

充放電による NaCoO_2 劣化挙動 Degradation Behavior of NaCoO_2 by Repeats of Charge-discharge Processes

小林 剛^a, 吉田 洋之^a, 宮代 一^a, 小林 陽^a, 山本 融^a,
野口 真一^b, 大野 泰孝^b
Takeshi Kobayashi^a, Hiroyuki Yoshida^a, Hajime Miyashiro^a, Yo Kobayashi^a, Tohru Yamamoto^a,
Shin-ichi Noguchi^b, Yasutaka Ohno^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(CRIEPI),
^bElectric Power Engineering Systems Co., Ltd.

リチウムイオン電池を充放電によって容量低下させ、電池を解体して正極表面を観察すると正極粒子表面に亀裂が入っていることを確認した。次にこの粒子内部の形態を観察するために、正極に対して X 線を透過させ、回転角度ごとの透過率を再構築して、正極粒子の内部形態の観察を試みた。正極粒子を確認したが、解像度が不十分であり正確な結像を構築することができなかった。今後装置自体の構成を検討し再度観察を行う予定である。

キーワード： 軟 X 線吸収分光、蛍光法、電子収量法、ナトリウム電池、正極、 NaCoO_2

背景と研究目的：

MW 級規模で需給量が一致しない場合、その周波数変動の抑制の一つとして蓄電池の導入が社会的に期待されている。MWh 級蓄電池には、電池に使用される元素が豊富で安価な材料が望まれる。そのため、その蓄電池候補の一つとしてナトリウム電池が挙げられる。ナトリウム電池の良好な充放電特性を得るためには、界面での劣化を抑制することが望まれる。しかし、その界面での劣化挙動は詳細にわかっていない。そこで、ナトリウム電池のモデル正極として $\text{NaCoO}_2(\text{NCO})$ を用い、この材料を充放電の繰り返しによって劣化させ、その劣化機構を明らかにすることを目的とした。

実験：

NCO 粉末の合成として Na_2O_2 、 Co_3O_4 を用いて固相法により乾燥した酸素雰囲気、 500°C で 24 時間焼成した。本試料の吸湿性は高いため、焼成後 300°C まで降温し、アルゴン雰囲気グローブボックスに移した。グローブボックス内で粉末化し、粉末 X 線回折測定で同定し単一相が得られていることを確認した。NCO 粉末、導電助材、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)バインダーを用いて、ドライルーム中で電極塗布を行い、減圧雰囲気乾燥した。NCO 正極、セルロースセパレーター、金属ナトリウム負極、 1 mol/L NaPF_6 /ポリプロピレンカーボネート電解液を用い、アルゴン雰囲気グローブボックス中で 2032 型コインセルを作製して封止した。これを充電電圧 4.0 V で固定し、放電電圧を 1.5 、 2.7 、 3.3 V で、充放電を繰り返して劣化させた後、 1.5 V まで放電させてアルゴン雰囲気セルを解体した。参照試料として電解液に浸漬する前の NCO を用いた。これらの試料をアルゴン雰囲気グローブボックス内で試料台に装着し、トランスファーベッセルを用いて空気に触れることなく装置チャンバーに導入し、減圧雰囲気測定を実施した。

軟 X 線吸収端測定では、BL27SU・C ブランチで実施した。8 の字アンジュレータで発生した軟 X 線を、回折格子型分光器によって単色化した後、トロイダル鏡によって試料位置に集光した。

試料に単色化された軟 X 線を照射し、そこから放出される蛍光 X 線収量の励起エネルギー依存性をシリコンドリフト検出器で検出することで、軟 X 線吸収スペクトルを得た(部分蛍光収量法(FY))。また試料表面の電流を用いた電子収量法で同様なスペクトルを得た(全電子収量法(TEY))。

結果および考察：

充放電を 40 回繰り返し行い、初期に比べて充放電の容量維持率を調べたところ、3.3 V、2.7 V、1.5 V の順に容量維持率は低下した。1.5 V まで放電し蛍光法と電子収量法でその構造を調べた。

FY 法および TEY 軟法によって得られた酸素の K 端 X 線吸収分光スペクトルを図 1 および図 2 に示す。図 1 から FY 法で得られたスペクトルでは、各試料ともに 530 eV にシグナルが見られ、充放電の容量維持率が異なるものの、同様な構造を有していた。一方 TEY 法で得られたスペクトルは、各試料で異なった。充放電容量の維持率が高い 3.3 V の試料では、530 eV の構造を維持したが、放電電圧が低下するにつれて約 532 eV にシグナルを確認できた。充放電の容量維持率と TEY 法で得られたシグナルには相間があることがわかった。

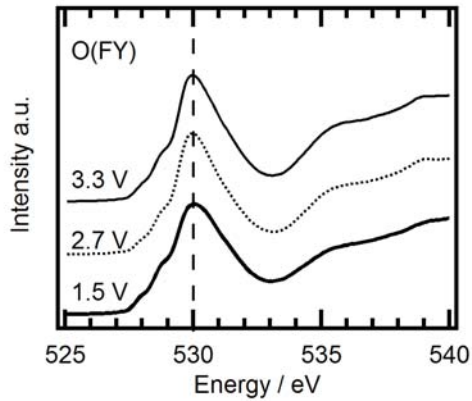


図 1. FY 法で得られたスペクトル

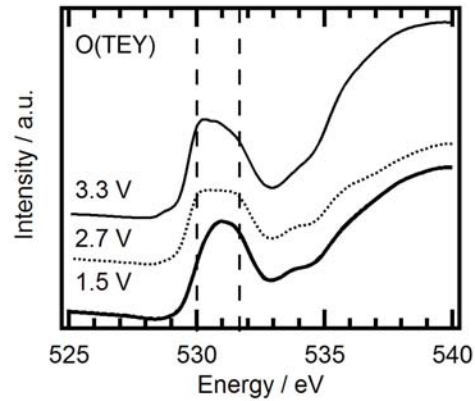


図 2. TEY 法で得られたスペクトル

今後の課題：

充放電の繰り返し回数をさらに伸ばした試料を測定し劣化機構の解明を進める。