

リチウムイオン電池正極活物質の中性子回折

日立金属株式会社 松本大成

1. Introduction

リチウムイオン二次電池(LIB)用正極活物質である LiMO_2 ($M = \text{Ni, Co, Mn}$) は高い容量を発現することから、電気自動車(EV)の駆動用電源用LIBに適用されている。しかしながら、 LiMO_2 は充放電サイクルに伴う体積変化による格子歪によりクラックが生じ、容量低下することが課題として指摘されている。弊社で開発中の正極活物質においてもクラックが原因と考えられる容量低下が生じており、クラック発生原因の究明は、正極活物質のクラック防止、すなわち容量低下に対する共通課題を解決することに繋がる。本研究では、 LiMO_2 の作製方法が充放電サイクルに伴うクラック発生挙動および格子歪の蓄積に与える影響を評価し、 LiMO_2 の作製方法の改善の指針を得ることを目的とする。

バルク試料の場合と異なり、結晶方位がランダムな結晶子が集積した二次粒子である正極活物質は残留応力(格子歪)の方向もランダムであると考えられることから、 $\sin^2\psi$ 法などのX線応力測定での評価が困難である。しかしながら結晶子径が変化しない場合、格子歪の大小が面間隔のばらつき、すなわち面間隔の半値全幅の大小に影響を及ぼすと考えられる。そこでサイクル数により格子歪の大小が異なる試料について中性子回折で正極活物質の回折プロファイル測定し、回折ピークの半値全幅やリートベルト解析、MEM解析を行うことで格子歪の大小関係やそれに影響する結晶構造の変化を捉えることを試みた。同様の評価はラボXRDでも可能と考えられるが、ラボXRD特有の回折ピークの非対称性や高次回折ピークの強度低下などが中性子回折測定では低減され、より詳細な結晶構造解析が可能になると期待しての測定である。

初回測定の今回は、サイクル試験により格子歪の大小が異なる試料について中性子回折を測定し、リートベルト解析により結晶構造やLi占有率などを導出することで格子歪との関連性を考察することを目的とした。また、集電箔保持から解放することで正極活物質の格子歪が変化するかを比較するための回折データを収集する。

2. Experiment

サイクル試験により格子歪の大小が異なると推測される正極活物質について、サイクル数の異なる試料の中性子回折測定を実施した。測定試料は、サイクル数の異なる電極試料、および集電箔から剥がし取った正極活物質試料である。

測定にはBL20(iMATERIA)を使用し、測定試料はバナジウム製の標準セル($\phi 6\text{mm}$)に装填した。計測は各試料とも4hr積算した。背面バンクで計測した回折プロファイルを用いてZ-codeによりリートベルト解析を行った。

3. Results

サイクル数による半値全幅の変化量は、回折ピーク強度の上位5個の平均で見ると、2種類の試料A、Bで4%程度の差異が認められる。個々のピークの挙動は異なるものの、ラボXRDでも同等の差異が観測されている。この差が有意な差であるか、またラボXRDとの挙動の違いについては今後も検証を重ねていく必要がある。また、集電箔から剥がした粉末状試料では、サイクル数による半値全幅の変化がほとんどなかった。集電箔からの拘束が外れたことによる応力開放、または剥がす行為中の二次粒

子クラック発生による応力解放により格子歪が解消されたと推測される。リートベルト解析を行う上では集電箔の回折ピークがない方が好ましいが、格子歪の変化を見るには電極状態のまま評価する必要があることが分かった。

電極状態の試料A、Bにおける0 0 3回折ピークを図1に示す。図には比較としてラボXRDで測定した結果も示している。ラボXRDでの測定では広面間隔側への回折線の広がりによって観測できていなかったピークの重畳が中性子回折により観測されている(図1(b)矢印の部分)。サイクル数の増加に伴いこの広面間隔側のピークが大きくなっているが、試料Bではこのピークの増加が抑えられており、サイクルによる結晶構造の安定性が増していることが示唆される結果が得られた。現状はこの重畳ピークの最適化までリートベルト解析を進められていないが、より詳細なリートベルト解析を実施しサイクルによる結晶構造の変化を捉えていく予定である。

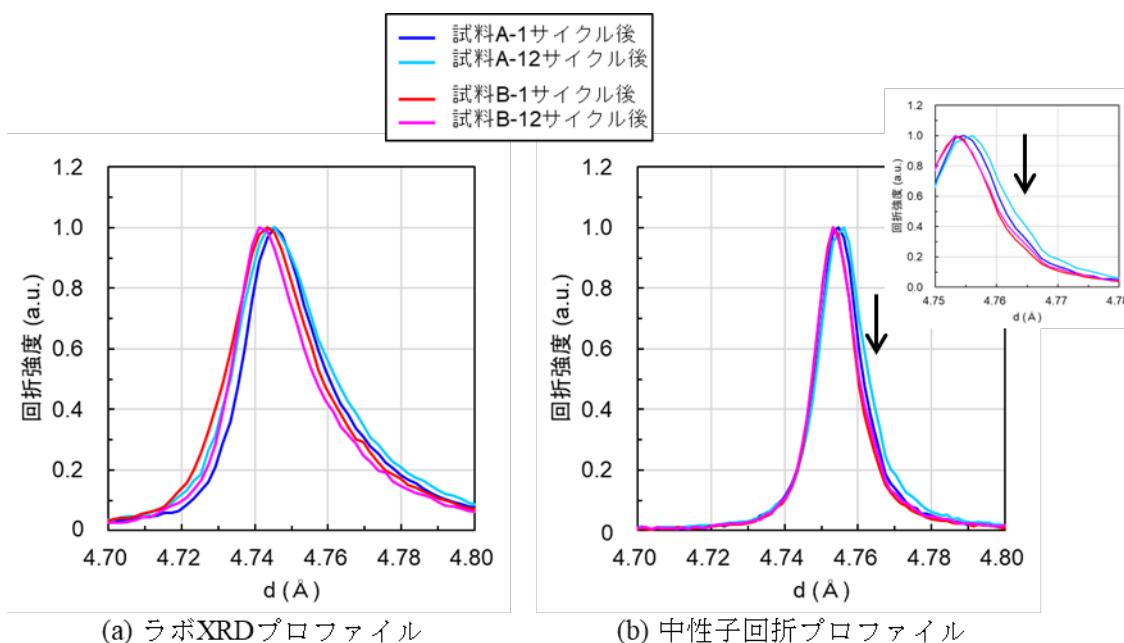


図1 中性子回折とラボXRDの0 0 3回折ピークプロファイル比較
(a)(b)ともに横軸を面間隔dに変換し、最大強度で規格化

4. Conclusion

ラボ XRD では観測できなかったサイクルによる結晶構造の変化や安定性が中性子回折により捉えられる可能性が示唆された。今後の課題申請でより詳細に解析を行っていくことで、充放電サイクルに伴うクラック発生原因を追究していく。

5. References

- 1) Ryu et. al., *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 2726–2734