

軟X線 XAFS 測定を用いたリチウムイオン電池正極材料である層状酸化物の劣化解析 (その 2) —有機溶媒中の LiPF₆ 支持塩および H₂O の影響—

Local structure analysis of positive active material for lithium ion battery by soft X-ray absorption spectroscopy —Effect of LiPF₆ and H₂O in organic solvent—

池田 祐一^a, 城戸 良太^a, 中川 裕江^a, 稲益 徳雄^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Yuichi Ikeda^a, Ryota Kido^a, Hiroe Nakagawa^a, Tokuo Inamasu^a,
Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a株式会社 GS ユアサ, ^b立命館大学 SR センター

^aGS Yuasa International Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池用正極活物質である LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM) 粒子を有機溶媒に浸漬させた場合に、有機溶媒中に含まれる LiPF₆ 支持塩および H₂O が NCM 粒子表面の局所構造変化におよぼす影響を明らかにするため、軟 X 線吸収分光法による Ni, Co および Mn の L 吸収端スペクトルの解析を実施した。その結果、LiPF₆ 支持塩と H₂O の両方を含む有機溶媒に浸漬することにより、NCM 粒子表面において Co および Mn 価数が低くなる一方で、Ni 価数は変化しないことが分かった。

Effect of LiPF₆ and H₂O in organic solvent on change of local structure of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM) positive active material was investigated by Ni, Co, and Mn L-edge through soft X-ray absorption spectroscopy. As a result, Co and Mn valence at surface of NCM was reduced by immersion in the organic solvent containing both LiPF₆ and H₂O, although Ni valence did not change by immersion in the solvent.

Keywords: Lithium ion battery, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, Soft X-ray absorption spectroscopy, XAS

背景と研究目的: リチウムイオン電池用正極活物質の一として、層状岩塩型構造を有する LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM) がある。これまでに、LiPF₆ 支持塩を含む有機溶媒に未充電状態の NCM 粒子を 48 時間浸漬させると粒子表面の Co および Mn の価数が低下することを報告した^[1]。一方、LiPF₆ は H₂O との反応により HF が生成し、その生成量は H₂O 量に応じて増加することが知られている^[2]。通常、LiPF₆ 支持塩を含む有機溶媒には微量の H₂O が含まれるため、微量の HF も含まれる。

本研究では、有機溶媒への浸漬により NCM 粒子表面の局所構造変化に影響をおよぼす因子を明確にすることを目的とし、LiPF₆ 支持塩および H₂O の添加量が異なる各種有機溶媒に浸漬させた NCM 粒子表面の局所構造を軟 X 線吸収分光法により調査した。

実験: 未充電状態の NCM 粒子 (NCM_{pristine}) を次に示す各種有機溶媒 (i)–(iii) に 48 時間浸漬させた; (i) エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合有機溶媒 (Sol.)

20 mL に H₂O を 0.05 mL 加えた溶媒, (ii) Sol. に LiPF₆ を 1 M となるように加えた溶媒 (H₂O 量: 3 ppm), (iii) (ii) の溶媒 20 mL に、さらに H₂O を 0.05 mL 加えた溶媒。以下、(i)–(iii) に浸漬させた NCM 粒子をそれぞれ (i) NCM_{Sol.+H₂O}, (ii) NCM_{Ele.} および (iii) NCM_{Ele.+H₂O} とする。その後、各種 NCM 粒子をジメチルカーボネートで洗浄して乾燥させた後、インジウム板 (厚さ 0.5 mm) に埋め込み、測定試料とした。

立命館大学 SR センター の BL-11 にて、各種 NCM 粒子の Ni, Co および Mn の L 吸収端スペクトルを取得した。なお、全電子収量法 (TEY) により NCM 表面 (十数 nm) の情報を得た。

結果と考察: Fig. 1 (a) に、TEY による各種 NCM 粒子および標準試料である CoCo₃ (Co: +2 価) と LiCoO₂ (Co: +3 価) の表面の Co の L 吸収端スペクトルを示す。NCM_{pristine} および NCM_{Sol.+H₂O} では 780 eV 付近にピークがあり、LiCoO₂ のピーク位置と一致することから、上記 NCM 粒子表面の Co 価数は +3 価であり、試験前と変化がないことが分かる。一方、

NCM_{Ele.}およびNCM_{Ele.+H₂O}では780 eVよりも低エネルギー側に新たなショルダーが現れ、後者の方がより顕著である。このショルダーは、CoCO₃のピーク位置と一致している。この結果は、LiPF₆支持塩を含む有機溶媒において、含まれるH₂O量が増加するとNCM粒子表面に存在するCo³⁺のCo²⁺への還元反応が促進されることを示唆する。Fig. 1 (b)に、TEYによる各種NCM粒子および標準試料であるMnCO₃ (Mn: +2価)とMnO₂ (Mn: +4価)の表面のMnのL吸収端スペクトルを示す。NCM_{pristine}およびNCM_{Sol.+H₂O}では、643 eV付近にメインピーク、641 eV付近にサブピークが見られており、これらはMnO₂のメインピークおよびショルダーの位置と一致していることから、これらのNCM粒子表面のMn価数は+4価であり、試験前と変化がないことが分かる。一方、NCM_{Ele.}およびNCM_{Ele.+H₂O}では、641 eVよりも低エネルギー側の強度が増加し、後者の方がより顕著である。MnCO₃のようにMnの価数が+4価より低くなると640 eV付近の強度が大きくなる。この結果は、LiPF₆支持塩を含む有機溶媒において、含まれるH₂O量が増加するとNCM粒子表面に存在するMn⁴⁺のMn³⁺またはMn²⁺への還元反応が促進されることを示唆する。Fig. 1 (c)に、TEYによる各種NCM粒子および標準試料であるNiO (Ni: +2価)の表面のNiのL吸収端スペクトルを示す。全てのNCM粒子は854 eV付近にピークがあり、NiOのピーク位置と一致することから、各種NCM粒子表面のNi価数は全て+2価であることが分かる。この結果は、いずれの有機溶媒へ浸漬したNCM粒子表面においてNi価数が変化しないことを示す。これは、Niが+2価よりも低い状態で安定に存在しないためであると考えられる。

以上の結果から、NCM粒子を有機溶媒に浸漬させた場合、LiPF₆とH₂Oの両方が同時に存在するとNCM表面のCo³⁺やMn⁴⁺の一部が還元され、その程度はH₂O量の増加に応じて増加することが明らかとなった。このことから、LiPF₆とH₂Oとの反応により生成するHFが上記の還元反応に関与しているものと推察される。

文 献

- [1] 池田祐一, 中川裕江, 稲益徳雄, 吉田浩明, 山中恵介, 太田俊明, SRセンター成果報告書R1443 (2014).
 [2] T. Kawamura, S. Okada and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **156**, 547 (2006).

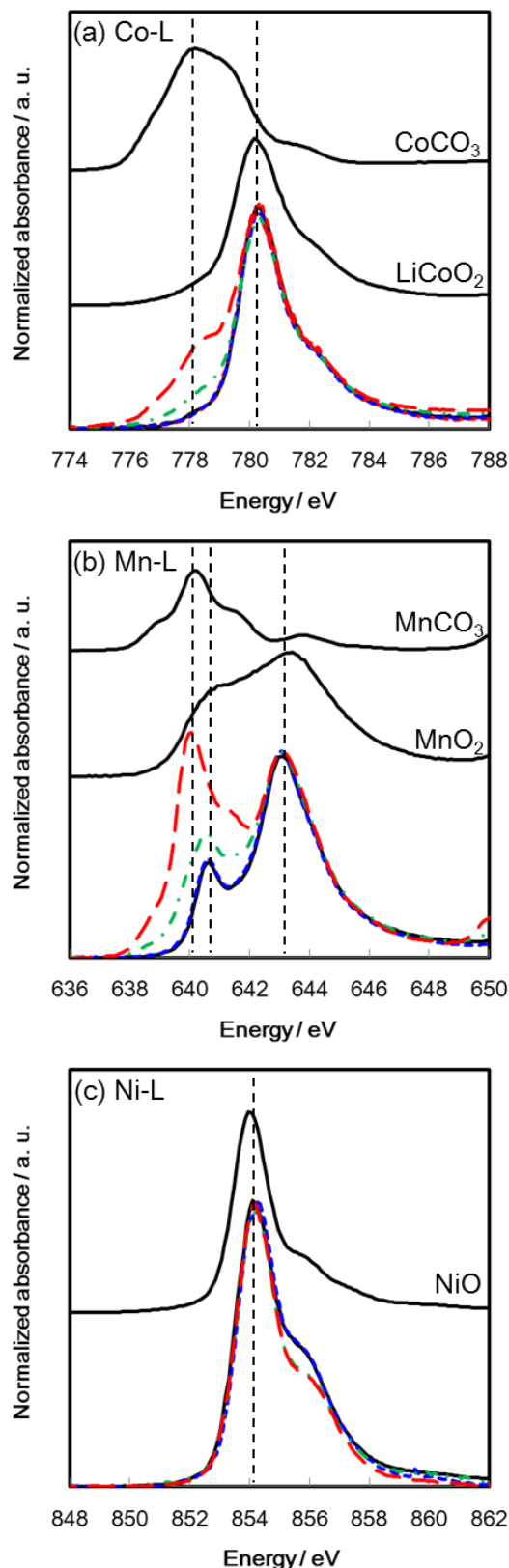


Fig. 1 (a) Co L-edge, (b) Mn L-edge, and (c) Ni L-edge XANES spectra under TEY mode of NCM powders; NCM_{pristine} (—), NCM_{Sol.+H₂O} (---), NCM_{Ele.} (- · - ·), and NCM_{Ele.+H₂O} (····). Reference materials are (a) CoCO₃ and LiCoO₂, (b) MnCO₃ and MnO₂, and (c) NiO.