

## XRD 計測を用いた蓄電池内部の動的構造の観察によるハイニッケル系正極材料の安全性評価

### Safety Evaluation of High-Nickel Cathode Materials by Observing the Dynamic Structure Inside the Battery Using XRD Measurements

渡邊 稔樹<sup>a</sup>, 内山 智貴<sup>a</sup>, 山本 健太郎<sup>a</sup>, 松永利之<sup>a</sup>, 山重 寿夫<sup>b</sup>, 内本 喜晴<sup>a</sup>  
Toshiki Watanabe<sup>a</sup>, Tomoki Uchiyama<sup>a</sup>, Kentaro Yamamoto<sup>a</sup>, Hisao Yamashige<sup>b</sup>, Yoshiharu Uchimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学, <sup>b</sup> トヨタ自動車(株)  
<sup>a</sup> Kyoto University, <sup>b</sup> Toyota Motor Corporation

本課題では、リチウムイオン電池の正極材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  の過充電時の温度による構造変化を XRD により追跡した。

キーワード： リチウムイオン二次電池、安全性、XRD

#### 背景と研究目的：

地球温暖化抑制のために取り組まれている  $\text{CO}_2$  排出の大幅削減の切り札の 1 つとして、電気自動車の本格的普及が求められている。この目的達成において鍵となるのが、蓄電池性能の飛躍的向上である。現在開発されている最も高性能な蓄電池はリチウムイオン電池 (LIB) であり、多くの携帯電子機器の電源として世界中で使われている。近年、携帯型モバイルバッテリーの発火事故がニュースになることがあるが、電気自動車用電源として LIB を利用する場合、満充電時にはモバイルバッテリーよりもはるかに高いエネルギー密度を有するため、事故発生時の安全性を担保しておく必要がある。

リチウムイオン電池の高容量化のために主な正極活物質であるコバルト酸リチウムの代替材料として、ニッケル系正極活物質が着目されている。しかし、過充電時に活物質材料から酸素が遊離して不安定になり、発火や爆発などの発生の可能性があり安定性に問題を抱えている。

本課題では、ハイニッケル正極材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  の異なる充電状態にした正極活物質の昇温 XRD 測定を行い、充電状態での温度における構造変化を追跡し、電池の不安全現象中に起こると考えられる構造変化の観察を行った。

#### 実験：

リチウム金属酸化物  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC) または  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) を正極活物質とした正極合材を用いたラミネート型電池セルを組み SOC125%、SOC150%、SOC175% の充電状態にした (SOC100% =  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ )。SOC100%、200% はすでに 2020A1889 の課題で測定済みである。各充電状態のラミネートセルをグローブボックス中で解体し、正極に付着した電解液を洗浄し、集電箔から正極合材をはがしとり石英キャピラリーに封入した。これらの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  $\text{N}_2$  吹き付け昇温装置を用い回折測定を行った。X 線エネルギーは 20 keV とした。300K から 873K までの温度範囲で 50K ステップで測定を行った。

#### 結果および考察：

NMC、LCO は昇温により層状岩塩構造からスピネル構造、スピネル構造から岩塩構造へと相転移することが前回の実験から明らかになっている。そこで、昇温 XRD 測定から明らかになった NMC、LCO の各 SOC での相転移温度をプロットしたものを Figure 1 に示す。層状岩塩構造から

スピネル構造への相転移温度は LCO と NMC でほとんど差が見られず、過充電状態になるにつれて相転移温度が低下する傾向が見られた。一方、スピネル構造から岩塩構造への相転移温度は NMC では、過充電が進行するにつれて低下するが、LCO では上昇する傾向が示された。各相転移の段階において格子から酸素が放出されるためその温度が低下することが NMC の過充電状態での不安定性に寄与していると考えられる。

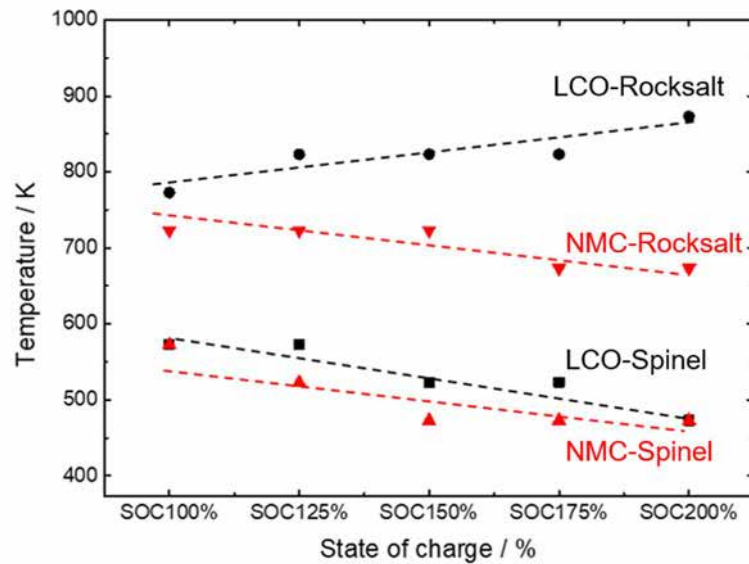


Figure 1 各充電状態における  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  の  $\text{LiCoO}_2$  の相転移温度