

リチウムイオン電池用高エネルギー密度正極材料の 表面状態の解析

工学研究科 応用化学専攻

助教 いなもとじゅんいち ○稲本純一、M2 けい バスコロ慧ジョシュア、教授 まつおよしあき 松尾吉晃

キーワード

次世代リチウムイオン電池, 正極材料, 精密解析

研究概要

図 1 に示すリチウム過剰系正極材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ はリチウムイオン電池用正極材料として高容量を示すことから実用化が期待されている。この材料は初回充電時に 4.5 V 付近から酸化物イオンの酸化反応が進行し、構造変化や表面からの一重項酸素の放出が起こることが知られており、さらにこの酸素は電解液を酸化分解することが報告されている。すなわちリチウム過剰系材料では電解液は高電位での酸化だけでなく、高活性な一重項酸素とも反応し、その分解生成物は表面被膜を形成する可能性がある。表面被膜はリチウムイオン脱離挿入の界面抵抗の増大や電解液との界面副反応の抑制など以後の電気化学特性に大きな影響を与えることからその解析は重要である。我々はこれまでに反応電位が比較的近く酸素レドックスの起こらないことが報告されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜電極を用いて表面状態を解析したが、その結果高電位でも被膜形成による不働態化が起こらないことを明らかにした。本研究では酸素レドックスが関与するリチウム過剰系材料のモデル電極として $0.5\text{LiCoO}_2 \cdot 0.5\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 薄膜電極を用い、その充放電に伴う表面被膜変化を調べた。

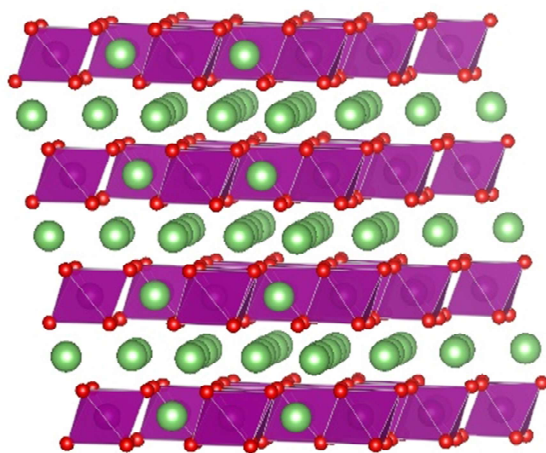


図 1 Li_2MnO_3 の構造

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 薄膜電極を用いて表面状態を解析したが、その結果高電位でも被膜形成による不働態化が起こらないことを明らかにした。本研究では酸素レドックスが関与するリチウム過剰系材料のモデル電極として $0.5\text{LiCoO}_2 \cdot 0.5\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 薄膜電極を用い、その充放電に伴う表面被膜変化を調べた。

充放電測定の結果、初回サイクル時に酸素レドックスに伴う層状岩塩型からスピネル型への構造変化が示唆された。この挙動は粉末試料と同様であることから、作製した薄膜電極がモデル電極として適していると分かった。また、充放電前後の薄膜電極表面の電子伝導性変化を調べたところ、初回充放電後に完全に不働態化していることが示唆された。また X 線光電子分光測定結果より、初回充放電後に電極表面で C-C に帰属されるピークが検出されたため、溶媒の分解生成物が表面に生成したことが示唆された。以上より、初回サイクル後に電解液の分解物が電極表面に被膜を形成することで電極が完全に不働態化したことが明らかとなった。

アピールポイント

本研究では次世代リチウムイオン電池用の高容量正極材料の表面で起こる特異的な現象を、実電池を単純化したモデル電極を用いることで詳細に解析した。この手法は通常の電極に利用される様々な添加物の影響を排除し、電極反応を起こす活物質のみの情報を得ることができるものであり、他の多種の活物質材料にも適用可能である。