



リチウムイオン電池用正極の分析

藤本 貴洋、北田 耕嗣
三菱自動車工業株式会社

1. 背景と研究目的

CO₂ 排出量の低減のため、リチウムイオン電池を搭載した電気自動車やプラグインハイブリッド車の開発が世界的に行われている。しかしながら、更なる航続距離の向上や長寿命化のために、リチウムイオン電池は高エネルギー密度化や、劣化抑制などが求められている。そこで今回は、電池の劣化抑制に着目し、軟 XAS (X 線吸収分光) 測定により、劣化前後での電極表面の状態変化が観察可能か調べた。

2. 実験内容

民生用 18650 電池の初期品と、サイクル試験品 (25 °C、レート 1C、電圧 2.5~4.2 V、容量劣化 60 % (対初期)) とを、2.5 V まで放電させた。これらの電池をグローブボックス (不活性雰囲気) で解体し、ジメチルカーボネートで洗浄した正極 (Li_{1.0}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂) を試料として用いた。これらをトランスファーベッセルに充填し、真空引き後に試料室へ導入した。XAS 測定は全電子収量法により、O の K 吸収端、Mn、Co、Ni の L 吸収端を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Mn の L 吸収端スペクトルを示す。サイクル試験品は、初期品よりも 641 eV 付近のピークが強く観察された。この付近にピークを持つものは、MnO、MnO₂ などが考えられる。次に、Fig. 2 に Co の L 吸収端スペクトルを示す。初期品では現れなかった 779 eV 付近のショルダーピークが、サイクル試験品においては観察された。この付近にピークを持つものとして、CoO などが考えられる。また、サイクル試験品は、Ni の L 吸収端スペクトルや O の K 吸収端スペクトルにおいても初期品と異なるピークが観察され、NiO などの存在が示唆された。

電池劣化により、電極の表面が CoO や MnO 等の岩塩構造に変化することが知られており、本測定結果も同様の結果が得られた。

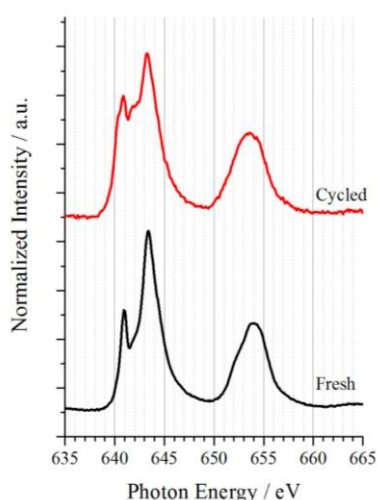


Fig. 1 The Mn L-edge spectra in TEY mode for the cathodes.

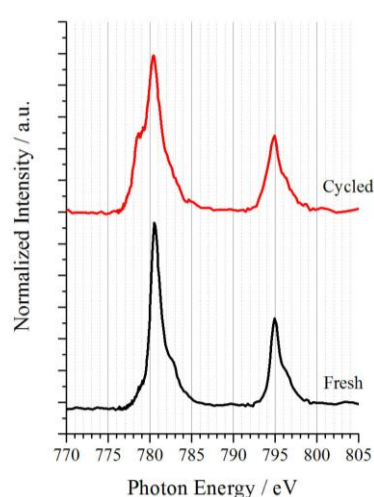


Fig. 2 The Co L-edge spectra in TEY mode for the cathodes.