

R1537

LIB 正極表面の価数変化挙動の定量的評価

Quantitative valence analysis of the positive-electrode surface of Lithium-ion batteries

八尋 惇平^a, 藤田 学^a, 国須 正洋^a, 辻 淳一^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Jumpei Yahiro^a, Manabu Fujita^a, Masahiro Kunisu^a, Junichi Tsuji^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^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

本研究では、Li イオン電池の正極の劣化と Ni の価数変化の関係を定量的に評価するため、サイクル試験後、貯蔵試験後の正極について、充電、放電状態の Ni L_3 端 XAFS を実施した。XANES スペクトルより得られたピーク強度比から、充電深度と Ni 価数変化の関係を評価した。結果、サイクル試験後、貯蔵試験後の正極は試験前に比べて、充電に対する Ni 平均価数の変化量が小さい傾向が認められた。この傾向は充電によって価数に変化しない、失活した Ni の増加に起因する可能性がある。

In this work, we measured the Ni L_3 edge XANES spectra to analyze the positive-electrodes surface of lithium-ion battery which charge or discharge after cycling and storage tests. And we investigated the relation between the states of charge and intensity ratio of peaks quantitatively. As a result, the change of Ni valence in positive-electrodes after cycling and storage tests was smaller than one of before tests. There is suggested that this tendency is related to the increase of Ni which don't change valence with charge.

Keywords: lithium-ion battery, positive-electrode, Ni L_3 edge XANES.

背景と研究目的: リチウムイオン電池 (lithium-ion battery: LIB) の正極材料として、Li(NiCoAl)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。LIB 正極は長期使用や高温保存により、容量低下を引き起こすため、そのメカニズム解明のための分析が多く行われている。容量低下の要因としては、正極材料表面の化学状態変化の報告^[1]などがある。

正極材料表面の化学状態変化を調べる方法として、検出法を選択することで表面の化学状態変化の情報が得られ、加えて、化学状態変化に対するスペクトル変化が大きいと期待される XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分析が有用と考えられる。また、XAFS は電子線と比べてプローブダメージも少なく、比較的広いエリアの平均情報を非破壊で得られる点も有利である。一方で、XAFS より得られた正極表面の価数変化を数値化している例は少ない^[2]。

本研究では、サイクル試験後、貯蔵試験後の正極について、充電深度(State of charge: SOC)を調整して Ni L_3 端 XAFS を実施した。

得られた XANES スペクトルからピーク強度比と充電深度の関係を調べ、比較することで正極の劣化挙動の定量的な評価を試みた。

実験: 正極活物質として Li(NiCoAl)O₂、負極活物質としてグラファイト、電解液としてカーボネート系溶媒を用いて、積層型ラミネートセル(1100mAh)を作製した。試料は劣化試験前の「初期品」、0.5Cで250回のサイクル試験を実施した「サイクル試験品」、4.1Vに電位調整した後室温で9週間の貯蔵試験を実施した「貯蔵試験品」、の3試料を用意した。各試料について、正極をラミネートセルから取り出して試験セルを作製し、SOCを0%, 100%に調整した。SOCの調整後、試験セルから取り出した正極を溶媒で洗浄し、XAFS測定用にサンプリングした。

立命館大学SRセンター BL11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)を実施した。また、測定までの化学状態変化を抑制するために、正極の取り出しからエンドステーションへの導入まではアルゴン雰囲気下にて行った。

結果、および、考察： Fig. 1 にサイクル試験品における SOC 0%、100% の Ni L_3 端 XANES スペクトルを示す。両試料とも Ni^{2+} 成分および Ni^{2+} よりも高価数な成分（高価数成分）に由来すると考えられる 2 つのピークが認められた。また、高価数成分の割合には「SOC 100% > SOC 0%」の傾向が認められた。「貯蔵試験品」、「初期品」についても同様の傾向が認められた。この結果は、充電が進む（SOC が大きくなる）と正極中の Ni 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 に各試料の XANES スペクトルより算出した Ni^{2+} 成分と高価数成分のピーク強度比（高価数成分/ Ni^{2+} 成分）と SOC の関係を示す。この強度比は高価数成分の割合が高いほど、数値が大きくなるため、Ni 平均価数に対応すると考えられる。また、グラフの傾きを比較することで、SOC に対する Ni の価数変化を定量的に評価できると考えられる。

今回測定した「サイクル試験品」、「貯蔵試験品」、「初期品」を比較すると、グラフの傾きに「貯蔵試験品」 < 「サイクル試験品」 < 「初期品」の傾向が認められた。グラフの傾きが小さいほど、充電に対する Ni 平均価数の変化量が小さいと考えられ、変化量の減少は価数の変化しない Ni 成分の増加に起因すると考えられる。そのため、「初期品」、「サイクル試験品」、「貯蔵試験品」の順に、充電によって価数が変化しない、失活した Ni の割合は高いと考えられる。

以上より、正極表面の劣化には、充電によって価数の変化しない Ni の増加が関係する可能性が示唆された。

文 献

- [1] H. Kobayashi, M. Shikano, S. Koike, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *Journal of Power Sources*, 174, 380–386 (2007).
 [2] 野中敬正, *放射光*, Vol.21, No.6, 313-319 (2008).

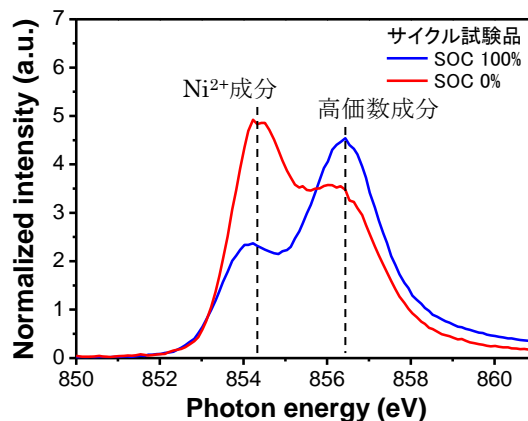


Fig. 1. Ni L_3 edge XANES spectra of the positive electrode adjusted to the SOC.

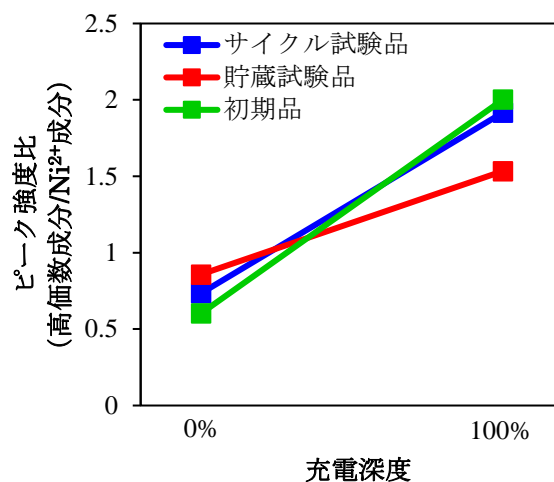


Fig. 2. Relation between SOC and intensity ratio of two peaks.