

リチウム二次電池正極材料昇温 X 線回折測定による構造劣化原因の究明 Investigation of structural deterioration by temperature-raising X-ray diffraction of the cathode materials for LIBs

石 現^a, 山重 寿夫^b, 松永 利之^a
Xia Shio^a, Hisao Yamashige^b, Toshiyuki Matsunaga^b

^a 京都大学、^b トヨタ自動車(株)
^a Kyoto University, ^b Toyota Motor Corporation

リチウムイオン電池の需要の拡大に伴い、安全性に関する問題が大きくクローズアップされてきていることは周知の通りである。リチウムイオン電池は過充電による発熱や爆発などの危険性を抱えたまま商品化されている。本研究では、リチウムイオン電池劣化の原因を解明するため、高エネルギー放射光を利用し、過充電状態の $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$ と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2(\text{NMC622})$ に注目し(100 %–200 %SOC)、室温から 873K までの回折データを得ることによって、リチウムイオン電池正極材の昇温状態での構造変化を調べた。

キーワード： LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 劣化解析, 粉末昇温 X 線回折

背景と研究目的：

我々現代社会は化石燃料に基づいて構築されているが、化石燃料の使用に伴う二酸化炭素の排出などの問題があり、近年化石燃料の代わりにリチウムイオン二次電池を代表される大容量電池を使用したハイブリッド車／電気自動車がガソリンエンジン車に急速に置き換わってきている。しかし、リチウムイオン電池は過充電や短絡により自発的発火の安全性の問題を未だ抱えているのが現状である。本研究はリチウムイオン電池正極に関する高温 X 線回折測定により構造劣化原因を探り、電池安全性問題を解決することを目指した。

実験：

LCO と NMC622 を正極とし、天然黒鉛を負極とし、1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=5:5$ 電解液を用いてラミネート電池セルを作製、充放電スピード 0.2 C で電氣量を制御し、異なる充放電状態(100–200%SOC / 100%SOC=160 mAh/g)の正極を作った。グローブボックス内でラミネートセルを解体し、EC を使って洗浄し、充電済み LCO 及び NMC622 の各粉末試料を直径 0.5 mm の石英ガラスキャピラリーに充填した。これら正極材料の昇温中の構造相転移を観察するため、SPring-8 BL19B2 の一次元半導体検出器と N_2 ガス吹き付け昇温装置を用い回折測定を行った。測定中の入射光エネルギーは 20 KeV、そして、300 K から 873 K までの温度範囲で、50 K ステップで昇温を行った。

結果および考察：

図 1 に 100%SOC と 200%SOC の LCO と NMC622 の回折ピークを示す。LCO の場合、室温 300 K の時 100%SOC と比べて 200%SOC サンプルの(003)ピークの位置が低角度へ移動し、リチウムの脱離と共に c 軸長が短くなり、充電制御が成功したことが示されている。100%SOC の LCO の回折ピークから、573K で 12.5° と 22.5° 付近に新たなピークが現れ、それぞれはスピネル相(220) と(511)に属し、LCO と NMC622 の熱平衡での空間群：R3m からスピネル構造（空間群：Fd3m、P4₃2 等）への相転移が発生と示す。更に昇温すると、823K から 15°、16° 辺りにて岩塩構造に属した(111)と(200)が出現し、この温度で構造変化を伴う酸素脱離が発生した。しかし、200%SOC の LCO を見ると、層状構造からスピネル構造への変化は 523K から始まることから、充電深度に伴う材料種（組成）の熱安定性の減少が観られた。そして、200%SOC の LCO の最終生成物を観察すると、岩塩構造に属する(111)は現れず、主にスピネル相のピークのみが確認された。これはサンプル中に残留した有機物と正極材料の比率により、異なった最終生成物が生成されたためと考えられる [1]。

NMC622 の場合、室温 300K の時 LCO と違って、200%SOC の NMC の(003)ピーク位置が高角度へ移動したが、その原因は不明である。100%SOC と 200%SOC の NMC は、昇温に伴う回折パターンの変化は、両者、ほぼ同じである。ただ 100%SOC の NMC の相転移は 523K から始まっており、即ち 523K で 25° 付近の(108)/(110)ピークが接近し、層状構造の崩壊がこの温度で生じている[2]。しかし、200%SOC の NMC サンプルは 473K から、既にピークの広がりを見られ、スピネル相に属する(111)ピークが現れ、層状構造の崩壊が、100%SOC の NMC よりも低い温度で生じることが判明した。

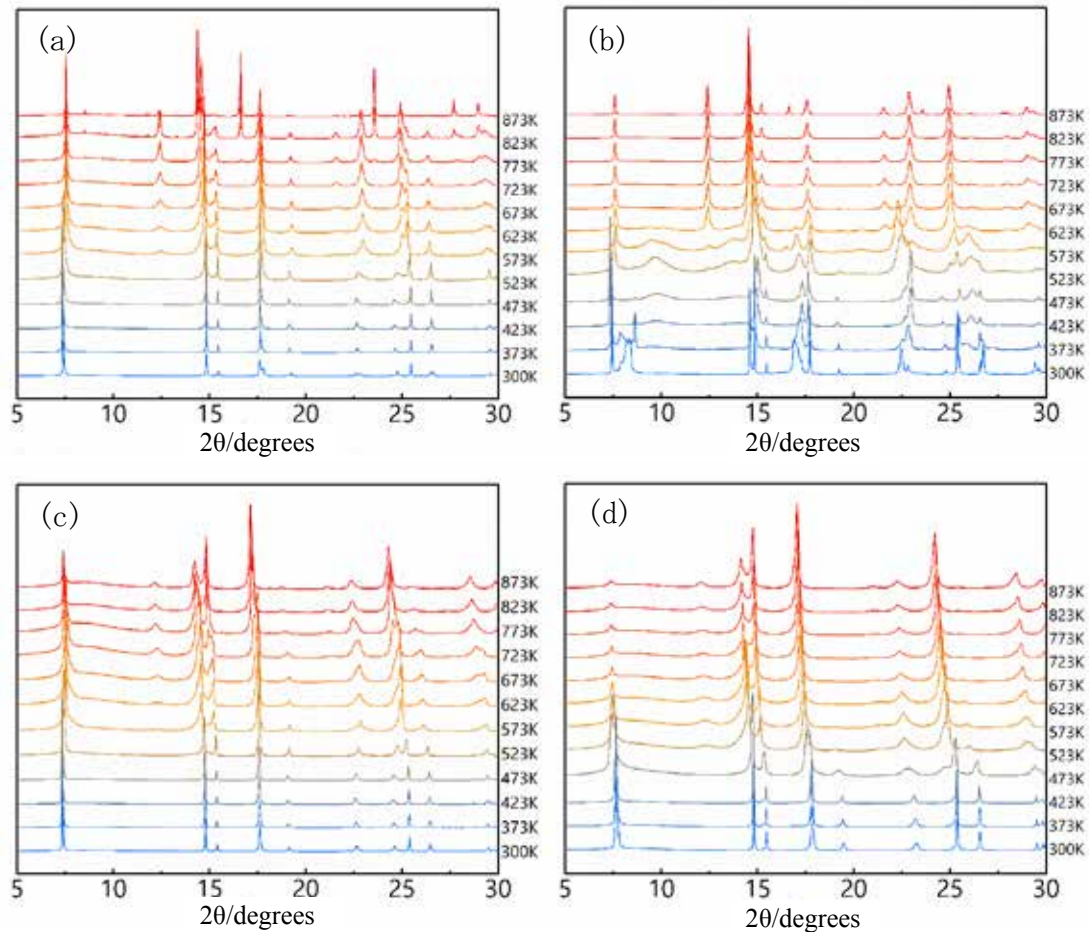


Figure 1. (a)XRD patterns of 100%SOC LiCoO_2 and (b) 200%SOC LiCoO_2 as a function of temperature. (c) XRD patterns of 100%SOC $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ and (d) 200%SOC $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as a function of temperature.

参考文献：

- [1] D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (7) (2002) A912.
 [2] C. Tian, Y. Xu, W. H. Kan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, **12** (10), 11643-11656.