

Liリッチ正極材料の結晶構造制御による サイクル特性改善

Improvement of Cycle Durability of Li-rich Cathode Materials by Controlling Crystal Structure

酒井 智弘*

Tomohiro Sakai

電気自動車の普及に伴い、航続距離を延ばすためにエネルギー密度の高いLIB用正極材料が求められている。Liリッチ正極材料は放電容量が高いことから次世代正極材料として注目されているが、充放電サイクル特性が悪いことが課題となっている。

本開発ではLiリッチ正極材料の充放電サイクルに伴う容量低下の原因を調査し、サイクル特性の改善指針を得ることを試みた。TEM観察から、充放電サイクル特性の良好な試料は、空間群R-3mに帰属される結晶構造とC2/mに帰属される結晶構造とがc軸方向に層状に積層した、特異的なナノメートルスケール構造を持っていることが分かった。また、充放電サイクル特性の悪い試料はそのような構造を持っておらず、充電時に分相していることがXRD測定から判明した。これらの結果から、安定性の低い結晶構造が充電時の分相を引き起こし、結果として充放電サイクル中に正極材料から遷移金属が溶出することが充放電容量の低下の原因であると考えている。さらに我々は試料のXRD測定からサイクル特性を判断するより簡便な手法を見出し、このような特異的なドメイン構造は焼成温度が高い条件で得られやすいことが分かった。

Along with the popularization of electric vehicles, it's necessary to develop cathode materials with higher energy density for improving cruising distance. Li-rich cathode materials have high discharge capacity and are expected as future generation cathode materials, but their poor charge/discharge cycle characteristics are problems to be solved for practical use.

In this research, we have investigated the cause of capacity degradation of Li-rich cathode materials by charge/discharge cycles and tried to improve cycle durability. TEM observation indicated the sample with good cycle characteristics had a specific nanometer scale domain structure which crystal phases attributed to crystal groups R-3m and C2/m are layered in the c-axis direction. And it was shown that the sample with poor cycle characteristics had no specific domain structure and the phase separation caused by charging was observed from XRD measurement. We guess that the crystal structure with low stability causes the phase separation during charging, and as a result, the dissolution of transition metals from the cathode material causes the capacity degradation. Furthermore, we have thought about the easy-to-use procedure to estimate cycle durability of samples from the crystal structure and found that such a specific domain structure is easily obtained under synthesis conditions with high calcination temperature.

1. 緒言

ハイブリット車やプラグインハイブリット車、電気自動車等の普及が進む中で、それらに搭載される二次電池には出力特性、充放電サイクル特性及びエネルギー密度の向上が求められている。

LiCoO_2 や LiMeO_2 (Me=Ni, Co, Mn, 三元系正極材料) といった従来から用いられている正極材料は Fig. 1 (a) に示す空間群R-3mに帰属され、Li層と遷移金属層が交互に積み重なった層状構造を有している。この材料系ではリチウムイオンがリチウム層を拡散することでリチウム挿入・脱離が起こり、遷移金属の酸化還元により電荷補償されることで、充放電に伴う電荷の移動が行われる。一方で Fig. 1 (b) に示すような、空間群C2/mに帰属される層状構造を持つ Li_2MnO_3 は遷移金属層にもリチウムが存在するためリチウム含有量が多く、理論容量が高い。また、比較的安価なマンガで構成されていることから、放電容量当たりのコスト低下が期待できるが、 Li_2MnO_3 はマンガが+4価で安定であることからリチウムを引く抜く際に電荷補償ができず、電気的に不活性で電池に用いることはできなかった。しかし、Thackerayらが Li_2MnO_3 - LiMeO_2 (Me=Ni, Co, Mn) の固溶体 (Liリッチ正極材料) を合成し、従来から用いられている三元系正極材料 (~4.3V) よりも高い電圧 ($\geq 4.5\text{V}$) で充電することで正極材料が活性化され、高容量を発現できることを見出したことから盛んに研究されることになった⁽¹⁾。

活性化の機構については諸説あるが、充電時に過酸化物が生成し酸素が電荷補償に寄与することで、従来の遷移金属の価数変化で電荷補償される系よりも多くのリチウムを結晶中から引き抜くことが可能であると報告されている⁽²⁾。しかしながら、高電位充電に起因すると考えられる充放電サイクル特性の低下が課題であり、実用化のためには充放電サイクル後の容量低下の原因究明とその改善が必要である。Liリッチ正極材料を用いたリチウムイオン二次電池の充放電サイクル後の放電容量の低下については、正極材料から遷移金属が溶出し、負極側に堆積することで起きることが山本らにより示されている⁽³⁾。Fig. 2は正極材料中に含まれる遷移金属量に対する遷移金属溶出量に対して

100サイクル後の容量維持率をプロットしたものである。本開発においても遷移金属溶出量と放電容量の低下に相関性があるデータを得ており、さらに遷移金属の溶出量にどのような要因が影響しているのか検討を進めた。

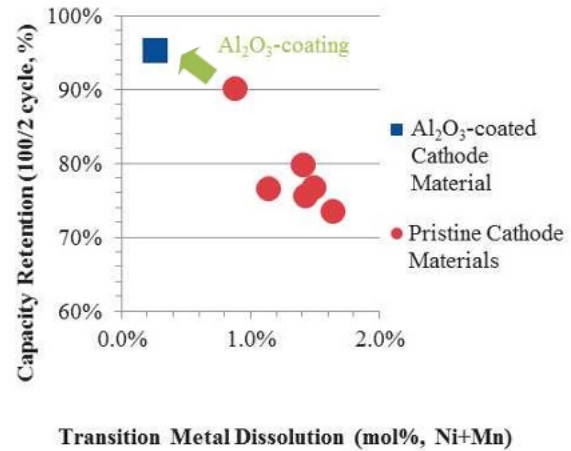


Fig. 2 Relationship between Capacity Retention and Transition Metal Dissolution.

2. 実験方法

Liリッチ正極材料の合成は共沈法により合成した水酸化物前駆体と炭酸リチウムとの固相反応により行った。組成は $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 = \text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2.5}$ となるように調整した。得られた正極材料は導電助剤、バインダーと混合してAl集電箔上に塗工した。作製した電極シートと人造黒鉛負極を用いてラミネートセルを作製し、電池評価を行った。初回活性化は0.1Cの4.75V-定電流充電、0.1Cの2V-定電流放電とし、充放電サイクル評価は1Cの4.45V-定電流充電後に電流値が0.007Cとなるまで定電圧充電、1Cの2V-定電流放電とした。

結晶構造の解析にはXRD、TEMを用いた。(003)ピークについて解析ソフトウェア (CSDA、リガク社) を用いて結晶子径分布解析を行った。また、TEMの電子線回折スポットからC2/mに帰属されるスポットに絞って結像することで一次粒子内のR-3mとC2/mのドメイン構造を観察した。放電状態及び充電状態のXRDに関しては対極にリチウム金属を使用

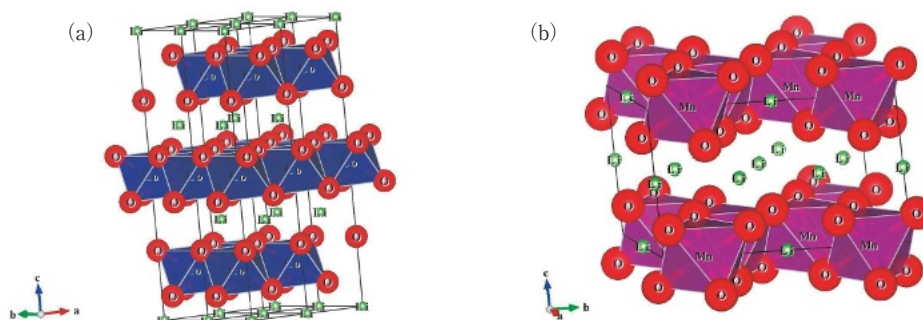


Fig. 1 Crystal Structure of Cathode Materials, (a) LiMeO_2 (Me=Ni, Co, Mn), R-3m, (b) Li_2MnO_3 , C2/m.

したフランジセルを作製し、充放電後にアルゴングローブボックス内でセルを解体して、取り出した電極シートをジエチルカーボネートで洗浄・乾燥した後、測定を行った。

3. 結晶構造解析

3.1. 初期の結晶構造

充放電サイクルに伴う正極材からの遷移金属溶出が放電容量低下の原因となっていることが分かっているが、遷移金属溶出量にどのような要因が影響しているかは判明していない。正極材はリチウムイオンの挿入・脱離によって膨張収縮を繰り返すことから、初期の結晶構造が遷移金属の溶出量に影響する可能性があるのではないかと考えた。そこで、Fig. 3に示した充放電サイクル特性の違う2つの試料間で合成後の初期の結晶構造の比較を行った。Sample A及びSample Bのサイクル後の遷移金属溶出量はそれぞれ1.48mol%、0.87mol%である。Mn/Niの溶出比はSample Aでは2.7と組成比に近いのに対しSample Bでは1.9となっており、比較的NiよりもMnの溶出量が減少していることが示唆される。また、Sample Aは焼成温度が965℃、Sample Bは焼成温度が990℃であることが合成条件の相違点である。Sample Bは100サイクルまで線型的に容量低下が起きているのに対し、Sample Aは途中で放電容量の急劣化が起きている。このような放電容量の急劣化が起きる試料について、複数のセルを準備してそれぞれサイクル数を変えた状態で分析し遷移金属溶出量を測定したが、急劣化の前後で遷移金属溶出量が不連続に増加している様子は観察されなかった。このことから負極表面への堆積物量がある閾値を超えると、急激に放電容量が低下することが示唆される。遷移金属の溶出が進むと負極とセパレータの界面に反応生成物が析出する様子が観察されており、セパレータの細孔の閉塞や負極表面の不活化が起きていると考えている。

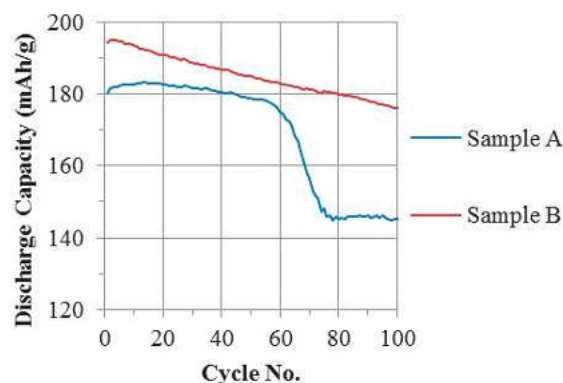


Fig. 3 Relationship between Discharge Capacity and Cycle Number.

Fig. 4にそれぞれの試料のXRDプロファイルを示した。R-3m相の(003)面のピークや超格子ピークについて比較したが、(003)面のピーク半値幅や超格子ピークの裾の引き方などわずかな違いは見られるものの、定量的な結晶構造の違いを議論することは困難であった。そこでより詳細な検討をするため、Fig. 5に示すようにTEMを用いた電子線回折パターンを比較を行った。矢印で示した回折スポットがC2/m相からのみ現れる回折スポットであり、その他の回折スポットはR-3m相、C2/m相のどちらからも現れる回折スポットである。充放電サイクル特性の良好なSample BはC2/m相の回折スポットが明瞭に分かれていることが観察され、これが前述の超格子ピークの裾の引き方と対応しているものと思われる。これらの結果はSample BのC2/m相の結晶性がSample Aと比較して高くなっていることを示唆している。

次にR-3m相及びC2/m相のドメイン構造がどのようになっているかの観察を行った。上記のC2/m相からのみ現れる回折スポットに解析エリアを絞って結像させることで、C2/m相のドメインだけを明るく表示させたTEM像をFig. 6に示す。Liリッチ正極材料は固溶体系系と言われることもあるが、実際にはR-3m相とC2/m相の層状ドメイン構造を形成しており、それぞれの結晶相は相分離していることが分かった。ま

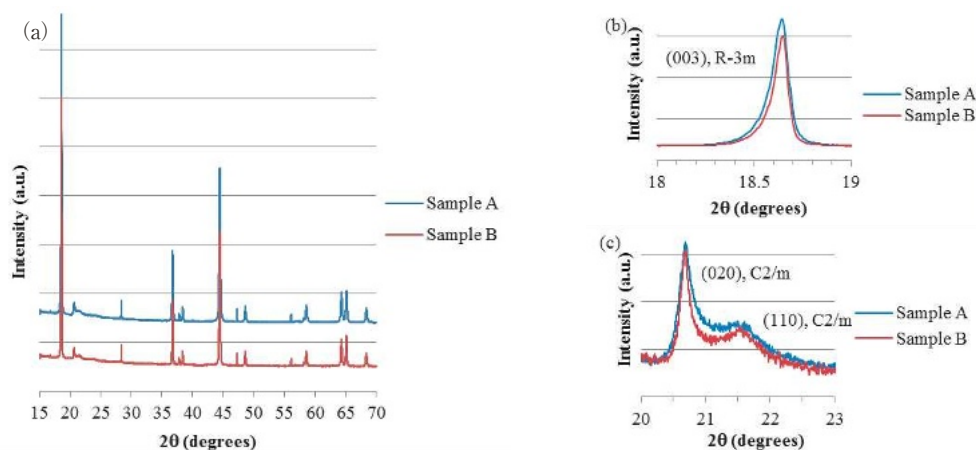


Fig. 4 XRD Profiles of As-prepared Cathode Materials, (a)Overall View, (b) [003] Peak, (c)Superlattice Peak.

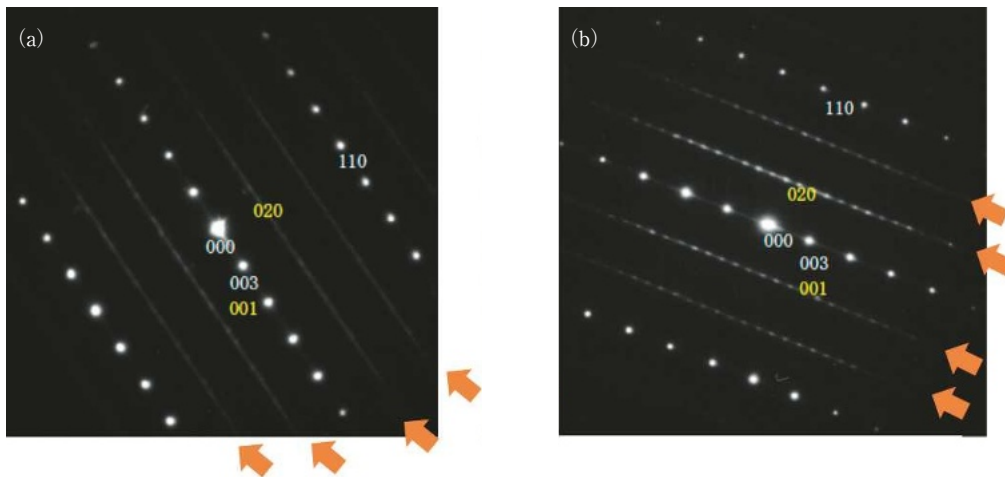


Fig. 5 Electron Beam Diffraction of As-prepared Cathode Materials, [1-10] zone axis in R-3m and [100] zone axis in C2/m, (a) Sample A, (b) Sample B.

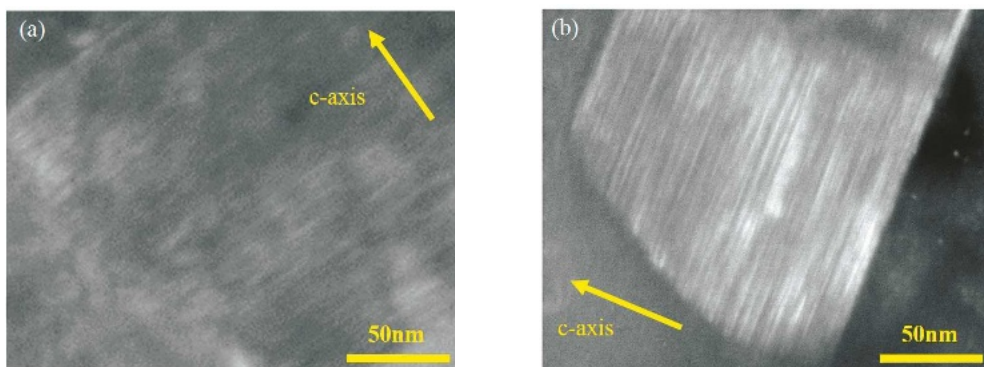


Fig.6 TEM Images from Electron Diffraction Spot of C2/m Phase, (a) Sample A, (b) Sample B.

た、結晶方位解析から層状ドメインはc軸方向にナノメートルスケールで堆積していることが示されている。両試料を比較するとSample Aは比較的全体的に像が暗く、R-3m相中にC2/m相が点在しているのに対し、Sample Bでは各ドメインが明瞭に分離した層状構造をとっている。焼成温度を高くすることでこのようなドメイン構造が形成されていることから、こちらの方がより結晶構造の安定性が高い構造であると考えられる。

前述のようなドメイン構造が放電サイクル特性に及ぼす影響については以下のような考察をしている。結晶中のリチウムイオン拡散はリチウム層内のab軸方向に起こるため、ab軸方向に層状に広がったドメインが形成されている場合は、拡散方向の抵抗が減少していることが考えられる。また、リチウム挿入・脱離に伴って体積変化が起きるため、積層構造が途中でずれているとクラックの起点となり、遷移金属の溶出の原因となることも考えられる。

3.2. 結晶子径分布

ここまでの結果から、R-3m相とC2/m相が明確な層状ドメイン構造をとっている方が遷移金属溶出量を抑制できる可能性が示唆された。しかしながら、TEMによる解析方法では非常に手間がかかるため、

XRDプロファイルから簡便に試料特性を評価する手法を検討した。c軸方向のドメイン構造を評価するために、(003)面のピークを用いた結晶子径分布解析を試みた。解析結果をFig. 7に示す。Sample Bの方が結晶子径分布が狭く、TEM観察で見られたドメイン構造の違いが反映されていると考えている。一方で、結晶子径のスケールはTEM観察で得られたドメイン厚みのスケールとはずれており、ドメイン構造の厚みが直接数値になっているわけではない点に注意が必要である。

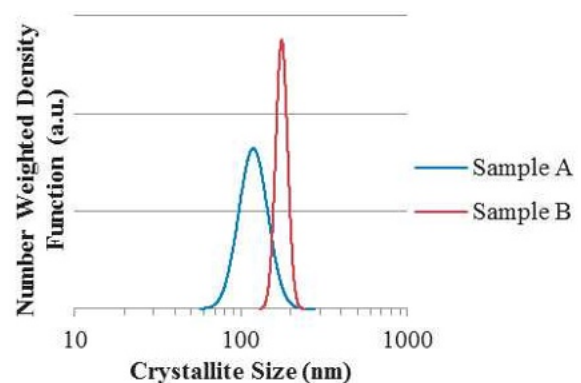


Fig. 7 Relationship between Number Weighted Density Function and Crystallite Size.

解析結果の解釈には引き続き検討が必要だが、得られた結果の妥当性を検証するため、系統的なデータ測定を行った。Fig. 8に同じ前駆体を用いてリチウム/遷移金属比及び焼成温度を変更した試料で、結晶子径分布の対数標準偏差を横軸に、150サイクル後の容量維持率を縦軸としたグラフを示す。また、Fig. 9に横軸を焼成温度に縦軸を結晶子径分布の対数標準偏差にしたグラフを示す。結晶子径分布の狭い方が容量維持率は良好であり、結晶子径分布は焼成温度が高い方が狭くなる傾向であることが読み取れる。焼成温度が同じで対数標準偏差の違う試料は仕込み原料のリチウム/遷移金属比が異なり、リチウム/遷移金属比が高い方が分布は狭くなる傾向にある。高温焼成時には原料中のリチウムが揮発することから、リチウムを理論値よりも多めに仕込むことで焼成時のリチウム揮発分が補填され、結晶性が高くなったためと考えている。これらの結果から遷移金属溶出量を抑制するためには焼成温度を高くして、結晶構造を均一にすることが有効なことが示された。一方で焼成温度を高くし過ぎるとリチウムの揮発による異相の発生や比表面積の低下に伴う放電容量の低下が危惧されるため、前駆体合成条件、焼成条件を含めたプロセスの最適化が必要である。

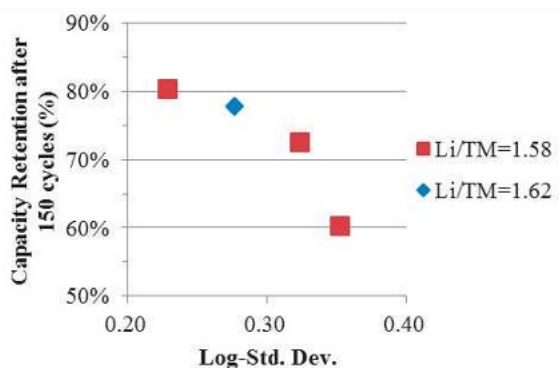


Fig. 8 Relationship between Capacity Retention and Log Standard Deviation of Crystallite Size Distribution. (TM : transition metal)

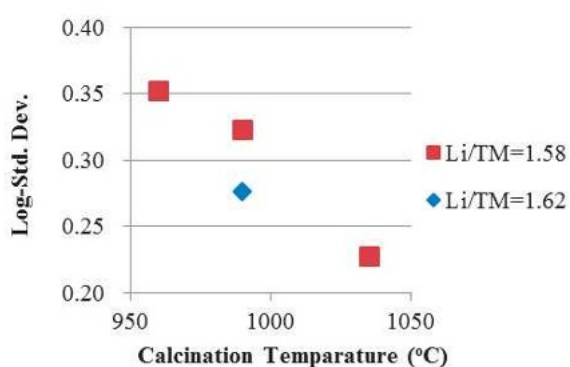


Fig. 9 Relationship between Log Standard Deviation of Crystallite Size Distribution and Calcination Temperature.

3.3. 充放電後の結晶構造

初期の結晶構造の特異的なドメイン構造が充放電時の結晶構造変化に与える影響を確認するため、Fig. 10に示した充放電サイクル特性を持つ試料を用いて、対極リチウムのハーフセルで初回活性化後に1Cで4.5V-定電流充電後に電流値が0.007Cとなるまで定電圧充電した状態及び1Cで2V-定電流放電した状態のXRD測定を行った。Sample A及びBは前述の試料と同じものである。Fig. 11, 12にそれぞれ放電状態と充電状態における(003)面のピークを示す。放電状態においてはいずれの試料も特に目立った違いは見られないが、充電状態においては充放電サイクル特性の悪い試料のみピークがスプリットしており、結晶相が分相している。この結果から、充放電サイクル特性の悪い試料では充電時に結晶構造の不均一化が進行し、局所的な過充電が起きて、遷移金属の溶出が促進されていると考えている。三元系正極材料 (mol比: Ni/Co/Mn=5/3/2) についても1Cの4.25V-定電流/定電圧充電を1.5h、1Cの2.75V-定電流放電のサイクルでは100サイクル後の遷移金属溶出量が0.04mol%とほとんど遷移金属溶出は起きないが、1Cの4.5V-定電流/定電圧充電を1.5h、2V-定電流放電の高電圧サイクルを行うと遷移金属溶出量が1.02mol%と多くなることが分かっている。Liリッチ正極材料においては、R-3m相とC2/m相の層状ドメイン構造を持つと結晶構造の安定性が高くなり、高電圧耐性が高くなっていることが示唆される。

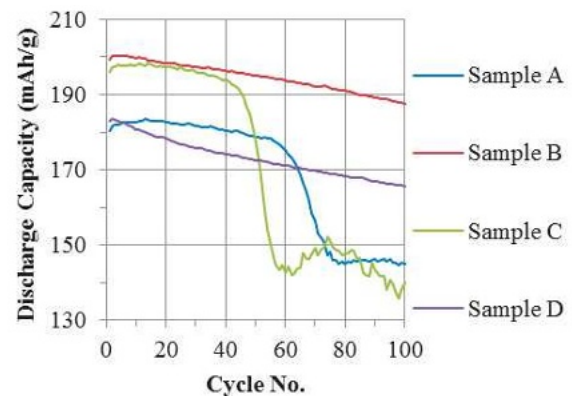


Fig. 10 Relationship between Discharge Capacity and Cycle Number.

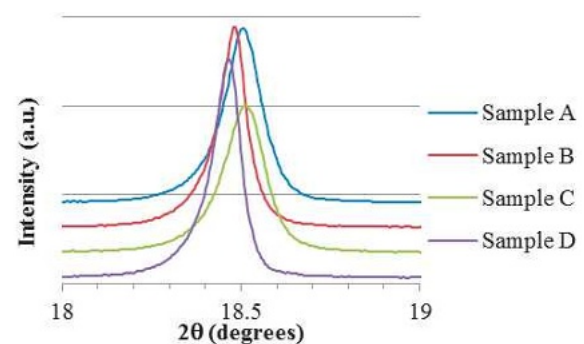


Fig. 11 XRD Profiles of Discharged State Samples.

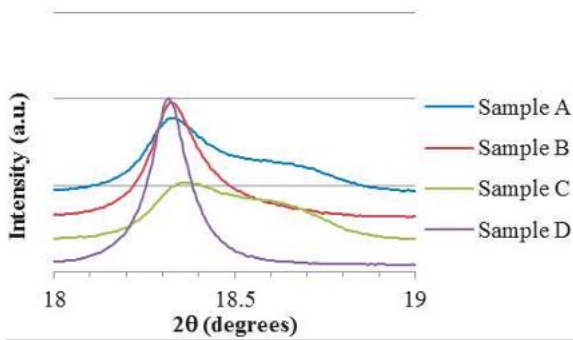


Fig. 12 XRD Profiles of Charged State Samples.

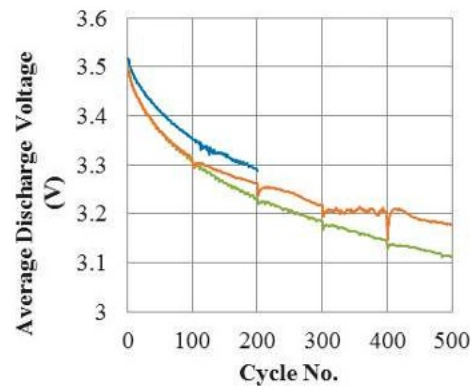


Fig. 14 Relationship between Discharge Voltage and Cycle Number.

4. 長期サイクル試験

サイクル特性を改善した試料について、長期サイクル試験を行った結果をFig. 13, 14に示す。評価には耐高電圧電解液添加剤を添加したもの、正極材料への Al_2O_3 コート処理を行ったもの、及びその両方を行ったものを用いた。 Al_2O_3 コート及び耐高電圧電解液添加剤はどちらも遷移金属溶出を抑制する効果があるという知見がある。なお、電解液添加剤の添加のみの試料については充放電効率が80%を切るまで低下してしまったため、充放電サイクルを途中で停止した。また、100サイクル毎にスパイクが出ているのはグラフには記載していないが0.1C充放電を入れているためである。 Al_2O_3 コート処理、耐高電圧添加剤の添加のみでは500サイクルまでに放電容量の急劣化が起きているが、両方を行ったものについてはそのような急劣化が見られず、500サイクル時点で86%の容量維持率を得ることができた。高い放電容量維持率を得ることができた一方で、平均放電電圧が低下していることをさらなる課題として認識している。平均放電電圧の低下は放電カーブの解析から高レートの放電ではIRドロップの増大、低レートの放電では放電中期の電圧低下の影響が大きいことが分かっている。充放電サイクル後のTEM観察やXAFSから+3価のマンガンの生成、結晶中の欠陥の増加や一次粒子表面の異相生成が観察されており、これらがリチウムイオンの拡散抵抗の増加の要因となっていると考えている。

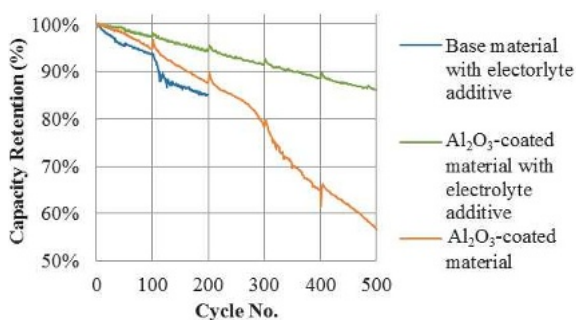


Fig. 13 Relationship between Capacity Retention and Cycle Number.

5. 結言

次世代正極材料として期待されているLiリッチ正極材料の充放電サイクルに伴う放電容量低下の原因究明及び改善の方向性の検討を行った。検討の結果、R-3m相とC2/m相がc軸方向に積層した、特異的なナノメートルスケールのドメイン構造をとることで充電状態での結晶構造を安定化し、遷移金属の溶出及びそれに伴う放電容量の低下を抑制できることが示された。また、結晶構造の簡易的な判断基準としてR-3m相の(003)面のXRDピークを用いた結晶子径分布解析が使えることを示した。この手法を用いて原料仕込みのリチウム/遷移金属比や焼成温度が高い方が望ましい結晶構造を得られやすいことが分かった。一方で、単に焼成温度を高くしてしまうとリチウムに揮発による焼成時の異相の発生、比表面積の低下に伴う放電容量の低下などが危惧されるため、前駆体合成条件も含めた合成プロセスの最適化が必要となる。

得られた試料について、 Al_2O_3 コート処理及び耐高電圧電解液添加剤の添加を行い、長期サイクル試験を行った。その結果、500サイクル時点で容量維持率86%と良好な値を得ることができたが、平均放電電圧の低下が課題となっている。今後、さらなる改善のためには+3価のマンガンや結晶中の欠陥、一次粒子表面の異相の発生を抑制することが必要となる。

—参考文献—

- (1) M. M. Thackeray et al., *Electrochem. Commun.*, **6**, 1085 (2004).
- (2) M. Oishi et al., *J. Power Sources*, **276**, 89 (2015).
- (3) S. Yamamoto et al., *J. Power Sources*, **278**, 76 (2015).