

## 軟 X 線によるリチウムイオン電池用高容量正極材料の劣化分析 Deterioration Analysis of Cathode Materials for High Capacity LIB using Soft X-ray Spectroscopy

弓削 亮太, 戸田 昭夫, 黒島 貞則, 佐藤 英行, 宮崎 孝  
Ryota Yuge, Akio Toda, Sadanori Kuroshima, Hideyuki Sato, Takashi Miyazaki

日本電気株式会社 スマートエネルギー研究所  
Smart Energy Research Laboratories, NEC Corporation

放射光による軟 X 線吸収分光分析を使って、Li 過剰層状正極である  $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.3\text{LiFeO}_2$  のサイクル前後の電極を比較することで劣化原因の検討を行った。軟 X 線吸収分光分析により、サイクル初期では充放電で Mn が +4 から +2/+3 に価数変化し、中心部では遷移金属の価数変化は無かった。しかしながら、50 サイクル後では充電後でも 2 価と 3 価のピークが残り、4 価のピーク強度が弱くなることが分かった。従って、構造変化等の原因から価数変化が起こらなくなったため容量劣化が起こったと考えられる。

キーワード： リチウムイオン電池、Li 過剰層状正極、軟 X 線吸収分光法

### 背景と研究目的：

近年では、リチウムイオン電池を利用した電気自動車、定置型の蓄電システム(家庭用、系統用など)など開発され、グリーンエネルギー、省エネの観点からさらに社会的ニーズが増加すると思われる。しかしながら、現行の材料では電池の容量が十分でなく、利便性、実用性の観点から更なる高容量を持ったリチウムイオン電池の開発が必要不可欠である。さらに高容量化だけでなく低コスト化を実現するためには、Fe もしくは Mn を主な構成要素とする正極材料が望まれ、そのような革新的な材料として主にスピネル構造の  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (5V スピネル)、オリビン構造の  $\text{LiMnPO}_4$ 、層状岩塩構造の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  固溶体の 3 種類が期待されている。

我々のグループでは、高容量なリチウムイオン電池を開発するため、Li 過剰層状正極材料であり、且つ、資源的に安価な Fe 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系材料を使用した電池応用研究を行っている。現在の課題は、主に高容量化メカニズムの解明や耐久性向上である。これらを克服するためには、充放電における正極材料の遷移金属・酸素の電子状態の変化及び構造変化を明らかにする必要がある。これらを捉えるには電極表面と内部(バルク)との情報を区別して解析するのが効果的である。前回の実施課題(2012B1210)により、遷移金属である Mn が表面近傍では価数変化を起こし、バルクではほとんど変化していない、且つ、酸素が充放電に関与していることが明らかになった[1]。今回、Li 過剰層状正極の劣化原因を解明することを目的として、サイクル前後の電極を軟 X 線吸収分光分析により評価した。

### 実験：

正極活物質は  $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.3\text{LiFeO}_2$  の固溶体、負極活物質は黒鉛を使用したラミネートセルを作製した。電解液は、1 M  $\text{LiPF}_6$  (ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) = 4/6) を使用した。得られたセルは充放電を繰り返しながら段階的に電位を上げていく段階的活性化処理(4.2 V - 4.8 V)により充電し[2][3]、サイクル評価を行った。この時、50 サイクル後で容量維持率は 40%程度であった。評価用電極試料は、5、15、50 サイクルの充電状態と放電状態で測定を止めてドライ雰囲気下でラミネートセルを解体し、電極を diethyl carbonate (DEC) で十分に洗浄し乾燥させて作製した。軟 X 線吸収測定は BL27SU ビームラインで行った。Al プレートに電極をカーボンテープで固定し、X 線を照射した。測定は O の K 端と Fe、Mn の  $L_{III}$ 、 $L_{II}$  端で行い、total electron yield (TEY) モードと fluorescence yield (FY) モードでの測定を同時に行った。

### 結果および考察：

Fig. 1 は、1、5、15、50 サイクル後の充電状態(Ch)と放電状態(Dis)における Mn の L 端の軟 X 線吸収スペクトルである(TEY)。初回サイクルの充電では、640.7 eV と 643.2 eV のピークが観察され、 $\text{MnO}_2$  との比較から 4 価であることが分かった。初回の放電において、4 価のピークが減少し、639.9 eV と 641.4 eV のピークが出現した。 $\text{MnO}$  と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  との比較から、これらは 2 価と 3 価のピークであることが分かった。5 サイクル後は初回とほぼ同じ強度であったが、15、50 サイクル後では充電後でも 2 価と 3 価のピークが残り、4 価のピーク強度が弱くなることが分かった。従って、構造変化等の原因から価数変化が起こらなくなったため容量劣化が起こったと考えられる。また、FY モードにおいても同様の傾向であったが、強度が非常に弱くなっていた。一般的に TEY モードのスペクトルは FY モードのものよりも表面敏感であるため、上記の劣化は正極材の表面において主に起こっていることが分かった。

Fe の L 端の軟 X 線吸収スペクトルでは、ピーク位置の変化はなく、表面とバルクで価数の変化は観察されなかった。しかしながら、TEY、FY とともに放電において 717.5 eV 付近にブロードな新たなピークが検出された。これは、充電時には検出されず、充放電で可逆的に変化した。しかしながら、50 サイクル後では確認されなかった。従って、Fe はサイクルにおいて価数は変化せず、電子状態が可逆的に変化するが、劣化することで電子状態変化がなくなることが分かった。また、O1s スペクトルから、特にサイクル前後で大きく変化がなく劣化の原因は主に遷移金属に由来することが分かった。

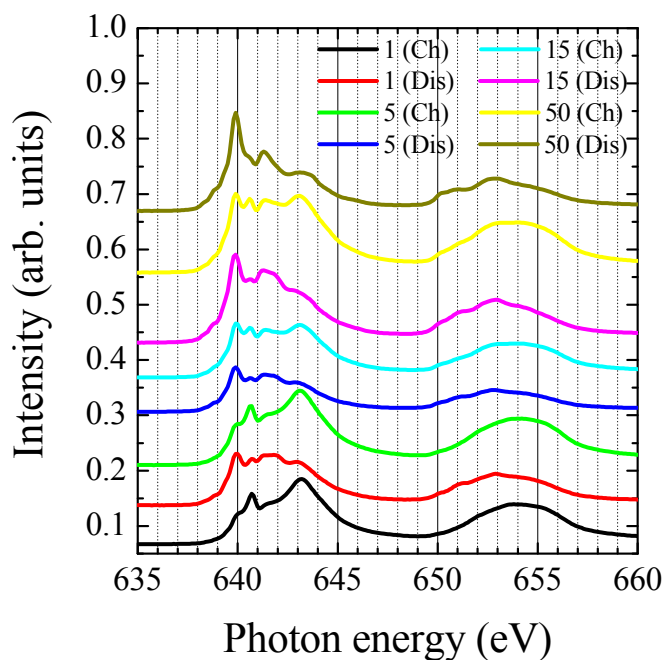


Fig. 1. Mn L 端スペクトル(TEY)

### 今後の課題：

サイクル前後の軟 X 線吸収測定の結果から、劣化の原因は主に遷移金属にあり、価数変化、電子状態変化が可逆的に起こらなくなることが分かった。今後 X 線回折、電子線回折等により、劣化前後における構造変化を評価し劣化原因を特定する必要がある。またサイクル時の電位制御により劣化抑制が可能かどうか検討する。

### 参考文献：

- [1] 弓削亮太、他、2012B 期重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書、2012B1210.
- [2] K. Nakahara, et al., *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1398 (2012).
- [3] 中原謙太郎、他、第 53 回電池討論会、P148.