

Li₂MnO₃ 固溶体正極の初回充電時のガス発生挙動

(LIBTEC) ○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

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

Dai Nishimura, Masayasu Yamazaki, Hiroshi Ueda, Daisuke Sawada, Yoshihiro Morita, Nobuo Eda, and Akira Ota
Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

The Li ion cell with Li-rich layered compound, generated gas on the initial charge. In this study, we aimed to identify evolved gas species and elucidate the mechanism and condition of gas generation. During float charging at above 4.55V on the initial charge, some gas generation was confirmed. O₂ gas was the main component when floating voltage was lower. As the floating voltage becomes higher, the volume and ratio of O₂ gas decreased and those of CO₂, CO and H₂ gas increased, instead.

1. 緒言

リチウム過剰系材料 Li₂MnO₃-LiMO₂(M=Ni, Co, Mn, etc)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。しかし、初回充電条件によってはガス発生し、電池構成が難しいという課題がある。また、ガスの主成分が酸素ガスであるとの報告¹⁾があり、温度上昇した際に電解液や負極材料と反応することで熱暴走の原因となる可能性がある。そこで本研究では、初回充電時のガス発生挙動に注目し、どのような条件でどのようなガスが発生するのか調べることを目的とした。また、ガス発生を抑制する方法についても検討した。

2. 実験方法

正極電極に活物質(2/3Li₂MnO₃-1/3Li(Ni_{0.45}Co_{0.22}Mn_{0.33})O₂)、導電助剤、PVdF バインダーから構成した多孔質電極(活物質目付量:17.5 mg/cm²)を用い、対極をLi金属とした単層ラミネートハーフセル(電極面積:30 mm×30 mm)を作製した。電解液は1M LiPF₆, EC/EMC=1/3 vol比を用いた(セルA)。このハーフセルを5.6 mAでx V(x=4.5~4.8)まで充電し、x Vでy hr(y=0~48)保持し、30 min 休止後5.6 mAで2.0Vまで放電した。ガス発生量は、充放電前後の電池体積変化から見積もった。発生ガスについてはGCによる定性分析を行った。また、活物質をLi(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂とした正極電極(活物質目付量:18.1 mg/cm²)についても同様に作製(セルB)し対照実験を行った。

3. 結果と考察

セルAの充電カーブをFig. 1に示す。また、充電時の保持電圧xを4.7 Vとし、保持時間yを種々変更したときのセルAまたはセルBの体積変化をFig. 2に示す。三元系活物質を用いたセルBでは、初回充電時に高電圧(x=4.7 V)で長時間(y=48 hr)保持しても、電池体積変化はなかった。一方、活物質としてLi₂MnO₃固溶体正極を用いたセルAでは、充電時の保持時間yが長くなるにつれ、電池体積変化量が大きくなり、Li₂MnO₃固溶体由来のガス発生があると考えられた。

そこで、充電時の保持時間yを48 hrとし、保持電圧xを種々変更したセルについて、発生ガスの定性分析を行った。結果をFig. 3に示す。x=4.5Vのものでは、セルの体積変化がほとんど見られなかった。一方、x=4.55V以上でガス発生が確認され、保持電圧が高くなるほど発生ガス量は多くなり、96%以上が無機ガス(水素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素)であった。x=4.6V以上においては、保持電圧が高くなるほど酸素の検出割合が減る一方、二酸化炭素、一酸化炭素、水素の検出割合が増えた。これは、Li₂MnO₃固溶体由来の酸素ガスが、電解液を酸化することで二酸化炭素と水を生成し、さらに二酸化炭素の一部が一酸化炭素に還元されたり、水がセル内のLi金属と反応したりしたためであると考えられる。

当日は、酸素ガス発生を抑制する手法について検討した結果についても報告する。既報²⁾にあるような電気化学的前処理を施すことによって、x=4.7 V、y=48 hrの条件においても、ガス発生はほとんどみられなくなった。

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) K. Nakahara, M. Tabuchi, S. Kuroshima, A. Toda, K. Tanimoto, and K. Nakano, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1398 (2012).
- 2) A. Ito, D. Li, Y. Ohsawa, and Y. Sato, *J. Power Sources*, **183**, 344 (2008).

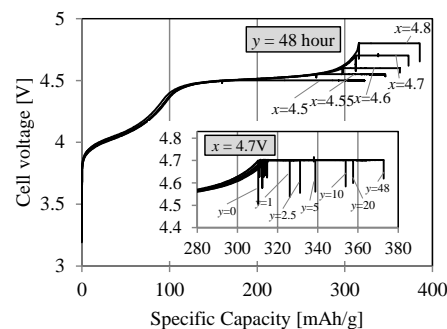


Fig. 1. Charge curves of cell A.

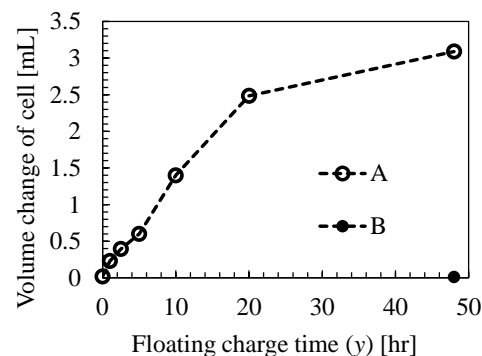


Fig. 2. Change of cell volume with floating charge. Floating charge voltage: 4.7V.

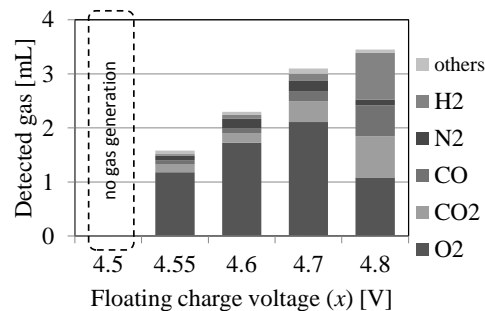


Fig. 3. Volume of detected gas in cell A. Floating charge time: 48 hr.