Li(NiMnCo)O2の劣化機構分析

Deterioration mechanism analysis of Li(NiMnCo)O₂

<u>八尋 惇平 a</u>, 久留島 康輔 a, 国須 正洋 a, 山中 恵介 b, 太田 俊明 b Jumpei Yahiro^a, Kousuke Kurusima^a, Masahiro Kunisu^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

> ^a(株)東レリサーチセンター,^b立命館大学 SR センター ^aToray Research Center, Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

> > e-mail: Jumpei_Yahiro@trc.toray.co.jp

リチウムイオン電池の正極材である Li(NiMnCo)O₂ (NMC)は長期使用によって容量低下などを引き起こす。この劣化機構を分析するため、Ni L₃端、Ni K端 XAFS を実施した。結果として、NMC は表面とバルクで劣化機構が異なることが分かった。表面では劣化によって NMC に比べて価数変化が鈍い失活成分が生成した可能性が考えられた。一方で、バルクでは一部の Ni が NMC の主成分である層状岩塩構造内で Ni⁴⁺のまま充放電に寄与しなくなる可能性が考えられた。

The Li(NiMnCo)O₂ (NMC), a positive-electrode of a lithium-ion battery, causes the capacity deterioration by long-term use. We carried out the Ni L_3 and K edge XAFS measurements and STEM observation to estimate this deterioration mechanism. As a result, we found that NMC had different deterioration mechanisms between the surface and bulk. In the surface, it was considered that the inactivated component was generated. On the other hand, in bulk, it was considered that several amount of Ni in the layered rock salt structure fixed the state of Ni⁴⁺ regardless of charge.

Keywords: lithium-ion battery, positive-electrode, Ni L₃ edge XAFS, Ni K edge XAFS, STEM.

背景と研究目的

リチウムイオン電池はスマートフォンなどの小型電子機器から電気自動車まで、様々な分野に広く普及しており、これら機器の高度化に従い、大容量化や安全性の向上など、様々な性能向上が求められている。Li(NiMnCo)O₂ (NMC) や Li(NiCoAl)O₂ (NCA) など、三元系の正極活物質は、高価な Co の使用を抑え、加えて安定性を高めることを目的として開発が進められ、現在多く利用されている。NMC は安定性が高い、NCA はエネルギー密度が高いなど、NMC と NCA ではそれぞれで性能に一長一短があることから、どちらも今後の需要は高いと考えられる。一方で、これら正極材は長期使用により、抵抗増加や容量低下といった電気特性の低下を引き起こす。この原因究明のために電気特性低下と正極活物質の変質の相関を調べるニーズは多い。NCA 正極では劣化分析について、いくつかの報告^[11]2]があり、弊社でも昨年 NCA 正極の正常品と劣化品について、Ni L_3 端 XAFS および STEM 観察から、劣化機構を総合的に評価し、第 57 回電池討論会にて報告した。一方で、NMC では NCA と電気特性や安定性が異なることから、劣化についても異なる機構で起こっていると考えられる。そのため、今回、NMC について、Ni L_3 端 XAFS、Ni K 端 XAFS、STEM 観察を用いて劣化分析を実施した。

実験

劣化試験について、正極活物質にLi(NiMnCo)O2正極(Ni:Co:Mn=5:2:3)、負極活物質にグラファイト、電解液にカーボネート系溶媒を用いて、積層型ラミネートセル(1100mAh)を作製し、以下の2つの試験を実施した。

- ・ 4.4V(過充電状態)を長期間強制的に維持させるフロート試験
- ・ 3V(放電状態)の保存試験

電池への負荷は、保存試験に比べて過充電状態でのフロート試験の方が極めて大きいため、フロー

ト試験を実施した試料の方が劣化は大きいと考えられる。

このフロート試験品(4.4Vフロート品)と保存試験品(3V保存品)について、正極をラミネート セルから取り出して試験セルを作製し、SOCを0%(3V(vs. Li+/Li))、100%(4.18V(vs. Li+/Li))に 調整した。SOCの調整後、試験セルから取り出した正極を溶媒で洗浄し、各種測定用にサンプリン グした。

Ni L3端XAFS測定は、立命館大学SRセンター BL11にて実施した。測定モードは全電子収量(TEY)、 蛍光収量(FY)を実施した。なお、測定までの化学状態変化を抑制するために、正極の取り出しか らエンドステーションへの導入まではアルゴン雰囲気下にて行った。また、Ni K端XAFS測定は、高 エネ研PF BL12Cにて実施し、STEM観察にはHAADF-STEM・EELSを使用した。どちらの測定もNi L3 端同様、試料を大気に晒さない環境で実施した。

結果、および、考察

Ni L₃端 XAFS について、Fig. 1、2 に 3V 保存品、4.4V フロート品の充電、放電状態の Ni L₃端 XANES 測定の結果 (TEY、FY) を示す。TEY と FY では TEY の方がより表面敏感な検出法となる。いず れのスペクトルにも低価数 (Ni²⁺~Ni³⁺) と高価数 (Ni³⁺~Ni⁴⁺) に由来するピークが認められた。 TEY について、放電状態では 4.4V フロート品は 3V 保存品に比べて低価数ピークが小さい傾向が認 められた。一方で、充電状態では 4.4V フロート品は 3V 保存品に比べて低価数ピークが大きく、高 価数ピークが小さい傾向が認められた。そのため、表面では放電時に正常時の価数 (Ni²⁺) まで下 がらず、充電時でも正常時の価数 (Ni⁴⁺) まで上がらない成分が存在する可能性が考えられた。こ の成分は NMC に比べて価数変化の少ない、もしくは、価数変化のない成分と推察される。FY につ いて、放電状態では TEY 同様、4.4V フロート品は 3V 保存品に比べて低価数ピークが小さい傾向が 認められた。一方で、充電状態ではスペクトル形状に顕著な変化は認められなかった (充電状態で の試料間のわずかな差は表面の劣化成分の寄与と考えられる)。そのため、より深い領域では充電時 は正常時の価数 (Ni⁴⁺) と同じものの、放電時に正常時の価数 (Ni²⁺) まで下がらない成分が存在す る可能性が考えられた。この成分は低価数になりにくい、もしくは、Ni⁴⁺のまま固まってしまった 成分と推察される。以上の結果から、表面とバルクでは失活成分の傾向に差が認められるため、表 面とバルクでは劣化機構が異なる可能性が考えられた。

Ni K端 XAFS 結果について、Fig. 3 に 3V 保存品、4.4V フロート品の充電、放電状態の Ni K端 XANES、FT-EXAFS の測定の結果を示す。Ni K端からは XANES ではバルクの Ni 価数の情報が得 られ、FT-EXAFS からはバルクでの Ni 周囲の構造の情報が得られる。XANES について、放電状態 では、両試料とも Ni³⁺が主成分であるが、4.4V フロート品は 3V 保存品に比べて、高価数を多く含 む傾向が認められた。一方、充電状態では、両試料とも Ni⁴⁺が主成分で、試料間で価数に変化は認 められなかった。FT-EXAFS について、いずれの試料もスペクトルは NMC と類似しており、Ni-O 結合 (1.0~2.0 Å 付近) と Ni-O-Ni 結合 (2.0~3.0 Å 付近) ピークが認められた。 放電状態では、4.4V フロート品は 3V 保存品に比べて、Ni-O 結合ピークが高い傾向が認められ、Ni-O-Ni 結合ピークに は顕著な差が認められなかった。一方、充電状態では、試料間で Ni 周囲の構造に変化は認められな かった。放電状態での試料間の差について、Ni-O 結合ピークにのみ強度差が認められたことから、 岩塩型などへの結晶構造の変化ではなく、Ni-Oの結合距離など Ni 周囲第一近接の変化に起因する と考えられる(一部が NiO などに変化する場合、標品との比較や理論計算から特に Ni-O-Ni 結合付 近にピークの変化がみられると考えられる)。NMC において、Ni³⁺は Ni⁴⁺に比べて Ni 周囲の対称性 は低い。FT-EXAFS のピークは対称性が低いほど、強度が小さくなることから、ピーク強度の差は Ni 周囲の対称性のよい Ni⁴⁺成分の増加に起因すると考えられる。そのため、放電状態では、劣化に よって Ni-O 結合ピークの強度が高くなったことから、Ni4+で層状岩塩構造を持つ成分が失活成分と して存在する可能性が考えられた。この傾向は Ni L₃端 XAFS の FY の結果で推察された Ni⁴⁺のまま 固まってしまった成分が存在する可能性と一致する。

以上の Ni L_3 端、K 端 XAFS の結果より、NMC は表面とバルクで劣化機構が異なり、表面では NMC に比べて価数変化が鈍くなった失活成分が生成した可能性があり、一方で、バルクでは一部 の Ni が層状岩塩構造内で Ni⁴⁺のまま充放電に寄与しなくなった可能性が考えられた。また、同試料 について STEM 観察も実施しており、表面およびバルクでの劣化の傾向はおおまかに一致している。 STEM では、表面には NiO や、NiO の Ni が一部 Li と置換した(Li_{0.5}Ni_{0.5})O のような構造が存在する 可能性がある。そのため、XAFS での表面の失活成分の傾向はこれらの存在に起因する可能性が考 えられた。

今後、Ni 以外に Co, Ni の L₃端や K 端のデータも取得していることから、これらを含めて、表面での失活成分の詳細の議論や、バルクでの Ni⁴⁺成分の失活に Co、Mn がどのように関係しているかなどを評価したい。



Fig. 1. Ni L_3 edge XANES spectra of the surface of positive electrode adjusted to the SOC.



Fig. 2. Ni L_3 edge XANES spectra of the bulk of positive electrode adjusted to the SOC.



Fig. 3. Ni K edge XANES (right) and FT-EXAFS (left) spectra of the positive electrode adjusted to the SOC.

参考文献

[1] H. Kobayashi, M. Shikano, S. Koike, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Journal of Power Sources, 174, 380-386

(2007).

[2] 野中敬正, 放射光, Vol.21, No.6, 313-319 (2008).

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

・本研究成果は第31回日本放射光学会年会にて成果公開予定である。