

XAFS による Li 正極材料の熱安定性の検討

平野辰巳、小西宏明、湯浅豊隆、吉川正則、寺田尚平、高松大郊
(株)日立製作所、材料研究所

プラグインハイブリッド電気自動車に搭載されるリチウム二次電池の課題の一つは高容量化である。層状構造の正極材料において、高容量化を実現するには、Ni 含有量を増加させることが有効であるが、充電状態の熱安定性が低下するという欠点がある。充電状態の Ni-Mn-Co 三元系正極材料は、昇温に伴い結晶構造が変化する。また、それに伴い化学量論比に合わない過剰となる酸素を発生する[1,2]。また、本現象は高 Ni 含有正極材で顕著に起こる[3,4]。そこで、Ni 含有量を変えた Ni-Mn-Co 三元系層状正極材料を用いて、Ni 含有量が熱安定性に与える影響を XAFS により検討した。

$\text{Li}_{1-x}\text{NiMnCoO}_2$ の正極材料で、Ni:Mn:Co 組成比が 3:3:3、6:2:2、8:1:1 の正極活物質を合成し、電極を作製した。x=0.8 まで Li を電気化学的に脱離した充電状態の電極を不活性雰囲気下、所定の温度で 1 時間加熱した。冷却後の電極をアルミラミネートで Ar 雰囲気下で封止し、PF-BL9C および SP8-BL16B2 において透過モードの QXAFS を測定した。吸収スペクトルのエネルギー位置から各元素の価数を算出した。

X線回折の測定から、結晶構造は層状型→スピネル型→岩塩型に変化するが、Ni 含有量が多いほど、その変化は顕著となる。図1に各元素の価数の加熱温度依存性を示す。各元素とも Ni 含有量が多いほど、高温での価数低下が顕著となる。Ni:Mn:Co 組成比が 8:1:1 の結果に着目すると、Ni は 250°C で、Co は 350°C で価数が大きく減少するのに対し、Mn 価数の減少の程度は Ni や Co に比べて小さい。この結果は、層状構造の安定化には、高価数領域(4価)で安定な Mn-O 結合の寄与が重要であることを示唆している。

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)よりの委託研究として実施したものである。

[1] M.Guilhard et al., Chem. Mater., 15, 4476 (2003).

[2] K. K. Lee et al, Journal of Power Sources, 97-98 321 (2001).

[3] 小西宏明 他、第 76 回電気化学会要旨集、2010、p340、(2009).

[4] 小西宏明 他、第 50 回電池討論会要旨集、1A10、p8、(2009).

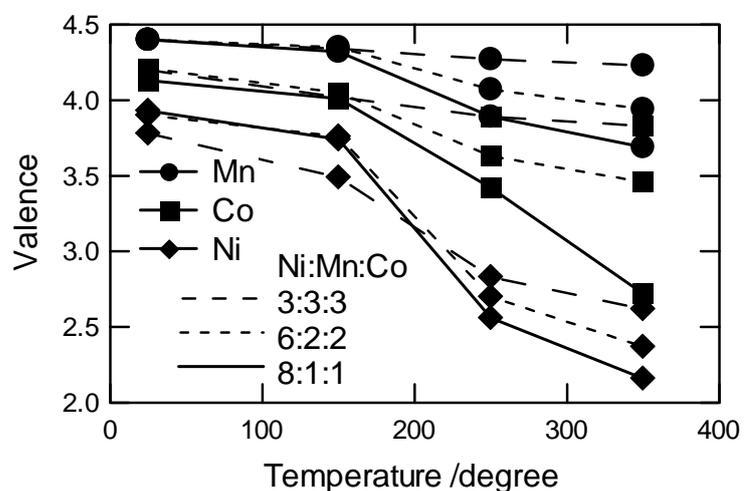


図1 価数の加熱温度依存性