

LiCoO₂ 電極の X 線吸収微細構造測定 X-ray Absorption Fine Structure Measurement of LiCoO₂ Electrode

小林 剛^a, 大野 泰孝^b, 野口 真一^b
Takeshi Kobayashi^a, Yasutaka Ohno^b, Shin-ichi Noguchi^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, ^bElectric Power Engineering Systems Co. Ltd.

LiCoO₂ は、リチウムイオン電池 (LIB) の発売当初から利用されている正極活物質である。近年では、Co の一部を Ni や Mn で置き換えた正極活物質が利用されているが、一部の LIB では未だに LiCoO₂ が利用されている。そのため LIB の劣化機構の解明を目指し、LiCoO₂ の劣化挙動を評価するため、まず未劣化の LiCoO₂ の X 線吸収微細構造スペクトルを得ることを目的とした。満充電状態から段階的に放電し、放電が進むにつれて Co-K 端スペクトルが低いエネルギー側へシフトした。

キーワード： リチウムイオン電池、二次電池、LiCoO₂、X 線吸収微細構造測定

背景と研究目的：

リチウムイオン電池 (LIB) はモバイル機器から自動車まで幅広く利用されている二次電池である。LIB の代表的な正極活物質の一つである LiCoO₂ (LCO) は、電池の充放電により Li を放出・吸収する活物質である。Li の挿入・脱離に対応して、LCO の Co の価数が増減する。LIB の劣化解析を行うのに、LCO における Co の価数を調べるのが求められる。価数評価には X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定が有効な分析手法である。そこで本課題では劣化解析に先立って、未劣化の LCO の Co-K 端 XAFS 測定を実施することを目的とした。

実験：

SPring-8 のビームライン BL14B2 において、室温、透過法、QUICK 法により XAFS 測定を実施した。モノクロメーター Si(111) を用い、Co の K 端エネルギー前後である 7500 eV~9800 eV のエネルギー範囲で XAFS 測定を行った。

LCO 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。4.40 V まで満充電した後に、XAFS 測定を実施する目的電圧まで 1.07 mA で放電した。目的電圧は、満充電状態の 4.40 V に加えて、4.30 V、4.20 V、4.10 V、4.00 V、3.74 V とした。目的電圧に達し、定電圧にて電流が 0.01 mA になるまで電流を絞り込んだ後に、開回路電圧にて XAFS 測定を実施した。XAFS 測定した各電圧は 4.39 V、4.30 V、4.20 V、4.10 V、4.00 V、3.74 V であった。

結果および考察：

各目的電圧にて、Co-K 端の XAFS スペクトルを得た。放電を進めるごとに XAFS スペクトルは低エネルギー側へシフトした。これまで報告されている挙動と同様であった[1]。4.0 V から 3.74 V へ放電する過程では、構造相転移が起きるため、XAFS スペクトルが大きく変化した。

今後の課題：

60°C 以下の高温にて、充放電の繰り返し試験により劣化電池を作製する。その後電池を解体して取り出した正極に対して、本課題と同様な XAFS 測定を実施する。

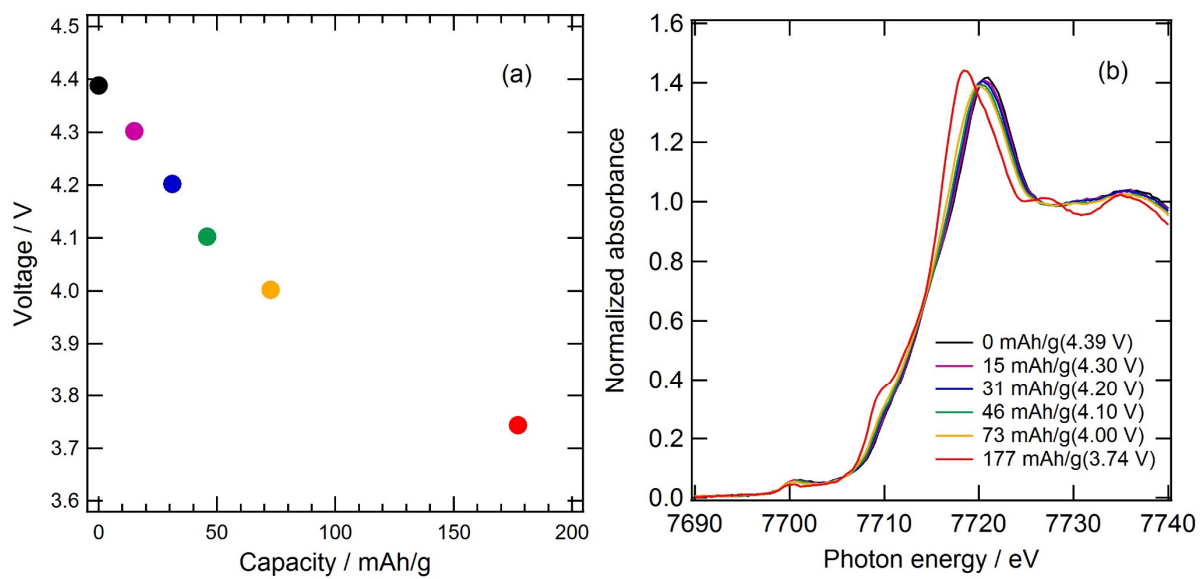


Fig. 1 (a)セルの放電容量に対する電圧、(b)各放電電圧での Co-K 端 XAFS スペクトル

参考文献：

- [1] C.J. Patridge, *et al.*, *J. Solid. State Chem.*, **203**, 134-144 (2013).