



正極材料の劣化機構の分析

亀岡 真祐子, 吉谷 駿, 川崎 晋司, 石井陽祐
名古屋工業大学

キーワード：リチウムイオン電池, 高圧, LiMn_2O_4

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池(LIB)は大きなエネルギー密度を有し、宇宙や深海探査などの先端領域での利用拡大が期待されている。このような特殊環境では、温度や圧力などのパラメータが身の回りと異なるため、電池反応に大きく影響すると考えられる。しかし、電池反応に及ぼす圧力の影響はほとんど解明されていない。我々は、これを明らかにするための高圧力下電気化学測定システムを開発し、検討を進めている。今回はスピネル型リチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 に注目した。この材料は安価であり、LIB の正極材料としての利用が期待されているが、高温でのサイクル特性などが悪いという欠点がある。高圧力下では LiMn_2O_4 電極の高温における電池特性が良くなることを見出したので、これを報告する。

2. 実験内容

Fig.1 に示すように、シリコンオイル等を圧媒体とした高圧容器内に気密セルを設置した。高圧ハンドポンプで圧媒体を圧縮することで高圧容器内の圧力を制御できる。セル内には金属電極が対抗して配置されており、電極間を電解液で満たすことで2電極法による電気化学測定が可能である。

本研究では、LIB 用電解液として LiPF_6 をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比 1 : 1) に 1 mol L^{-1} の濃度で溶解させたものを使用した。また、作用極には LiMn_2O_4 (アセチレンカーボンブラックを導電助剤、ポリフッ化ビニリデンを結着材として使用)、対極にリチウム金属箔を使用したハーフセルを構築し、充放電測定を行った。測定圧力は $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$ の範囲で変化させた。測定後の電極を取り出し、BL5S1 での XAFS 測定にて透過法によるマンガンの K 吸収端スペクトルを得た。測定した XAFS スペクトルの解析には Athena を使用した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に EXAFS 領域から得られた同径分布関数を示す。主となる2つのピークの強度比に注目すると、充放電前の電極(青)では Mn-O 結合よりも Mn-Mn 結合のピークの方が大きくなっている。しかし 0.1 MPa 、 55°C の条件下で充電した電極(緑)は、Mn-Mn 結合のピークが弱まり、マンガンイオン溶出による構造劣化が促進されたと考えられる。また 100 MPa 、 55°C の条件下で充電した電極(赤)では、ピーク強度比は少し弱まっているものの、維持できていると考えられる。以上より、 LiMn_2O_4 の高温での電極劣化反応は、高圧力の条件下で抑制されることが考えられる。

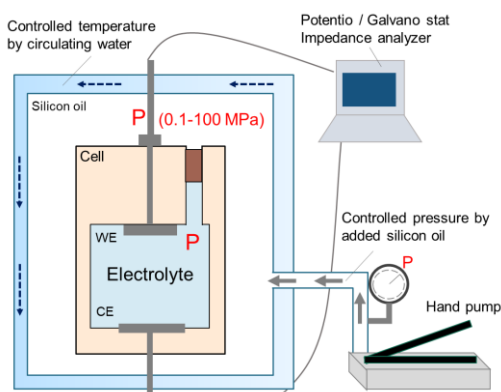


Fig.1 Structure of the high-pressure electrochemical system.

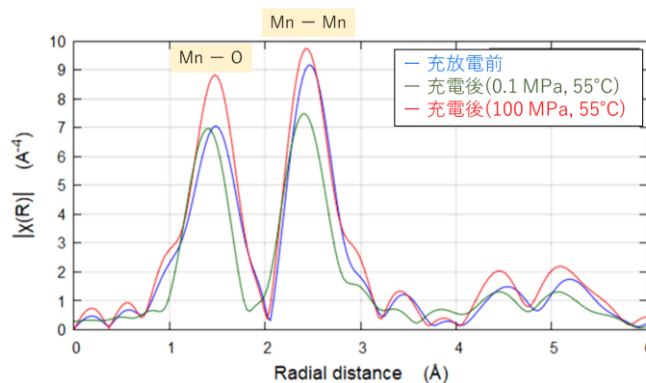


Fig.2 Fourier transformed experimental EXAFS data for LiMn_2O_4 electrode at before charge (blue), and after charge at 55°C under 0.1 MPa (green) and 100 MPa (red).