

XAFS 測定による高容量リチウム二次電池用正極材料の充放電サイクルに伴う放電電圧降下のメカニズム解析

Analysis of Voltage Depression Mechanism After Charge-discharge Cycling Tests for Li and Mn-rich Cathode Materials by X-Ray Absorption Spectroscopy

門磨 義浩^a, 武井 悠記^b, 中野 雅継^b, 渡辺 久^a, 松友 愛香莉^a
Yoshihiro Kadoma^a, Yuki Takei^b, Masatsugu Nakano^b, Hisashi Watanabe^a, Akari Matsutomo^a

^a岩手大学, ^b(株)サムスン日本研究所
^aIwate University, ^bSamsung R&D Institute Japan AR Center AR-3 Lab

次世代自動車用大型リチウムイオン二次電池の正極材料を用いた電極について転換電子収量法による X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。その結果、転換電子収量法を用いた場合でも、透過法と同様のスペクトルを得ることができ、電極試料の測定および解析が可能であることがわかった。また、転換電子収量法と透過法と併用することにより電極材料のバルクの構造変化と表面近傍の構造変化を検討可能であることが示唆された。

キーワード： リチウム二次電池、リチウムマンガン酸化物、電圧降下、転換電子収量法、XAFS

背景と研究目的：

次世代の自動車用大型リチウムイオン二次電池の正極材料として、一般に固溶体正極と呼ばれる材料 $a\text{LiMnO}_3-(1-a)\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) (以下 OLO と呼ぶ) は、高容量を発現することから、多くの企業、研究機関の研究対象となっている。最近では OLO 材料の固有の問題点として充放電サイクルを繰り返した際に充放電曲線の形状変化および電圧降下(以下 ΔV 現象と呼ぶ)が取りざたされるようになった[1]。具体的には充放電サイクル毎に徐々に低電圧側へ充放電挙動が変化してしまう現象を指す。このような問題を抱えていると電池の状態を正確に把握することが難しく、残存容量を検知できないため実用化に向けての大きな障害となる。これまで、OLO 材料について放射光による解析例は報告されているが初回の充放電挙動と構造変化を関連付けた報告が趨勢であり、長期充放電サイクルに伴う電圧降下と構造変化とを関連付けしてメカニズムを解明する報告例は皆無である。

そこで本研究課題では、 ΔV 現象が OLO 電極のバルク自体の構造変化もしくは表面近傍での構造変化のどちらに起因しているのかを特定することを目的とし、充放電試験前後の OLO 電極に対して、主に電極バルクの情報を得られる透過法と電極表面近傍の情報が得られる転換電子収量法を併用したメカニズム解明の解析手法の確立を目指した。

実験：

測定試料： $a\text{LiMnO}_3-(1-a)\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 粉末を活物質とし、導電助剤および結着剤と混合し、Al 箔上に塗布した電極を用いた。

実験条件：ビームライン BL14B2 において、Mn-K、Co-K、および Ni-K 吸収端について透過法および転換電子収量法を用いて XAFS 測定を行った。

予め上記の正極材料 OLO を用いた電極(集電体に Al 箔を使用)を作製し、コインタイプセルを用いて充放電試験(50 サイクル)を行った。充放電試験を行った電極については、取り出してから、洗浄、乾燥後、アルゴン雰囲気下で封止して移送した。また、転換電子収量法用の試料については、充放電前後の電極を SUS 基板に熔接して用いた。

XAFS 測定については、ビームライン BL14B2 において、各電極試料の Mn-K、Co-K、および Ni-K 吸収端について透過法および転換電子収量法を用いて測定を行った。なお、充放電試験後の電極試料については、大気非暴露環境下でビームライン付属の所定の測定フォルダにセットした。

結果および考察：

本研究課題を遂行するためには、電極試料に対して転換電子収量法を用いて安定した測定手法を確立することが重要である。まず、既に電極試料の測定手法が確立されている透過法と転換電子収量法の測定結果を比較することとした。図1に、充放電試験前の OLO 電極の透過法と電極を SUS 基板に固定して測定した転換電子収量法での Mn-K XANES スペクトルを示す。転換電子収量法を用いた場合でも、透過法と同様のスペクトルを得ることができ、吸収端の位置、形状も同様であった。この結果から、電極を SUS 基板に固定することで、転換電子収量法を用いた場合でも、比較的安定して測定データを得られることがわかった。ただし、スペクトルが乱れることや試料交換に時間がかかるため、更なる改良が必要である。以降は、転換電子収量法に関する測定については、電極を SUS 基板に固定した電極試料を用いたものとする。

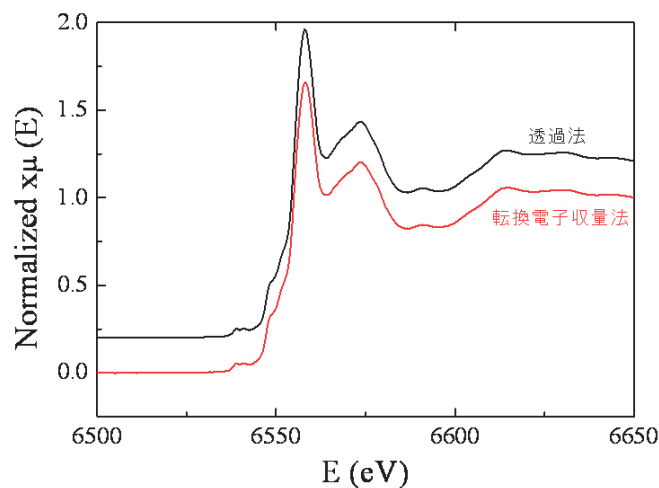


図1. 透過法と転換電子収量法で測定した充放電前の OLO 電極の Mn-K XANES スペクトル

次に、充放電試験前後の OLO 電極を用いて、充放電サイクルに伴う構造変化を検討することとした。充放電後の電極試料についても、SUS 基板に固定することで、転換電子収量法による測定が可能であった。図2に、透過法と転換電子収量法を用いて測定した OLO 電極の充放電試験前および50サイクル後の動径構造関数を示す($k^3\chi(k); n=3$)。それぞれ、(a) Mn 周り、(b) Co 周り、および(c) Ni 周りの局所構造変化を表している。Mn 周りでは、充放電試験前と50サイクル後で第1近接の Mn-O の強度が大きく減少し、第2近接の Mn-M(他の遷移金属)の強度がわずかに減少した。このことから、Mn 周りの局所構造がスピネル型構造の LiMn_2O_4 へと変化していることが示唆された。Co 周りでは、充放電試験前と50サイクル後で第1近接の Co-O が減少したのに対し、第2近接の Co-M の強度はほぼ変化しなかった。Ni 周りでは、充放電試験前と50サイクル後で第1近接の Ni-O の強度が減少し、第2近接の Ni-M の強度が大きく減少した。これらの結果から、長期充放電サイクルにおいて、Co よりも Mn と Ni 周りの局所構造が大きく変化しており、長期充放電サイクルに伴う Mn および Ni を中心とした構造変化もしくは溶出が ΔV 現象の要因として考えられた。また、透過法と転換電子収量法では、基本的に同様の結果が得られたが、転換電子収量法の方が変化の割合が大きい傾向がみられた。このことから、長期充放電サイクルに伴う構造変化は、電極表面近傍の方が大きいことが示唆された。

以上より、転換電子収量法による電極試料の測定および解析が可能であることがわかった。今後、転換電子収量法について、測定条件を最適化することにより、より詳細な解析が可能であると考えられた。また、透過法と併用することにより電極材料のバルクの構造変化と表面近傍の構造変化を検討可能であることが示唆され、新たな解析方法として期待できることがわかった。

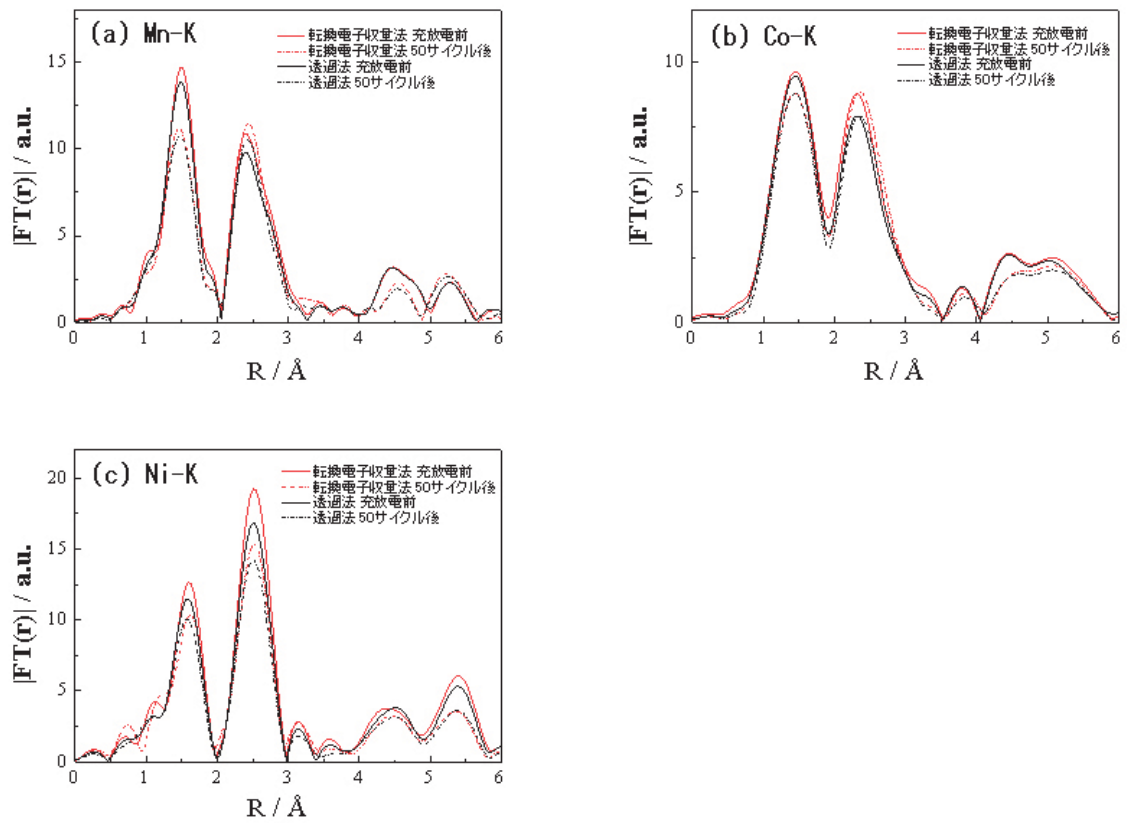


図2. 透過法と転換電子収量法で測定した充放電前後のOLO電極の動径構造関数

今後の課題：

転換電子収量法による測定では、スペクトルに乱れが生じることや試料交換に時間がかかるため、更なる改良が必要である。今後は、測定条件の最適化に加えて、簡便に試料交換や試料固定可能なフォルダの開発についても検討する必要がある。

参考文献：

[1] H. Takase, M. Nakano, T. Endo, *AABC 2012*, LLIBTA Session1 Presentation 3, (2012).