

LiMn₂O₄ 電極の X 線吸収微細構造測定 X-ray Absorption Fine Structure Measurement of LiMn₂O₄ electrode

小林 剛^a, 藤原 優衣^a, 野口 真一^b
Takeshi Kobayashi^a, Yui Fujihara^a, Shin-ichi Noguchi^b

^a(一財)電力中央研究所, ^b(株)電力テクノシステムズ
^aCentral Research Institute of Electric Power Industry,
^bElectric Power Engineering Systems Co. Ltd.

リチウムイオン電池の正極活物質の一つである LiMn₂O₄(LMO)は安価である反面、充放電の繰り返しにより短期間で容量低下する。これは LMO からの Mn 溶出が原因と知られているが、初期の充電過程で起こるかは不明である。そのためそれを明らかにするために、X 線吸収微細構造測定を実施した。4.5 V の満充電後に開回路状態を保持した結果、Mn K 端スペクトルが低エネルギー側へシフトした。このため充電状態を保持することで、LMO の構造が変化することがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、二次電池、LiMn₂O₄、X 線吸収微細構造測定、透過法

背景と研究目的：

リチウムイオン電池(LIB)はモバイル機器から自動車まで幅広く利用されている二次電池である。LIB の代表的な正極活物質の一つである LiMn₂O₄(LMO)に、充放電により Li が挿入・脱離し、Mn 価数が変化する。充放電を繰り返すと LMO から Mn が溶出することが知られている[1]。Mn 溶出過程での構造変化を調べるために、LMO を用いたセルに対して充電を行いながら、XAFS 測定を繰り返し実施した。

実験：

硝酸リチウムと硝酸マンガン六水和物を用いて 750°C の焼成により LMO 粉末を得た。LMO 粉末にカーボンとポリフッ化ビニリデン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて、混合した後に得られたスラリーを、金属アルミニウム上に塗布した。100°C で NMP の除去・乾燥を行い、φ16 mm に打ち抜いて LMO 電極を作製した。LMO 電極、リチウム塩 LiPF₆ を、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比 50 : 50)に、溶解させた濃度 1 mol/L の電解液、および金属リチウム、アルミニウムラミネート外装材を用いてハーフセルを作製した。

Mn 溶出が短時間で進行するようにセル表面温度を 60°C に維持しながら、ハーフセルを 4.5 V まで充電した後、4.5 V の一定電圧で充電し続けた。充電開始から充電終了後の開回路電圧(OCV)状態に至るまで、XAFS 測定を繰り返し実施した。XAFS 測定を SPring-8 BL14B2、エネルギー範囲 6427 eV–6908 eV、X 線サイズ 1 mm×5 mm、イオンチャンバーのガス濃度(X 線の試料透過前 I₀: 窒素ガス 100%、試料透過後 I₁: 窒素ガス 85%、アルゴンガス 15%)、透過法、クイックスキャンにより実施した。

結果および考察：

図 1 に Mn K 端スペクトルを示す。充電前と充電後のスペクトルを比較すると、充電によりスペクトルが高エネルギー側へシフトした。その後、OCV 状態で XAFS 測定を繰り返した。充電終了時点と OCV 状態で 5 h 経過後を比較すると、4.5 V の OCV 状態が続くと、スペクトルが低エネルギー側へシフトしていた。充電を終了してから 11h 経過後でも同じエネルギー位置であった。そのため、充放電を繰り返さなくてスペクトルが変化することがわかった。この低エネルギー側へのシフトは、LMO からの Mn 溶出と関係していると考えられる。

今後の課題：

LMO からの Mn 溶出を抑制できると報告されている層状酸化物[2]を加えて、LMO の構造変化

を XAFS 測定により調べる。

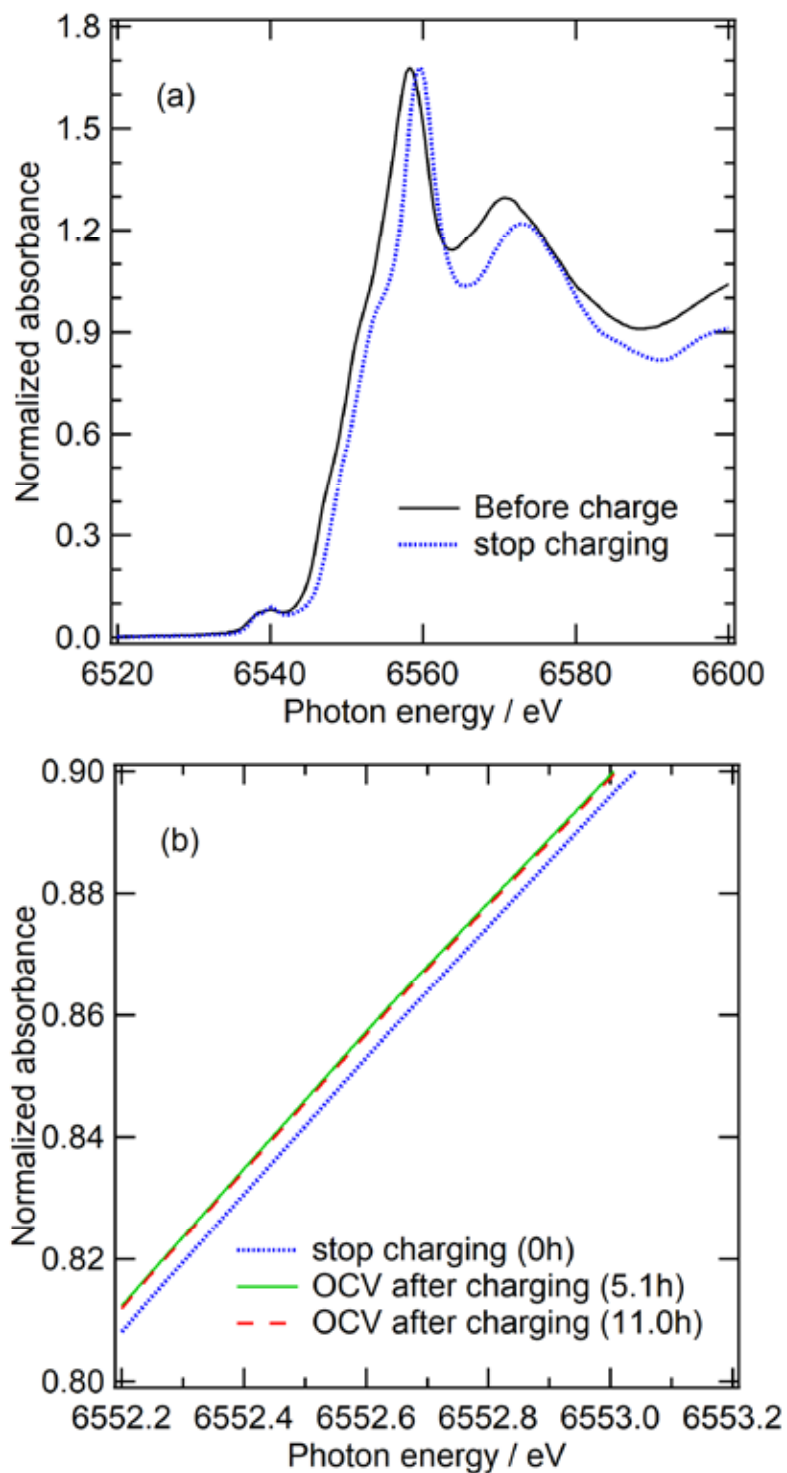


Fig .1 (a) 充電前、充電後の Mn K 端スペクトル、 (b) 開回路状態の吸光度 0.85 付近での Mn K 端スペクトル

参考文献：

- [1] Y. Terada *et al.*, *J. Power Sources*, **97–98**, 420 (2001).
- [2] A. J. Smith *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1696 (2012).