

リチウムイオン電池用正極酸化物の X 線吸収微細構造測定 X-ray Absorption Fine Structure Measurement of Positive Electrode Oxide in Lithium-ion Battery

小林 剛^a, 大野 泰孝^a, 野口 真一^a, 山本 融^a
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^a, Shinichi Noguchi^a, Tohru Yamamoto^a

^a電力中央研究所

^aCentral Research Institute of Electric Power Industry

リチウムイオン電池の正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) における Ni の価数変化を、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定から得られた Ni-K 端のスペクトル位置から評価した。NCM523 を用いたセルに対して充放電を繰り返して劣化セルを用意した。未劣化セルと劣化セルで同じ電圧にて XAFS 測定を行い、同じ電圧で未劣化セルと劣化セルのスペクトル位置を比較した。劣化セルのスペクトル位置が、未劣化に比べて低いエネルギー位置であることがわかった。

キーワード： X 線吸収微細構造測定、リチウム電池、劣化解析、価数

背景と研究目的：

リチウムイオン電池 (LIB) の正極活物質の一つである $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) は、充電電圧を上げるほど高エネルギー密度が上昇する一方、少ない充放電の繰り返し回数で容量低下する [1]。NCM523 の劣化挙動は、表面での構造変化により引き起こされることが知られている [2], [3]。劣化 NCM523 活物質表面の分析は行われているが、活物質内部の分析は行われていない。正極容量は、電極活物質内部の価数変化に対応している。そのため、放電過程における NCM523 の Ni 価数の変化を XAFS 測定により調べるとともに、劣化による Ni 価数変化への影響も調べることを目的とした。

実験：

NCM523 電極、金属リチウム、電解液、セパレータを用い、アルミニウムのラミネートセルを作製した。25°C にて満充電状態 4.3 V から 3.0 V まで完全放電するのに 20 時間要する電流 (20 時間率) で放電した結果、165mAh/g の容量を得た。続いて、50°C、3.0-4.3 V、1 時間率にて充放電を繰り返し、NCM523 を劣化させた。この劣化セルを 25°C、20 時間率で容量を評価した。未劣化セルの容量を 100% として、この劣化セルの相対容量は 50% であった。

XAFS 測定を、SPRING-8 のビームライン BL14B2、室温にて透過法、QUICK 法により実施した。モノクロメーター Si (111) を用い、Co と Ni では 15.265~11.570 deg、ステップ-0.00061 deg、デュアル時間 80 ms で行った。未劣化セルおよび劣化セルに対して、4.3 V から 3.6 V までの複数の同じ電圧にて XAFS 測定を行った。

結果および考察：

未劣化および劣化 NCM523 を用いたセルを満充電状態 (4.3 V) から少しずつ放電して開回路電圧で、Ni および Co の K 端近傍のエネルギー範囲で X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を実施した。図 1 に、同じ電圧において未劣化セルと劣化セルで Ni-K 端 XAFS スペクトルを示す。4.3 V および 3.9 V にて、未劣化セルと劣化セルの Ni-K 端スペクトルを比較した結果、未劣化セルに比べて、劣化セルのスペクトル位置は相対的に低いエネルギーであった。この結果は、充放電の繰り返しにより NCM523 活物質内部で低価数化が起きていることを示唆していた。

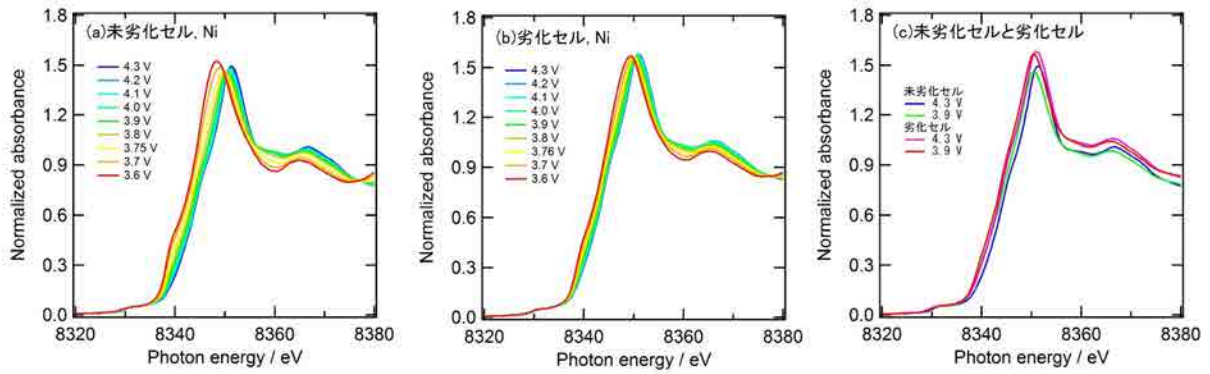


図 1. 複数のセル電圧における (a) 未劣化セルと (b) 劣化セルの Ni-K 端 XAFS スペクトル、および (c) 4.3 V、3.9 V における未劣化セルと劣化セルの Ni-K 端 XAFS スペクトル。

今後の課題：

今回報告したセルとは異なる相対容量の劣化セルにて XAFS 測定を実施する。

参考文献：

- [1] Q.-X. Du *et al.*, *Solid State Ionics*, **279**, 11 (2015).
- [2] H. Kuriyama *et al.*, *J. Power Sources*, **275**, 99 (2015).
- [3] D.-T. Nguyen *et al.*, *J. Power Sources*, **303**, 150 (2016).