

# リチウムイオン電池正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の劣化解析

○坂本廉

プライムアース EV エナジー株式会社

sakamoto.ren@peve.co.jp

キーワード：リチウムイオン電池、NCM、容量劣化、軟 X 線 XAFS

## 1. 背景と研究目的

地球温暖化が重要な課題になってきた昨今、二次電池への期待はますます高まりつつある。長寿命な電池のために、劣化解析の研究が数多くされており、多様な劣化状態が報告されている。代表的なものは、電極表面の構造変化<sup>1</sup>や、副生成物の堆積<sup>2</sup>などが挙げられる。

本研究では、一般的な正極材料  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  (以下 NCM と呼ぶ) を用いた系を対象にして、サイクル劣化品、保存劣化品を作製し、劣化に伴う化学状態変化、結晶構造変化を軟 X 線吸収分光(XAFS)、X 線粉末回折(XRD)によって調べた結果について報告する。

## 2. 実験内容

正極に NCM、負極に黒鉛を用いたリチウムイオン電池を試験用とした。サイクル劣化品は、85°C、レート 2C/2C、電圧 3.0-4.1V/セルで 250、500 および 1000 サイクル充放電を行ったものである。保存劣化品は、3.7、4.0 および 4.1V/セルに充電後 70°C、150 日間保存したものである。

C、O K 端 XAFS スペクトルの測定は、AichiSR BL1N2 にて行った。試料は、グローブボックス内で正極を切り出したものを、大気非暴露のまま測定チェンバーに導入した。測定には全電子収量(TEY)法を用い、部分蛍光収量(PFY)法も併用した。

## 3. 結果および考察

Figure1(a)、(b)にサイクル劣化品、保存劣化品の TEY 法、PFY 法によって得られた放電時の OK 端 XAFS プリエッジ領域のスペクトルを示した。ピーク A に関しては、立方晶スピネル構造内の Ni-O 軌道への遷移に帰属され<sup>3</sup>、ピーク A の増加分は表面に生成した立方晶スピネル構造に由来する。サイクル劣化に関しては初期品からあまり変化がないのに対して、保存劣化ではスピネル相の生成が見られ、保存開始時の電位によって増加する傾向を示している。

Figure 2 にはサイクル劣化品と保存劣化品の放電時の C K 端 XAS の TEY スペクトルを示した。ピーク B はカルボン酸化合物と帰属でき<sup>4</sup>、劣化によって次第に増大していく傾向が確認され、保存劣化ではより顕著であった。

以上より劣化要因として、保存劣化においてはスピネル相の生成やカルボン酸化合物の堆積がイオン伝導阻害の要因になっていると考えられる。発表では、サイクル劣化品の劣化要因についても言及し、保存劣化とサイクル劣化の違いについても考察する。

[1] F. Lin, *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, (2014) 3529.

[2] T. Liu, *et al.*, *J. Power Sources*, **269**, (2014) 920.

[3] M. Shikano, *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, (2011) 6881.

[4] O. Dhez, *et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **128**, (2003) 85.

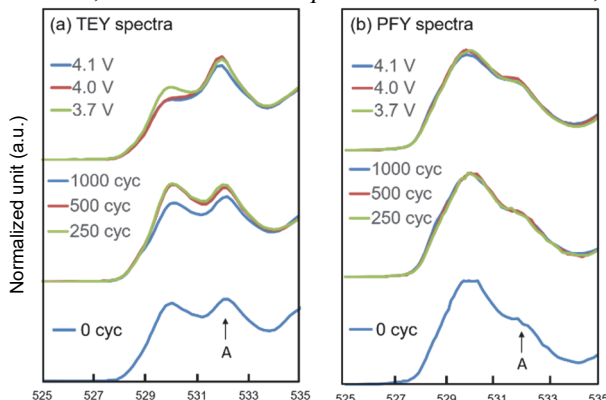


Fig.1 劣化品の OK 端 XAFS スペクトル

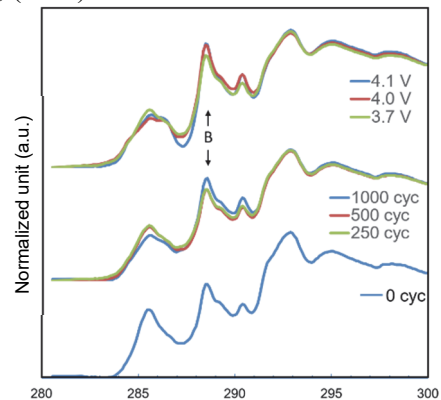


Fig.2 劣化品の C K 端 XAFS スペクトル