



層状遷移金属酸化物の充放電に伴う劣化過程の解析

南田 充朝, 川合 航右, 大久保 将史
早稲田大学

キーワード：リチウムイオン電池, 層状酸化物, X線回折

1. 背景と研究目的

電気自動車の市場拡大に伴い、リチウムイオン電池 (LIB) の高エネルギー密度化が求められている。充電電圧の向上は高エネルギー密度化に直結する一方、正極材料の急速な劣化を引き起こす。例えば、高容量を発揮する層状遷移金属酸化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) の場合、充電時に脱離した Li^+ のサイトに Ni が不可逆的に移動することで、収容可能な Li^+ のサイト数が減少し、充放電容量が低下する。¹したがって、 Li 層に含まれる Ni の割合を精密に定量評価することは、劣化の原因を特定する上で重要である。本研究では、放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD) を用いることで、最大 200 サイクルの長期の充放電に伴う NMC622 の構造変化を追跡した。

2. 実験内容

共沈法により NMC622 を合成した。重量比 8:1:1 の NMC622、結着剤ポリフッ化ビニリデン、導電材アセチレンブラックを分散媒 *N*-メチル-2-ピロリドン中で混合した。得られたスラリーをアルミ集電体に 100 μm の厚さで塗布し、真空中で乾燥した。 $\phi 12\text{ mm}$ に打ち抜いた塗布電極を正極、 Li 金属を負極、ガラス繊維濾紙 GB-100R をセパレータ、 $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiPF}_6$ エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート 1:1 (vol%) を電解液として使用したコインセルを作製した。カットオフ電圧を 2.7–4.3 V、充放電レートを 0.2 C、サイクル数を 100, 150, 200 回として定電流充放電測定を行った。充放電後のコインセルを分解して正極を取り出し、ジメチルカーボネートで洗浄した。乾燥後、アルミ箔から正極粉末を剥がしてキャピラリーに封入し、粉末 XRD 測定を行った。得られた粉末 XRD パターンに対して、リートベルト解析を行った。

3. 結果および考察

定電流充放電測定の結果、200 サイクル後の容量維持率は 75%であることが分かった (Fig. 1 上段)。リートベルト解析により得られた格子定数の比 (c/a) および Li^+ 層に含まれる Ni^{2+} の割合 ($\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$) を、Fig. 1 中下段に示す。尚、理想的な層状構造および無秩序岩塩型構造における c/a は、それぞれ 5.016 および 4.899 であり、NMC622 における $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ サイトの交換割合と関連することが知られている。¹解析の結果、充放電サイクル後の試料の c/a および $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ は、充放電前と比べて有意な差は見られなかった。したがって、粒子内部における $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ のサイト交換は、充放電サイクル末期の劣化にも寄与しないことが明らかとなった。

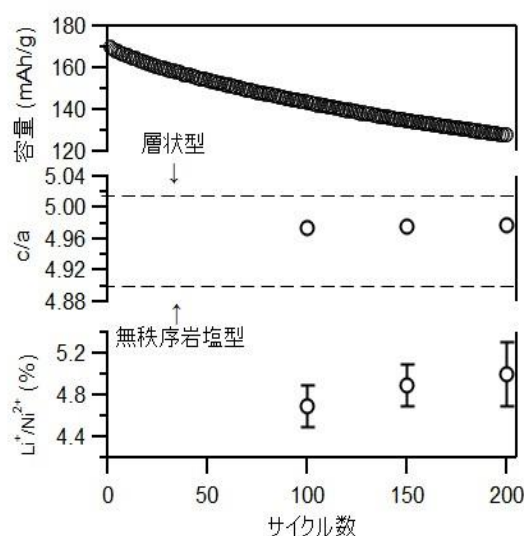


Fig. 1 NMC622 の放電容量、格子定数の比 c/a 、 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ サイトの交換割合

4. 参考文献

1. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4271–4302.