

# Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 固溶体正極の初回充放電時のガス発生挙動 その2

(LIBTEC) ○ 齊藤 聡平, 鰐淵 瑞絵, 山崎 昌保, 上田 浩視, 西村 大, 江田 信夫, 太田 璋

## Gas generation behavior in initial charge of Li-rich layered positive electrode material Part2

Sohei Saito, Mizue Wanibuchi, Masayasu Yamazaki, Hiroshi Ueda, Dai Nishimura, Nobuo Eda, Akira Ota

Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

Gas generation in the initial charge of Li-rich layered material (Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiMO<sub>2</sub>(M=Ni, Co, Mn)) was reported so far. In this study, the evolved gas was analysed in Operando by the gas chromatography directly connected to the Li-ion cell (On-line electrochemical GC). The O<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> gases generated over 4.7V vs Li<sup>+</sup>/Li in the initial charge. On the other hand, in charge-discharge cycled cells with raise of charging voltage in 0.1V steps from 4.5V to 4.7V, no gases were detected.

### 1. 緒言

リチウム過剰正極材料である Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiMO<sub>2</sub>(M=Ni, Co, Mn)は次世代高容量リチウムイオン電池の正極材料として注目を集めている。これまで初回充電時に 4.55V vs Li<sup>+</sup>/Li 以上で電圧を保持した場合や高電圧でサイクルさせることにより活物質由来の酸素ガスが発生し結晶構造が変化することがわかっている<sup>1,2)</sup>。しかし、ガス分析に必要なガス量を得るために電圧保持時間を数時間単位でとらなければならない、実際のガス発生挙動とは異なる可能性があった。今回、初回充放電時のガス発生挙動をリアルタイムに測定する目的で、充放電中のセルと GC を直接接続し、On-line GC による発生ガス分析を行った。

### 2. 実験方法

活物質に Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.56</sub>Ni<sub>0.16</sub>Co<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub>、導電助剤、PVDF を使用し、正極を作製した。負極に Li 金属、セパレータに PP 微多孔膜を使用した。(株)イーシーフロンティア製の GC 測定用連結部を有する電気化学セルに正極、セパレータ、負極を組み、He でバブリングした電解液 (1M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC=1:3v/v) を注液し、セル A を作製した。比較として正極活物質に Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> を用いたセル B を作製した。Operando 測定には、全自動ガスサンプリングシステムを備えた(株)島津製作所製システム GC に測定セルを接続し、充放電を行いながら約 5 分間隔にて GC 測定を行った。充放電装置には(株)計測器センター製モバイル充放電装置を用いた。充放電は 0.05C 及び 0.1C にて 4.8V-2.0V の条件にて 2 サイクル行った。また、0.2C にて 4.5V から 4.7V までサイクルさせながら 0.1V ずつ電圧を上げる Step 充放電後に 0.1C にて 4.8V-2.0V の条件にて充放電を行い、Step 充放電の有無によるガス発生挙動の変化を測定した。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に Step 充放電なしのセル A の GC データと充放電曲線を示す。0.1C にて 4.8V まで CC 充電を行ったところ、4.5V 付近のプラトーにて CO<sub>2</sub> が、4.7V から O<sub>2</sub>、CO が発生し、CO<sub>2</sub> の発生量は増加した。セル B での同条件での結果では CO<sub>2</sub> は少量検出されたが、O<sub>2</sub> の発生は確認されなかった。このことから 4.7V 以上での O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> はリチウム過剰正極特有の発生ガスであることがわかった。同様に 2 サイクル目を行ったところ、セル A、B ともにガス発生は見られず、初回充電時のみの現象であることがわかった。4.7V 以上での CO、CO<sub>2</sub> は O<sub>2</sub> の発生と同時に発生することから発生した O<sub>2</sub> が電解液を分解する可能性が示唆された。

Step 充放電なしで 4.8V-2V で充放電した際のガス量を 100% としたときの各条件における O<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の合計のガス発生量及び組成を Fig.2 に示す。Step4.5V では Step なしと同様に 4.7V から O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> が測定されたが、ガス量は大幅に低減した。さらに Step 充放電 4.6V、Step 充放電 4.7V ではガス発生量はほぼなくなった。Step 充放電 4.6V では 4.8V まで電圧を上げる際に 4.5V 付近に見られるプラトーが見えなくなることからプラトーの領域で充電し、かつ 4.7V 以上の電圧まで上げることがガス発生の条件となった。当日は充放電における結晶構造の考察を含め発表する。

### 謝辞

本研究は NEDO 「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」の委託を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

### 参考文献

- 1) 西村 大, 山崎 昌保, 上田 浩視, 澤田 大輔, 森田 好洋, 江田 信夫, 太田 璋, 第 55 回電池討論会要旨集 1A18
- 2) N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.T.Myung, I.Nakai, S.Komaba, *J.Am.Chem.Soc.* **133**, 4404 (2011)

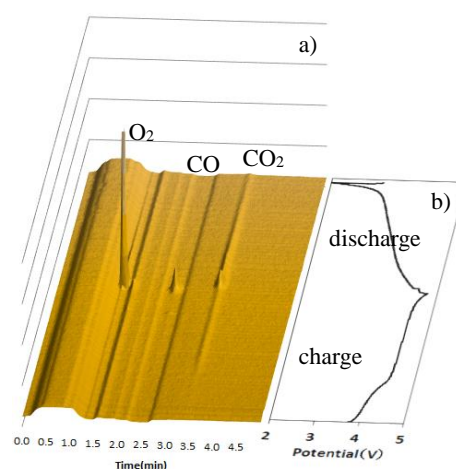


Fig. 1. Operando GC measurement of cell A. a) GC data and b) Charge-discharge curves.

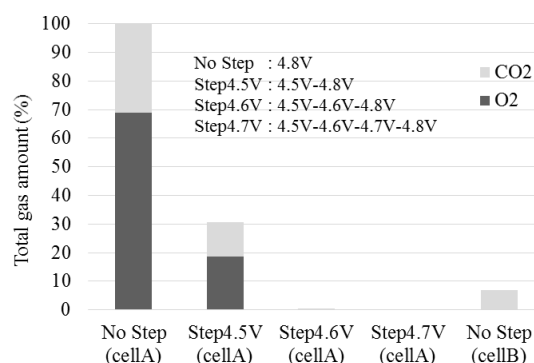


Fig. 2. Total gas amount and ratio of cell A (No Step, Step4.5V, 4.6V and 4.7V) and cell B (No Step).