

硬 X 線光電子分光測定によるリチウムイオン電池フルセルの
不可逆反応解析
**HAXPES Study on Irreversible Charge-discharge of Lithium-ion Battery
Full-cell**

折笠 有基, 表 勇毅, 村岡 涼, 片山 真祥
Yuki Orikasa, Yuki Omote, Ryo Muraoka, Misaki Katayaam

立命館大学
Ritsumeikan University

リチウムイオン電池のフルセルにおいては正極に含まれる限られたキャリアイオンが実際の電池性能を制限するため電極の組み合わせによっては劣化の進行に違いが生じる可能性がある。本研究では特異な系として、二相反応を示す正極活物質と負極活物質を組み合わせた際に観測した反応不可逆性について検討した。フルセルを用いた充放電測定では、特有の不可逆反応が観測されたことから、この原因についての解析を硬 X 線光電子分光により行った。

キーワード： リチウムイオン電池、硬 X 線光電子分光、電極材料

背景と研究目的：

研究段階において、電極材料の性能評価の多くがリチウム金属を使用したハーフセルの構成をとるのに対し、実用電池はリチウム金属を含まないフルセルの構成をとる。フルセルは正極に含まれる限られたキャリアイオンが実際の電池性能を制限するため、ハーフセルとフルセルでは劣化の進行に違いが生じる可能性がある[1,2]。電池性能を最大化するためにはフルセルで発生する問題点を把握することが重要である。本研究では極端な系として、ほぼ全ての組成領域で二相反応を示すリン酸鉄リチウムとチタン酸リチウムを用いたフルセルで、初期サイクルに進行する反応不可逆性について検討した。三極式セルを用いた電気化学的測定に加えて、価数変化を観察できる X 線吸収分光法から、フルセルでの各電極の充放電状態を解析し原因箇所が負極であることを特定している。今回、二相反応系活物質の組み合わせによる負極への影響を解析するために、硬 X 線光電子分光法によって被膜成分の解析を試みた。

実験：

LiFePO₄ 正極・Li₄Ti₅O₁₂ 負極共に電極は活物質、アセチレンブラック、Poly Vinylidene DiFluoride (PVDF) を重量比が 8:1:1 になるように混合した。次いで、これらをアルミ箔集電体上に約 20 μm の厚みで塗工した。電解質として 1 M LiPF₆ (EC:EMC=3:7 v/v%) を使用した。フルセルでは、正極に比べて負極の容量が約 10% 過剰になるよう調整した。また、ハーフセルと三電極セルについても検証した。さらに充放電電極を洗浄した後、立命館大学 SR センターのビームライン BL-3 において、Ti と Fe の K 吸収端の XAFS を透過法で測定した。

充放電後の試料についての硬 X 線光電子分光測定を SPring-8 ビームライン BL46XU にて 8 KeV のエネルギーで行った。充放電反応後の試料をあらかじめグローブボックス内で解体、洗浄したのちに、切り出し、サンプルホルダーに設置した。大気非解放状態で、サンプルチャンバーへ搬送して、真空下室温での測定を行った。

結果および考察：

ハーフセルの定電流充放電測定(電流量 0.1 C)において、 LiFePO_4 正極は 155 mA h g^{-1} 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極は 145 mA h g^{-1} 程度の容量で可逆的に充放電反応を進行させた。しかしハーフセルの構成で正常にリチウムの挿入脱離反応を進行する、 LiFePO_4 正極と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極をフルセルの構成に組み上げることで、初期サイクルに大きな不可逆な反応を観測した。いずれのサイクルも放電容量が充電容量に満たず、サイクルを重ねるごとに継続的な容量低下を起こした(Fig. 1)。さらに、三極式フルセルを構成し正極と負極の電位変化をそれぞれ追跡した結果、放電時に反応途中にもかかわらず $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の電位が上昇することにより、フルセルの制御電圧に到達していることが判明した。これは、充電時に負極側生じる副反応により、 LiFePO_4 電極と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の充電状態に違いが生じていると推定される。

LiFePO_4 正極の Fe *K-edge* および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の Ti *K-edge* XAFS スペクトルから、電極の充電状態を直接観測した。正極活物質換算で電気化学的に調整した Li_xFePO_4 ($x = 1.00, 0.3, 0.07$) の充電時と放電時の同じ化学組成状態を正極と負極でそれぞれ比較した。 LiFePO_4 正極では充電時と放電時の同じ組成での価数は一致し、1 サイクル充放電後でも満放電状態に達しておらず、電気化学測定の結果に準じた。対して $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極では充電時と放電時の同じ組成での価数は一致せず、充電後期では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極のピークシフトがほとんど観測されない。これは、リチウムイオンの挿入反応が負極で進行していないことを示す。フルセルの充電後期に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極側で副反応が生じ、電極容量がずれることにより不可逆容量が発生していることが明らかとなった。

不可逆な充放電反応を抑制するには、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の副反応の起源を突き止める必要がある。フルセルおよびハーフセルで充放電した電極表面状態を硬 X 線光電子分光測定により解析することにより、フルセルでの充放電時に電解液分解由来の副反応が負極側で発生して、還元生成物が被膜となるかどうかを検証した。Fig. 2 にフルセルおよび $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ハーフセルで充放電したあとの F 1s スペクトルを示す。686 eV のピークが LiF、688 eV のピークが Poly Vinylidene DiFluoride (PVDF) 由来と帰属できる。ハーフセルでは LiF 由来のピーク強度が大きかったが、フルセルの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はその強度が小さかったことから、フルセルとハーフセルでは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の表面状態が異なることが示唆された。このような結果となった反応機構については現在考察中である。

参考文献：

- [1] E. Bjorklund, D. Brandell, M. Hahlin, K. Edstrom, R. Younesi, *J. Electrochem. Soc.*, **164** A3054-A3059 (2017).
- [2] M. S. Milien, J. Hoffmann, M. Payne and B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **165** A3925-A3931 (2018).

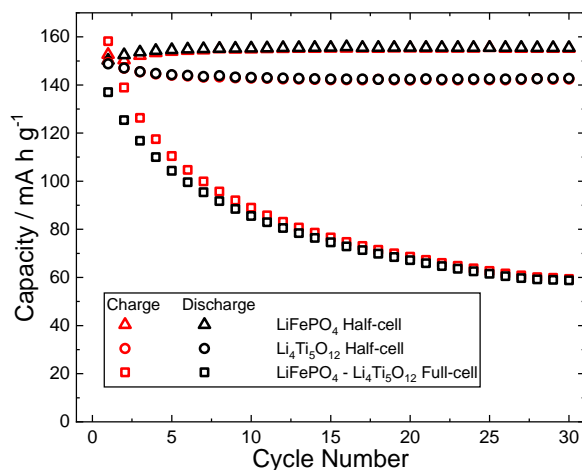


Fig. 1 Charge-discharge capacity of 30 cycles in LiFePO_4 half-cell, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ half-cell and LiFePO_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full-cell.

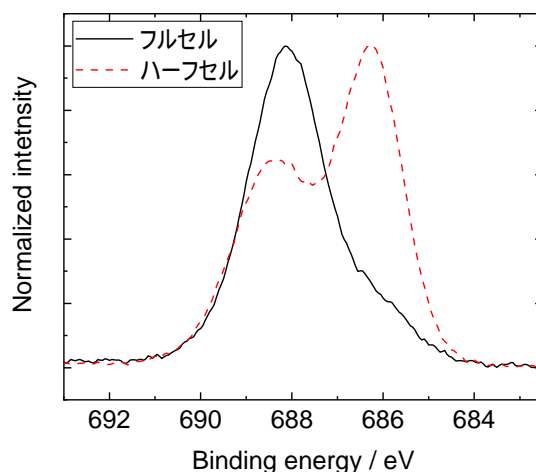


Fig. 2 F 1s HXPES spectra of charge-discharged electrode in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ half-cell and LiFePO_4 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full-cell.