

高電位で安定性な Ni-rich 正極材料開発による リチウムイオン電池に関する研究

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

リチウムイオン電池は電気自動車に利用される電池として注目され研究が進められている。しかし、電気自動車に利用するためには高エネルギー密度化が不可欠である。近年、リチウムイオン電池のエネルギー密度を向上させるため、高い作動電圧を有する正極材料が多く開発されている。その中でも、ニッケルリッチ (Ni-rich) 正極材料は、ニッケル量と動作電圧を向上させて高出力を実現できるため、大きな注目を集めている。ただし、高電圧で構造変化が起こり、安定性が急速に低下する課題が残っている。

最近、高電位でも高い構造安定性と可逆容量を持つ単結晶形態正極材料が注目されている。私はこれらの課題を解決するために、単結晶Ni-rich正極材料を開発した。また、単結晶Ni-rich正極を持つリチウムイオン電池は高電圧 (4.6V) で充電しても、安定なサイクル特性を示し (200 cycles後86%)、充放電後正極の相変換が起こらないことが確認できた。

■ 活動内容

1. 単結晶Ni-rich正極の電気化学動作

単結晶および多結晶 Ni-rich正極材料の電気化学性能を調べるため、4.3Vと4.6VでCut-offし、dQ/dVを行った。図1a,bで分かるように、4.3Vでは、効率や可逆性など、2つの材料に大きな差は見られなかった。しかし、高電圧の4.6Vでは、単結晶Ni-richは多結晶よりもはるかに優れた可逆性を示した。特に、多結晶Ni-richは dQ/dV曲線の4.55V付近に小さなピークが現れたが、単結晶では見られなかった。これは高電圧下で多結晶Ni-richに新しい相転移が起こったことに対し、単結晶Ni-richでは相転移が起こらなかったことを意味する。

2. 単結晶Ni-rich正極材料の構造と相変化

相変化のさらなる洞察を得るために、in-situ XRDを行った。多結晶Ni-rich正極は充電中に明確なH2-H3相変化が見られ、更に破壊的な H3b相が高電圧で現れた。高電圧でのH3b相の現れは、正極の構造的歪みや破壊によるため、多結晶Ni-rich正極を持つ電池の可逆性低下原因になったと考えられる。一方、単結晶Ni-rich正極では4.6VでもH3b相の変化が抑制され、単結晶材料の高電圧での安定性に起因したと考えられる。

3. 単結晶Ni-rich正極材料の形態変化と性能

図1c,dでは両正極の電池特性を示す。多結晶Ni-rich正極は0.5 Cで200サイクル経て41%の容量が保持できた。一方、単結晶Ni-rich正極は200サイクル後86%の

容量を維持した。また、SEM観察により、サイクル後の正極材料の形態を調べた結果、多結晶では表面に目に見える亀裂が現れ、一部は完全に破片にさえなった。一方、単結晶Ni-richは、初期の形態とほとんど変化が見られなかった。すなわち、単結晶Ni-rich正極が高電位でも優れた電池特性を示したのは、相変化の抑制と構造安定性によるものであることが明らかになった。

■ 関連情報

1. 発表論文

[1] Sun J, et al. The Origin of High-Voltage Stability in Single-Crystal Layered Ni-Rich Cathode Materials. *Angewandte Chemie*, 2022: e202207225.

[2] Sun J, et al. Advanced single-crystal layered Ni-rich cathode materials for next-generation high-energy-density and long-life Li-ion batteries. *Physical Review Materials*, 2022, 6(7): 070201.

2. 装置

X線回折装置 (XRD)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、Raman装置、グローブボックス (Glovebox)、充放電装置。

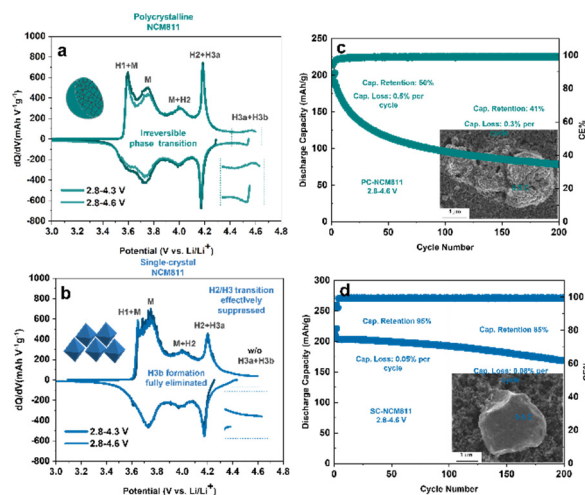


図1 作動電圧 4.3V と 4.6V の条件で、(a) 多結晶と (b) 単結晶の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ 正極材料の dQ/dV 曲線である。2.8-4.6V 電圧範囲、0.5C 充放電条件で、(c) 多結晶と (d) 単結晶の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ 正極材料 200 サイクル経て容量変化と形態変化である。

代表発表者 **SUN JIANMING (ソン ケンメイ)**
 所属 **(1)産業技術総合研究所
 省エネルギー研究部門・材料物性グループ
 (2)筑波大学システム情報工学研究群**
 問合せ先 **〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2
 TEL: 029-861-5754
 E-mail: sunjianming123@aist.go.jp**

■キーワード: (1) Li-ion 電池
 (2) Ni-rich 正極材料
 (3) 単結晶粒子

■共同研究者: CAO XIN, 劉銀珠 (産業技術総合研究所
 省エネルギー研究部門・材料物性グループ)