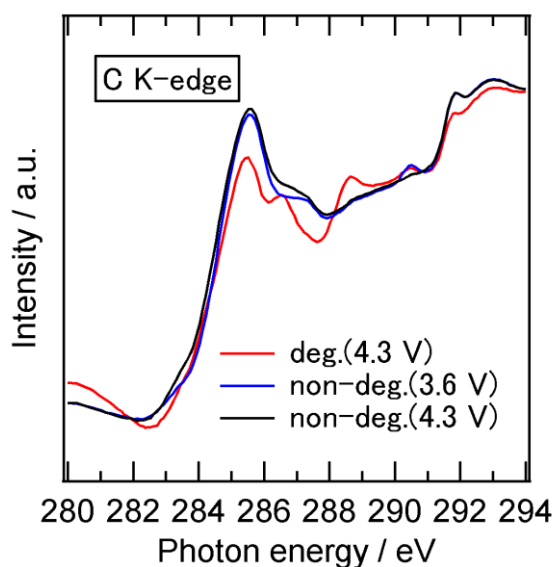


Fig.1 C K-edge spectra of non-degraded and degraded NCM523.

4. 参考文献

1. S.K. Jung, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 4 (2014) 1300787.
2. A.D. Cicco, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1500642.