

リチウム二次電池用正極材料の高温での熱分解過程の解明 Study on the Thermal Decomposition Process of Positive Electrode Materials for Lithium Secondary Batteries

小林 弘典, 鹿野 昌弘, 奥村 豊旗
Hironori Kobayashi, Masahiro Shikano, Toyoki Okumura

(独)産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

リチウム過剰マンガン系層状酸化物について、充電状態での熱安定性を調べるため、その場 XRD 測定で昇温時の構造変化について調べた。793 K まで昇温した後でも層状構造に対応するピークが観測されるなど、ニッケル系層状酸化物と比較して充電時の構造がより安定であることが明らかになった。また、酸化アルミナでの表面被覆が高温時での熱分解反応を抑制する効果があることが明らかとなった。

キーワード： リチウムイオン二次電池、正極材料、熱安定性、メカノケミカル反応

背景と研究目的：

現在、携帯用機器電源のみならず電気自動車用の駆動電源としてもリチウムイオン二次電池の利用が開始されてきている。一方、電池のエネルギー密度の向上や大型化に伴い、電池の安全性をいかに確保するかがより重要な課題となってきている。特に、正極材料からの酸素の放出が最終的な電池の発火・発煙に至る要因となることから、電池の安全性向上実現のためには正極材料自体の熱的安定性の改善が重要となる。我々は、リチウム過剰マンガン系層状酸化物が高エネルギー密度を示すと報告されていることから、次世代正極材料の有力候補であると考え、研究開発を行ってきた[1-2]。最近、酸化物の表面をアルミナナノ粒子で機械的に被覆する簡便な手法で、サイクル特性等が改善することを見出した。一方、熱分解過程における結晶構造や構造中のイオン分布の変化についての X 線回折測定による議論はこれまでほとんど報告されておらず、表面被覆が熱安定性にどのような影響を与えているかについても明らかになってきていない。そのため、熱分解に伴う材料のイオン分布の変化を調べ、構造中での熱的に不安定なサイトを明らかにすることで、高い熱安定性実現のための材料設計及び特性改良の大きな指針となりうることを期待でき、自動車用途の一部にも実用化されてきているリチウム電池のさらなる発展に大きく寄与できると考えられる。本研究では、正極材料にリチウム過剰マンガン系層状酸化物及び酸化アルミナ被覆後の試料を用いたコイン型電池を作製し、満充電時における正極電極の高温昇温に伴う結晶構造の変化について詳細に検討することにした。

実験：

正極にはリチウム過剰マンガン系層状酸化物($\text{Li}_{1.20}(\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.09})\text{O}_2$)または酸化アルミナ被覆後の試料と、アセチレンブラック(導電助剤)及びポリフッ化ビニリデン(バインダー)の複合体、負極にはリチウム金属を用いたコイン型セルを作製した。定電流充放電試験条件下(レート: 1/15 C、電圧範囲: 2.0~4.8 V)で3サイクル目の充電終了後の電池を乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で解体し、取出した正極を測定用試料とした。試料は、ガラスキャピラリーに封入し、SPring-8のビームライン BL19B2において、試料を室温から793 Kまで昇温することでその場 XRD 測定を実施した。試料は、ソーダガラス製 0.4 mm キャピラリーに封入し、一測定点当たりの露光時間は10分とした。また、波長は0.05 nmで測定を行った。

結果および考察：

図1にリチウム過剰マンガン系層状酸化物の充放電曲線を示す。1サイクル目には278 mAh/gの充電容量、213 mAh/gの放電容量を示した。3サイクル目の充電終了後の試料について、室温か

ら 793 K まで昇温しながらのその場 X 線回折測定を行うことで、熱分解反応より引き起こされる構造変化について調べた。

図 2 にリチウム過剰マンガン系層状酸化物の昇温に伴う X 線回折図形、並びに 793 K 近傍で熱分解反応後の各種層状酸化物の X 線回折図形を示す。300 K (室温) では層状構造 (空間群: $R\bar{3}m$) に対応する X 線回折図形が観測された。温度の上昇に伴い、553 K 付近を境に立方晶に対応するピークが観測されたものの、793 K まで昇温した後でも層状構造に対応するピークが依然として観測された。

次に、酸化アルミナ被覆後の試料について調べた。わずかな容量の減少が観測されたものの、未被覆の試料とほぼ同等の充放電曲線が得られた。室温では層状構造を示しており、温度の上昇に伴い、未被覆の試料と同様の分解反応の進行が観測された。一方、793 K では未被覆の試料と比較して層状構造の崩壊が抑制されることが確認できた。ニッケル系層状酸化物である $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ ($y = 0.7$) では 573 K 付近で層状構造が完全に消失して NiO 類似の立方晶構造に相変化することと比較すると、リチウム過剰マンガン系層状酸化物は熱的により安定な構造であり、高温での酸素の放出を抑えることができることが明らかになった。リチウム過剰マンガン系層状酸化物を Li_2MnO_3 類似の層状構造 (空間群: $\text{C}2/c$) と考えると、遷移金属含有層に Mn^{4+} の蜂の巣格子が存在することとなる。今回観測された良好な熱安定性は、この蜂の巣格子が遷移金属含有層をより安定化することで、層状構造から立方晶への変化を抑制できている可能性を示唆している。

今後の課題:

今後、熱分解反応の進行に伴う結晶構造の変化について詳細な検討を進めていく予定である。また、別途、熱分析試験 (TG-DTA) を実施することで、発生ガスの種類・量を調べることで、酸化アルミナの被覆の有無による熱分解過程の違いについて明らかにする。このように、電池の構造と熱的安定性との関連をより詳細に解明することで、材料の特性改良への指針を得たいと考えている。

参考文献:

- [1] H. Kobayashi et al., *J. Power Sources*, **174**, 380 (2007).
 [2] H. Kobayashi et al., *Solid State Ionics*, **225**, 580 (2012).

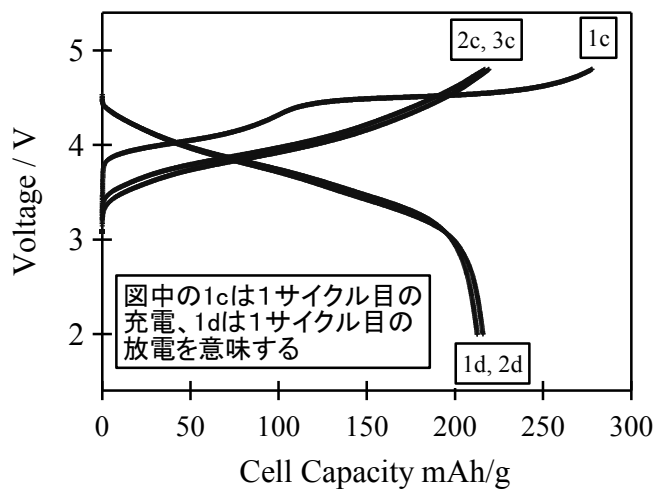


図 1. リチウム過剰マンガン系層状酸化物の充放電曲線

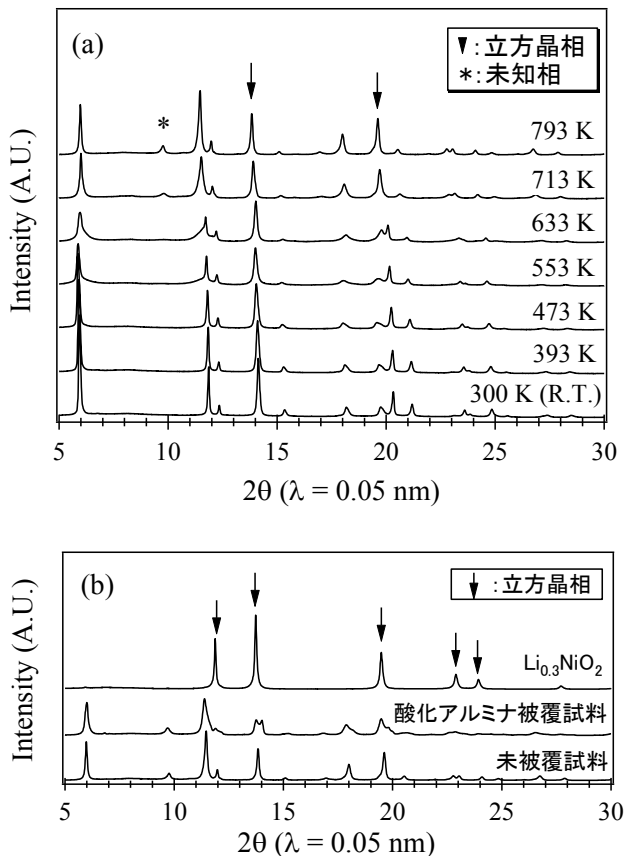


図 2. (a) リチウム過剰マンガン系層状酸化物の昇温に伴う X 線回折図形、(b) 793 K 近傍で熱分解反応後の各種層状酸化物の X 線回折図形