

XAFS による LIB 負極上に析出した微量金属の化学状態評価

XAFS analyses of small amount of precipitated metallic elements on the LIB negative-electrode

八尋惇平¹, 藤田学¹, 辻淳一¹, 国須正洋¹, 岩田祐司¹,
仁谷浩明², 丹羽尉博², 阿部仁², 木村正雄²

¹東レリサーチセンター, 〒520-8567 大津市園山 3-3-7

²高エネルギー加速研究機構, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Jumpei Yahiro¹, Manabu Fujita¹, Junichi Tsuji¹, Masahiro Kunisu¹, Yuji Iwata¹,

Hiroaki Nitani², Yasuhiro Niwa², Hitoshi Abe² and Masao Kimura²

¹Toray Research Center, Inc., 3-3-7 Sonoyama, Otsu, 520-8567, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

リチウムイオン二次電池では、充放電過程で正極に含まれる金属元素が電解液中へ溶解し、負極表面に析出するという現象が起こる。この現象について、マンガンが負極表面に析出することにより、負極の可逆容量が低下したといった報告^[1]などから、負極における金属元素の析出は電池の性能に影響を与えると考えられている。我々はこの現象の理解のため、XAFS を用いて充放電後に負極上に析出した金属元素の化学状態評価を試みた。

2 実験

正極、負極、電解液、セパレータにはそれぞれ $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 、グラファイト、EC / DEC + LiPF_6 (1 mol / l)、ポリプロピレンを用いて試験セルを作成し、0.1 C で 1 回の充電(4.2 V)および放電(3.0 V)を実施した。その後、Ar 雰囲気下で負極をセルから摘出、溶媒洗浄し、測定試料とした。

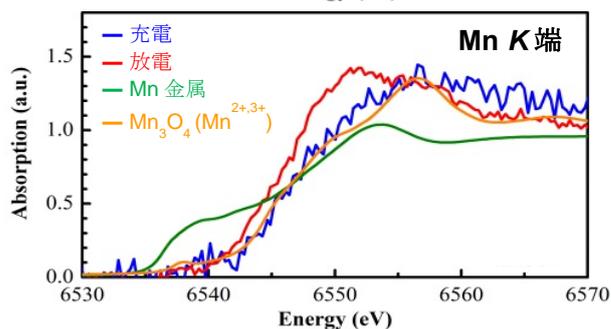
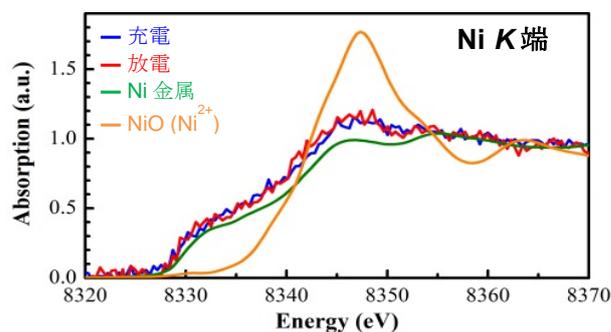
Co K 端、Ni K 端、Mn K 端の蛍光 XAFS 測定は、Photon Factory BL-12C にて実施した。試料には大気中の水分と反応する物質が含まれているため、測定は大気非暴露で実施した。

3 結果および考察

充電・放電後の負極の Ni K 端および Mn K 端 XANES スペクトルを図に示す。なお、事前に実施した元素分析結果では、負極に含まれる Mn, Co, Ni 濃度はともに 50ppm 未満であった。

負極に含まれる Ni については、充電・放電後ともに金属が主成分であった。一方、Mn は酸化成分が主成分であった。Ni については負極の還元力により金属状態として存在すると推定される。Mn については、充放電過程で電解液などの周囲に含まれるものと反応した可能性が考えられる。

Co では充電後には金属が主成分、放電後には金属に加えて酸化成分が認められた。以上のように Ni, Co, Mn とも異なる傾向が認められた。



図：充電・放電後の負極の Ni K 端および Mn K 端 XANES スペクトル

4 まとめ

1 回の充放電により負極上に微量 (50ppm 未満) 析出した Mn, Co, Ni の化学状態が XAFS より評価可能であることが分った。また、金属元素の化学状態は充電・放電で、元素によって挙動が異なることが明らかになった。元素による化学状態の挙動の差は「イオン化傾向」や「形成される化学種の安定性」などに起因していると考えられる。

参考文献

[1] Shinichi Komaba, et. al., *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1229.

* jumpei_yahiro@trc.toray.co.jp