

(様式第4号)

XAFS による劣化した電池正極材料の化学状態評価 Chemical state analysis of deteriorated cathode material for batteries by XAFS

野島昭信 北村洋貴
Akinobu Nojima and Hiroki Kitamura

TDK 株式会社
TDK Corporation

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

リチウムイオン二次電池正極材料である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と V_2O_5 を混合したリチウムイオン電池において、未充放電状態と充放電のサイクルにより容量劣化が認められたサンプルのバナジウム K 吸収端の比較を行った。劣化状態の放電時におけるバナジウムの価数は初期状態の価数と同じであることがわかり、酸化バナジウムの Li 収量能力が失われ酸化バナジウムも劣化することがわかった。

We investigated the vanadium K edge XANES spectra of cathode material for Li ion battery, which is mixture of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and V_2O_5 , to compare at the initial state and the depleted state. We could found vanadium oxide was deteriorated and lost its Li stored function from the experiment result that each of valence at the discharged state was same value.

2. 背景と研究目的：

Li イオン電池の正極材料のひとつで 3 元系正極と呼ばれている $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (以下 NMC) は、高い充放電容量を有するが初回充放電効率及びサイクル特性に課題があるが、NMC に V_2O_5 を適量混ぜて正極とすると初回充放電効率が向上することがわかった。初回充放電効率向上のメカニズムを解明するため Photon Factory の産業利用トライアルユース (課題番号 2010I008) において充放電 in-situ XAFS 測定を行っており、正極中の酸化バナジウムに充放電機能があることを確認している。

今回 SAGA-LS でのトライアルユースの目的は Mn, Co, Ni の K 吸収端について最近利用が可能となった Quick Scan 法で測定し Photon Factory で測定したデータと比べ遜色が無いことを確認すること、充放電サイクルにより容量が劣化した正極の酸化バナジウムがどのような状態で存在しているかを調べるためバナジウムの K 吸収端を Step Scan 法で測定することである。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

NMC と V_2O_5 を混合、焼成しバインダーと混ぜ Al 箔に塗布した正極と Li 金属を負極に用いて、 LiPF_6 を含む EC、DMC 系 (エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート) 電解液で浸したアルミラミネートセルを作製した。評価に用いた試料は未充放電セルと約 100 サイクルし容量劣化が確認できたセルの放電状態をそれぞれ分解し、集電体から正極活物質を削ぎ落とし適量の BN と混合して錠剤成型器により 1.3mm ϕ のタブレットを作製した。

XAFS 測定は BL11 にて透過法で行い V は Step Scan、Mn, Co, Ni は Quick Scan で測定した。

4. 実験結果と考察

Mn, Co, Ni の Quick Scan 法による測定は特にトラブルも無く測定することができた。SAGA-LS と Photon Factory で測定した MnO_2 の XANES スペクトル、EXAFS 振動のフーリエ変換を見る限り大きなずれはなく問題なく測定できたと考えられる。(Fig.1)

今回の測定で得られた未充電サンプル、容量劣化サンプル、 V_2O_5 標準試料の V K Edge XANES スペクトルを Fig.2 に示す。これまでの我々の研究結果から放電状態における酸化バナジウム中には Li が存在し、バナジウムの価数は下がることがわかっている。しかし今回の結果は劣化した試料と未充電試料は同じ 5 価であることを示しており、酸化バナジウム中に Li が存在しないことを示唆している。つまり容量劣化は母材の NMC だけでなく酸化バナジウムでも起こり、劣化により Li の脱離挿入による充放電機能を失ったことが確認できた。

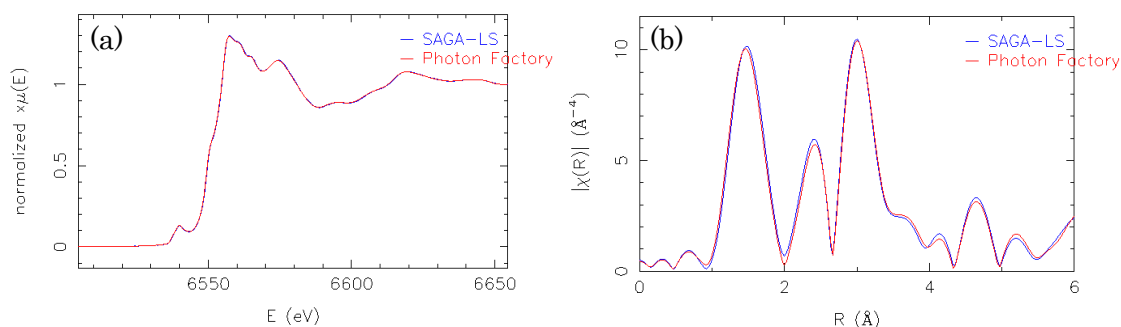


Fig.1 Mn K Edge XANES Spectra (a) and the k^3 -weighted Fourier transforms (b) for MnO_2

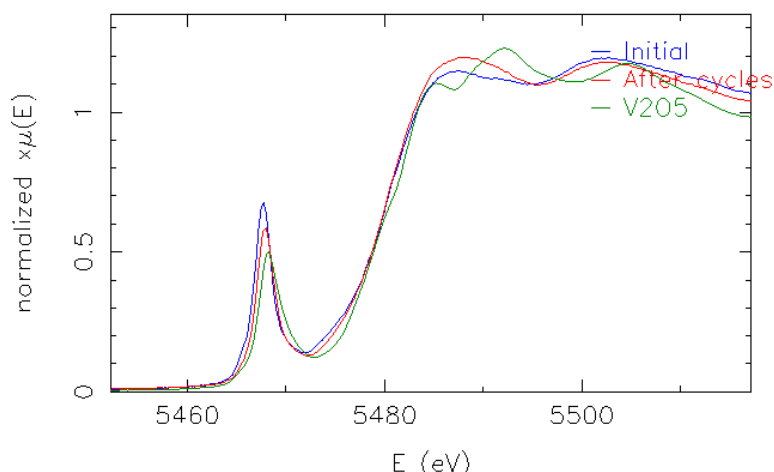


Fig.2 V K edge XANES spectra for $\text{NMC}+\text{V}_2\text{O}_5$ and V_2O_5 standard.

5. 今後の課題：

現在バナジウムの EXAFS 解析を行っており、酸化バナジウムの微細構造と Li の収容機能のメカニズムについて調べている。

6. 論文発表状況・特許状況

該当なし

7. 参考文献

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

- XAFS
- Li イオン電池
- 正極活物質

