

R1427

リチウムイオン電池正極表面の価数変化挙動の定量的評価

Valence analysis of the positive-electrode of Lithium-ion batteries after cycling tests by XAFS

藤田 学^a, 国須 正洋^a, 八尋 惇平^a, 辻 淳一^a, 山中 恵介^b
Manabu Fujita^a, Masahiro Kunisu^a, Jumpei Yahiro^a, Junichi Tsuji^a, Keisuke Yamanaka^b^a(株)東レリサーチセンター, ^b立命館大学 SR センター
^aToray Research Center Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池の正極の劣化と分析結果の相関を調べるニーズは多い。本研究では、充電深度を調整した正極について Ni L_3 端 XANES スペクトルを測定し、観測されたピークの強度比と充電深度の関係を調べた。その結果、Ni²⁺成分と、Ni²⁺よりも高価数な成分に帰属されるピークが観測され、これらのピーク強度比は充電深度と直線関係を示した。この結果を用いることにより、ニッケルの価数変化を数値化できる可能性が示唆された。

There are a lot of needs which investigate relation between degradation of the positive-electrode of the lithium ion battery and results of analysis. In this work, Ni L_3 edge XANES spectra of positive-electrodes adjusted to the SOC (State of Charge) were measured. As a result, two peaks which were identified Ni²⁺ component and high valence component (>Ni²⁺) respectively were observed. And, intensity ratio of observed peaks and SOC indicated the linear relationship. It was suggested that valence changes of nickel are converted into numerical values by this result.

Keywords: lithium ion battery, positive-electrode, Ni L edge XANES.

背景と研究目的: リチウムイオン電池の正極活物質として、Li(MnCoNi)O₂など、複数の遷移金属元素を含む酸化物が用いられている。正極の長期使用や高温保存による容量低下などの劣化と、分析結果との相関を調べるニーズは多い。劣化現象の一つとして、正極活物質表面の構造変化などによるものと推定されるインピーダンス増加が挙げられる^[1]。

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)では、正極活物質の価数などの化学状態変化がスペクトルに敏感に反映される。また、電子顕微鏡などの電子線を用いる分析手法と比べてプローブダメージも小さく、比較的広いエリアの平均情報が得られる点で有利である。ただし、XAFSにより得られた価数変化を数値化している例^[2]は少ない。

本研究では、1 サイクル充放電後の LIB 正極活物質について、Ni L_3 端 XANES スペクトルを測定し、各成分のピーク強度比と充電深度の関係を調べ、価数変化の数値化を試みた。

実験: 正極活物質としてLi(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂、負極活物質としてグラファイトに電解液(カーボネート系溶媒および1mol/lのLiPF₆)を添

加し、小型巻回ラミネートセル(890mAh)を作製した。

1サイクルの充放電を行ったセルから抽出した正極を用いてハーフセルを作製し、充電深度(SOC : State of charge)をそれぞれ0%, 50%, 100%に調整した。充電深度の調整後、再度セルから抽出した正極を溶媒で洗浄し、XAFSの試料に供した。

立命館大学SRセンター BL-2にてNi L_3 端 XANES測定を実施した。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

正極の抽出からエンドステーションへの試料導入まではアルゴン雰囲気にて行った。

結果、および、考察: Fig. 1にNi L_3 端 XANES スペクトルを示す。SOC 0%では、メインピーク位置より Ni²⁺成分が主成分であると判断される。SOC 50%および SOC 100%では、Ni²⁺成分と、Ni²⁺よりも高価数な成分に帰属されるピーク(高価数成分)も観測された。高価数成分の割合には SOC 100% > SOC 50%の関係が認められた。以上の結果については、主として SOC が高くなると正極の酸化が進行することを反映していると考えられる。

Fig. 2 に、SOC とピーク強度比(高価数成分/ Ni^{2+} 成分)の関係を示す。SOC とピーク強度比はほぼ直線関係を示した。このグラフの回帰直線の傾きを求めることで、ニッケルの価数変化を数値化できると考えられる。

以上の方法により得られた数値について、特性の異なる正極で比較して相関を調べることにより、正極の劣化の指標として活用できる可能性がある。

文献

[1] Hironori Kobayashi, Masahiro Shikano, Shinji Koike, Hikari Sakaebe, Kuniaki Tatsumi, *Journal of Power Sources*, 174, 380–386 (2007).

[2] 野中敬正, *放射光*, Vol.21, No.6, 313-319 (2008).

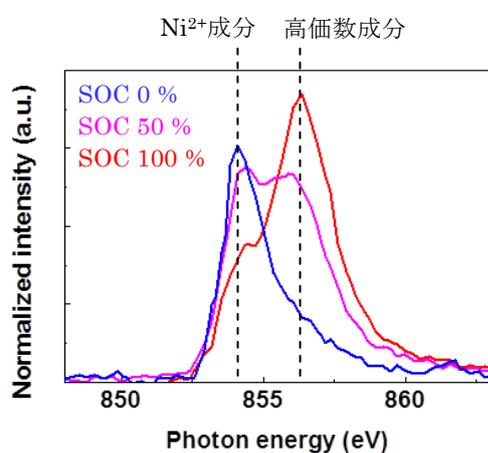


Fig. 1. Ni L_3 edge XANES spectra of the positive-electrode adjusted to the SOC.

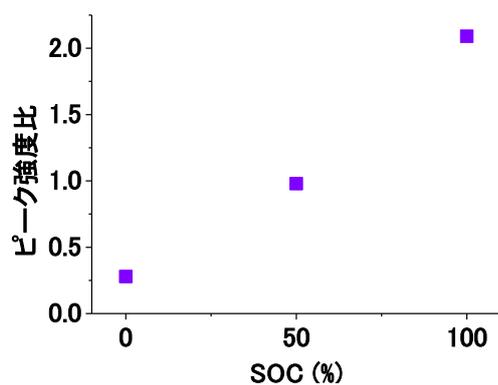


Fig. 2. Relation between SOC and intensity ratio of two peaks.