

蓄電池内部の動的構造の観察によるニッケル系正極材料の安全性評価 Safety Evaluation of Nickel-based Cathode Materials by Observing the Dynamic Structure Inside a Storage Battery

渡邊 稔樹^a, 内山 智貴^a, 山本 健太郎^a, 山重 寿夫^b, 内本 喜晴^a
Toshiki Watanabe^a, Tomoki Uchiyama^a, Kentaro Yamamoto^a, Hisao Yamashige^b, Yoshiharu Uchimoto^a

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

本課題では、リチウムイオン電池の正極材料 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の過充電時の化学状態について XAFS 法による酸化状態の計測を行った。

キーワード： リチウムイオン二次電池、安全性

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 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 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ と負極材料の組み合わせで単セル電池を組み、*operando* XAFS 法により、電池の不安全現象の一つである過充電時の材料の化学状態変化を捉えることを目的とした。

実験：

測定試料には、リチウム金属酸化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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用いた。ラミネートセルを組む際には、作用極には正極活物質、導電助剤、結着剤を混合しペースト状にしたものを用いる。アルミニウムラミネートを用いた密閉型のオペランドセルを構築することで、外気と電池材料が接触することなく電気化学測定が可能である。事前に実験室で作成したラミネートセル及び専用の固定治具を SPring-8 に持ち込み、ステージ上に設置して大気環境下にて計測した。この際、ハッチ外から充放電測定器を制御して、セル中の充電状態を変化させた。Mn, Co, Ni K 吸収端について、充放電中の化学状態変化を *operando* XAFS 測定により追跡した。ラミネートセルでは X 線を透過することできるので、試料前後にイオンチャンバーを配置し、透過法にて Quick XAFS により計測を実施した。

結果および考察：

各充電状態の Ni K, Mn K, Co K 吸収端での XANES を Figure 1 に示す。充電が進行するにつれていずれの吸収端においてもホワイトラインピーク位置が高エネルギー側にシフトしており、各充電量における結果と XANES の結果が一致している。また、各充電状態における遷移金属種の酸化の進行度にはほとんど違いがなく、充電に伴い均等に酸化が進行していることが明らかになった。

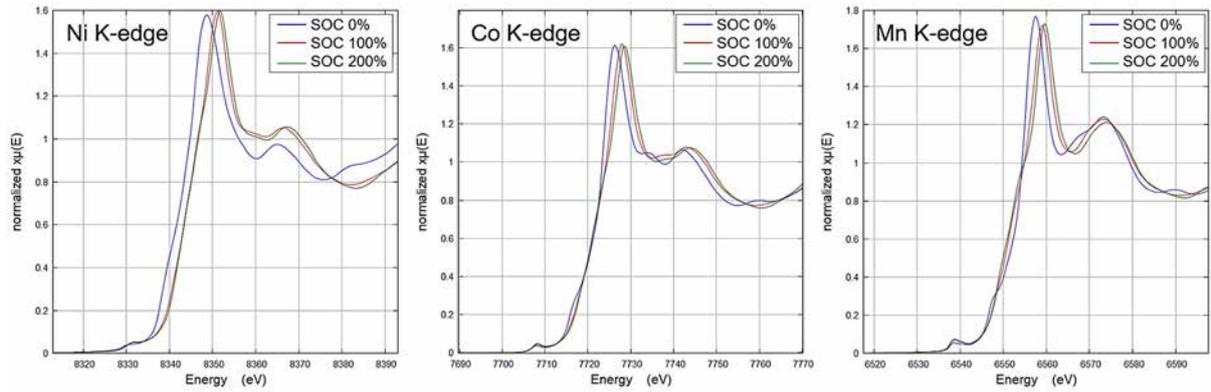


Figure 1 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ の各充電状態における Ni K、Co K、Mn K 吸収端での XANES 変化。SOC (State of charge) は電池の充放電容量を 100 % としたときの充電量を表す。

今後の課題：

XANES 解析から各遷移金属化学種の酸化状態変化を明らかにすることができたが、過充電状態の不安定性を考察するためには、軟 X 線 XAS により酸素種の電子時状態についても解析する必要がある。また、EXAFS 解析により充電状態による配位数、結合距離の変化などを明らかにする。今後、それらの結果と合わせて過充電時の状態を詳細に検討していく。