

硬 X 線光電子分光による酸化物表面コートした Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 正極の表面状態解析

Surface Analysis of Oxide Coated Fe- and Ni-Containing Li_2MnO_3 Cathode using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

弓削 亮太, 黒島 貞則, 柴 美香, 河野 直樹
Ryota Yuge, Sadanori Kuroshima, Mika Shiba, Naoki Kawano

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

Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 は、高容量・低コストの正極材である。本研究では、サイクル過程での正極材への酸化物表面コーティングの効果を調べるために、リチウムイオン電池の活性化処理後と 50 サイクル後の電極を、大気非暴露環境で硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行った。その結果、サイクルが進むと正極表面上に被膜が形成されるが、正極材に Sm_2O_3 をコーティングした場合、被膜形成が抑制されることが分かった。この際、被膜は電解液が分解した影響で生成したものであることが分かった。

キーワード： リチウムイオン電池、Li 過剰層状正極、硬 X 線光電子分光

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)が開発され、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している。しかしながら、現在のリチウムイオン電池では、エネルギー密度が小さいため、電気自動車用途の場合、十分な航続距離が得られないという課題がある。利便性、実用性の向上のために更なる高容量リチウムイオン電池の開発が必要である。

我々は電気自動車用の高容量リチウムイオン電池を開発するため、Fe、Ni 固溶 Li_2MnO_3 系材料を使用した電池応用研究を行い、すでに 8 Ah 級の大型セルでおよそ 270 Wh/kg を実現している[1]。前回の実施課題(2014B1623)において、軟 X 線吸収分光分析により $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ 電極のサイクル中での電荷補償メカニズムを検討した[2]。その結果、遷移金属と酸素の酸化還元反応により充放電時の電荷補償が行われ、高容量化していることが明らかになった。この際、サイクルが進むにつれて、表面上に Li_2O_2 が析出し不可逆化していることも分かった。現在の主な課題は、特に充放電サイクル特性の向上とサイクル時のガス発生抑制である。これらの課題において、我々は正極活物質表面を酸化物コーティングすることで、充放電サイクル特性が向上しガス発生量が減少するという結果を得ている。しかしながら、この特性改善のメカニズムは未だ明らかになっていない状況である。上記を明らかにするために、電池電極表面の結合状態や生成物を調べる必要があり、非破壊で汎用の XPS に比べ分析深さが数倍大きい HAXPES での分析が有効であると考えている。また、正確なデータを得るため、セルの開封、装置への搬送を不活性雰囲気下で行う必要がある。今回、充放電サイクル前後のセルの正極を HAXPES で評価することで、正極表面上での被膜の情報、被膜と正極界面の情報、及び、正極活物質の電子状態に関する情報を得ることを目的としている。

実験：

正極活物質は、 $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$ ($0.2\text{LiFeO}_2 \cdot 0.2\text{LiNiO}_2 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$) の固溶体(表面に酸化物(Sm_2O_3)コーティング有、無)、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 LiPF_6 ((ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC)=3/7)を使用した。得られたセルを活性化処理(activation)後[3]、充放電を 50 サイクル行った。1.5-4.5 V の電圧範囲で充放電を行ったところ、活性化処理後の放電容量が Sm_2O_3 コーティング、未コーティングで、それぞれ 250、255 mAh/g を示した。50 サイクルまでの容量維持率は、それぞれ 89、85%であった。この時、1、50 サイクル

ルの放電状態で測定を止めて評価用の電極試料を作製した。セルの開封から HAXPES 装置への搬送まで、すべて不活性雰囲気下で行った。HAXPES 測定は BL46XU ビームラインを使用した。測定は、励起 X 線のエネルギーを 7.94 keV とし、光電子の取り出し角(TOA)は 80°で固定して行った(検出器: VG-Scienta R4000、バスエネルギー: 200 eV、スリット形状: curved 0.5 mm)。得られたデータのエネルギー軸は、C-C 結合の結合エネルギーを 284.5 eV として較正した。

結果および考察:

Fig.1 は、活性化処理後(activation)、50 サイクル後の放電状態の C 1s, O 1s, Fe 1s, Mn 1s の HAXPES スペクトルである。サイクル後の C 1s のスペクトルは酸化物コーティングの有無にかかわらずブロードになり、C-H、CH₂、C-O に相当するピークが検出されている。従って、サイクルにより表面に Solid Electrolyte Interphase (SEI)が形成する。バインダーの polyvinylidene fluoride (PVDF)由来の CF または Li₂CO₃ が、活性化処理後僅かに観察される。また、サイクルにより CF または Li₂CO₃ のピークの増加がないことから、サイクル中に SEI として成長せず、容量劣化に関係がないと考えられる。O 1s からサイクル後は、電解質 LiPF₆ の分解生成物である Li_xPF_yO_z 由来するピーク、電解液の溶媒(EC、DEC)の分解生成物(ROCO₂Li、MeOCO₂Li、EtOCO₂Li 等)、及び、Li₂O₂ のピークが確認された[4]。サイクル後の Li_xPF_yO_z と電解液の溶媒の分解生成物の増加から、表面の SEI が増加していることが分かった。また、サイクル前後の比較から、コーティングした場合は SEI の堆積量が減少した。このことから、Li の挿入・脱離の反応を起こしている正極材表面を Sm₂O₃ でコーティングすることで、表面と電解液の反応を抑制すると思われる。Fe 1s から、酸化物コーティングなしの場合、サイクル後のピークが高エネルギー側にシフトし、且つ、ブロードになることが分かった。これは放電状態で Fe³⁺の割合が増加していることを意味し、不可逆化が進行していると思われる。Mn 1s は、ほとんど変化せず明確な不可逆化が観察されなかった。従って、Sm₂O₃ をコーティングすることで遷移金属では、特に Fe の劣化が抑制されることが分かった。

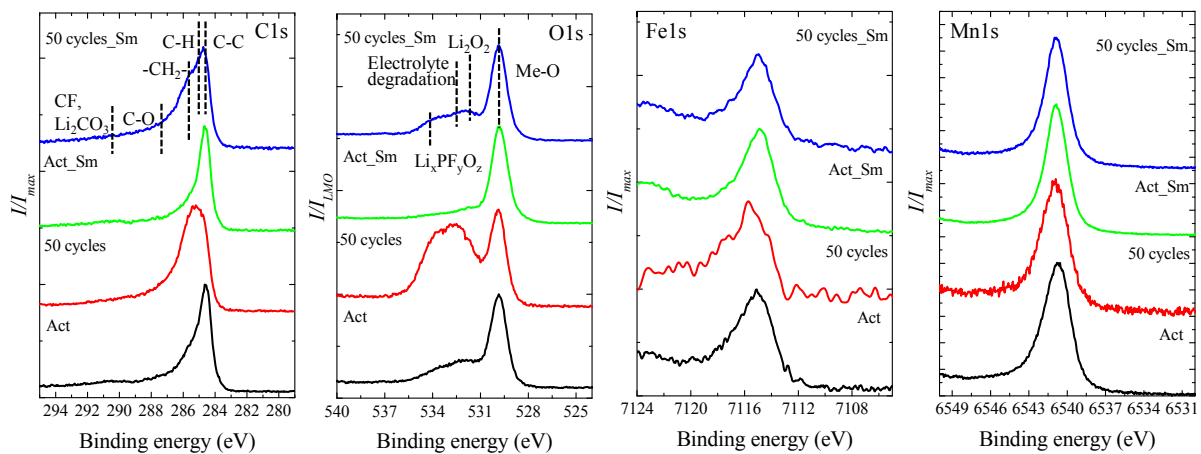


Fig.1. C 1s, O 1s, Fe 1s, Mn 1s の HAXPES スペクトル

今後の課題:

励起光源に Al K α や Mg K α を用いた汎用の XPS 装置による表面情報を合わせた SEI の深さ方向の組成変化と軟 X 線による表面とバルクの分析により、サイクル時の劣化メカニズムを解明する。

参考文献:

- [1] 中原謙太郎 他、第 53 回電池討論会, pp. 148.
- [2] 弓削亮太 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), 2014B1623.
- [3] K. Nakahara et al., *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1398, 2012.
- [4] R. Younesi et al., *Chem. Mater.* **25**, 77, 2013.