

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 (II) Study on the Thermal Decomposition Process of Positive Electrode Materials for Lithium Secondary Batteries (II)

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)

スピネル酸化物と層状酸化物の混合正極電極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。453 K までスピネル酸化物と層状酸化物に対応する結晶相が観測されたものの、533 K を境にピーク強度の急激な減少が観測された。一方、693 K 以上ではスピネル酸化物の構造中のイオン分布の変化や層状酸化物に対応するピークの消失が観測されたものの、773K でもスピネル構造が観測されていることから、混合正極電極からの酸素の放出が抑制されていると考えられた。

キーワード： リチウムイオン二次電池、正極材料、スピネル酸化物、層状酸化物、熱安定性

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た。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、次世代正極材料の有力候補である各種層状酸化物について、その場 XRD 測定を実施することで熱的安定性について結晶構造の観点から検討を行ってきた。前回課題(2012B157)では高容量の期待できるリチウム過剰マンガン系層状酸化物を正極材料に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で、ニッケル系層状酸化物より熱的に安定な構造であることを明らかにした。一方、車載用蓄電池では正極電極に複数の正極材料を混合して用いることで、熱安定性の改善を図った例が報告されているが、混合正極電極中での各相の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、複数の活物質の共存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は、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で期待でき、リチウムイオン二次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、正極材料に層状酸化物及びスピネル酸化物を混合した正極電極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：

正極にはスピネル酸化物 ($\text{Li}_{1.09}(\text{Mn}_{1.84}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03})\text{O}_4$) 及び層状酸化物 ($\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$) をモル比で 3:1 で混合した活物質と、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) の複合体を、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。定電流放電試験条件下 (レート: 1/10 C、電圧範囲: 3.2~4.3 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、取出した正極をソーダガラス製 0.4 mm キャピラリーに封入し、測定用試料とした。SPring-8 のビームライン BL19B2 において、試料を室温から 773 K まで昇温することで、その場 XRD 測定を実施した。波長は 0.05 nm、一測定点当たりの露光時間は 10 分で測定を行った。リートベルト解析には RIETAN-FP を用いた[1]。

結果および考察：

図1に混合正極電極の充放電曲線を示す。1サイクル目には116 mAh/gの充電容量、110 mAh/gの放電容量を示した。得られた放電容量は、スピネル酸化物の容量103 mAh/g及び層状酸化物の容量155 mAh/gから計算された理論容量116 mAh/gと比較して妥当な値であった。3サイクル目の充電終了後の試料について、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に充電後の混合正極電極のリトベルト解析結果を示す。層状酸化物(空間群： $R\bar{3}m$)とスピネル酸化物(空間群： $Fd\bar{3}m$)に対応するX線回折図形が観測されており、 6° 付近の低角側のピークが層状酸化物、高角側のピークがスピネル酸化物の最強ピークに対応している。二相解析の結果、スピネル酸化物の格子定数は $a = 0.806668(3)$ nm、層状酸化物の格子定数は $a = 0.281884(11)$ nm、 $c = 1.45052(5)$ nmであった。

図3に昇温に伴う混合正極電極のX線回折図形を示す。温度の上昇に伴い、スピネル酸化物及び層状酸化物共に体積の増加する傾向が観測されたものの、453 K付近までは層状構造とスピネル構造が維持されていた。一方、533-613 K付近を境にピーク強度の急激な減少が観測された。693 K以上では、スピネル酸化物に対応するピークは確認されるもののその強度比が異なり、また、新たな回折ピークも観測された。このことから、構造中のイオン分布の変化に起因する構造変化が生じたと考えられる。また、層状酸化物に対応するピークはほぼ消失した。一方、同様の層状構造をとる $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ ($y = 0.7$)で573 K付近で観測されたNiO類似の立方晶相は観測されなかった[2]。層状酸化物から酸素を放出することでNiO類似の立方晶が生成するが、今回用いた混合正極電極では773 Kでもスピネル構造が観測されているため、構造中からの酸素の放出が抑制されていると考えられた。

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ことに加え、熱分析試験(TG-DTA)を実施することで、発生ガスの種類・量を調べる予定である。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] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
- [2] 小林ら, 平成24年度 SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書2012B, p.111, 2012B1574.

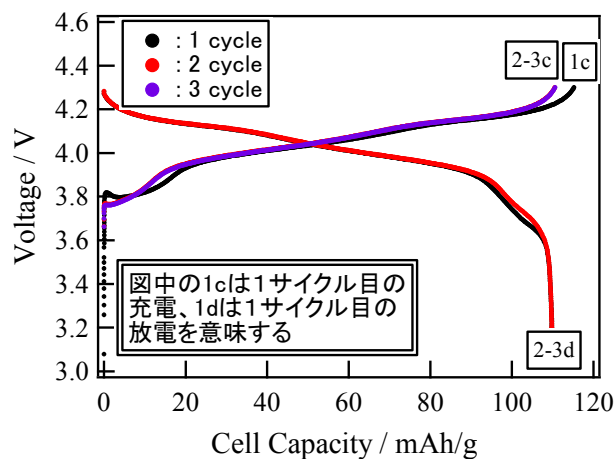


図1. 混合正極電極の充放電曲線

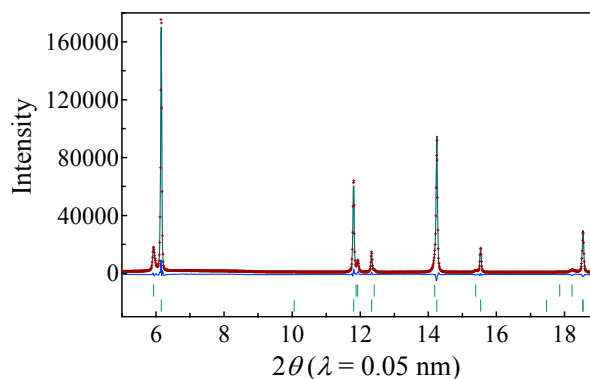


図2. 充電後の混合正極電極のリトベルト解析結果

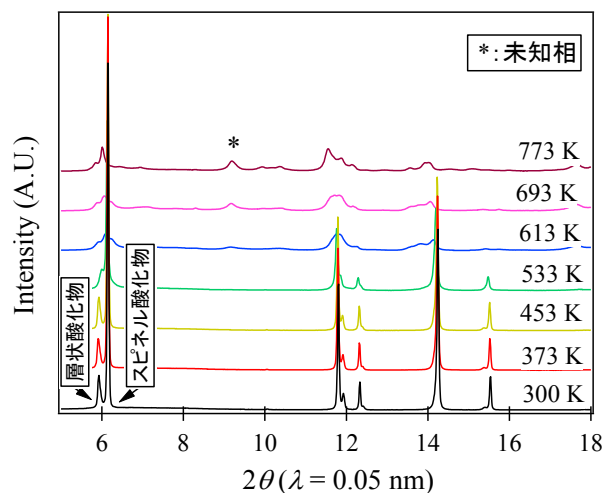


図3. 昇温に伴う混合正極電極のX線回折図形