

## 1. 緒言

従来の二次電池よりも高容量であるリチウムイオン電池は、ノートパソコンなどの小型電子機器を中心に普及し、現在も、電気自動車への採用など、その用途は拡大し続けている。リチウムイオン電池が搭載される機器の高度化に伴って求められる性能も年々高まっており、**高寿命・高安全性・電池**、言

©2016 JFE Steel Corporation  
6D¥ w l 2 搭載全 采電録



間との関係を図2に示す。どちらのガスも大気暴露時間が長いと放出量が増加する傾向が認められることから、これらのガスの吸着が大気暴露による重量増加の原因であることがわかる。

また、後藤らによる中和滴定<sup>10)</sup>のとおり、NCAには原料由来のLiOH・H<sub>2</sub>Oおよび、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が残留し、大気暴露試験による暴露時間が長くなるとLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が増加する。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は700以上の温度で分解するため、図2の600~1000におけるCO<sub>2</sub>の放出を説明することができる。また、600までのガスの放出はLiOH・H<sub>2</sub>Oと、LiHCO<sub>3</sub>のような準安定相の存在を示唆している。

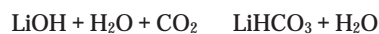
以上から、大気暴露によるリチウム化合物の生成が下記のステップで起こり、生成するLi化合物と水が電解液と反応することでガスが発生し、電池膨れを起こすと推定される。

- (1) NCA上の残留リチウム塩(原料起因)への水の吸着
- (2) 残留リチウム塩、および正極から溶出したLi<sup>+</sup>と水が反応



- (3) 大気中の炭酸ガスの吸着によるLi炭酸塩の生成

[二段反応]



[一段反応]



また、図1で認められた容量低下は、上記の反応によってNCA中のLi<sup>+</sup>が消費されたことが原因の1つであると考えられる。使用したNCAには約7wt%のLiが存在しているが、240時間の大気暴露によって結晶内から0.1wt%程度のLiが溶出したと算出している。NCAの理論容量は約

構造を有する  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  にのみ、その特有のピークが認められる。一方、 $\text{AlO}_6$  の 6 配位構造を有するハイドロタルサイトには 1567.1 eV および、1571.5 eV に 2 つのピークがあり、NCA でも 2 つのピークがほぼ同じエネルギーに存在していることから、NCA も 6 配位構造であることが分かる。

図 5 に大気暴露前後の NCA の FY/TEY-XANES スペクトルを示す。1567.1 eV 付近のピーク強度を比較すると、暴露後の TEY でのみ暴露前よりも強度が減少していることから、NCA 表面の Al の電子状態とその源である局所構造だけが変化していることが推察される。また、大気暴露後もバルク構造に大きな違いが認められない点は、前述の XRD の結果と符合している。

Tatsumi らは本稿と同じ  $\text{LiNiO}_2$  ベースの層状複合酸化物正極材 ( $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ) で充放電を繰り返した前後の Al K 吸収端の電子エネルギー損失吸収端構造 (ELNES: Electron energy loss near edge structure) を測定し、充放電サイクル後の正極材はフレッシュな状態と比べて、低エネルギー側のピーク強度が相対的に低下すると報告している<sup>14)</sup>。この結果は本稿の XANES の結果と同様にエネルギーと低下する傾向が認められる。

