

2014B5094, 2015A5391, 2015B5391

BL16XU, BL16B2

## 放射光を用いた高エネルギーバッテリー正極材料の劣化メカニズム解析 Synchrotron Radiation Analysis of Degradation Mechanism of Cathode Materials on High-energy Li Ion Battery

高橋 伊久磨<sup>1</sup>, 大間 敦史<sup>1</sup>, 高尾 直樹<sup>2</sup>, 伊藤 孝憲<sup>2</sup>Ikuma Takahashi<sup>1</sup>, Atsushi Ohma<sup>1</sup>, Naoki Takao<sup>2</sup>, Takanori Itoh<sup>2</sup><sup>1</sup>日産自動車株式会社, <sup>2</sup>株式会社日産アーク<sup>1</sup>Nissan Motor Co., Ltd., <sup>2</sup>NISSAN ARC, LTD.

高エネルギーLi イオン電池の電極材料である Ni-rich 正極に関して、充放電サイクルによる劣化メカニズム解明に向けた検討を行なっている。本検討では、Ni-rich 正極の充放電サイクルにおける SEI 形成とバルク構造変化について、HAXPES、放射光 XRD、および XAS を用いて分析を行なった。その結果、初回充放電により活物質界面では SEI が形成され、活物質バルクでは活物質の割れを示唆する結果が得られた。その後の充放電サイクルでは、SEI の成長の観測ができた一方で、活物質バルクでは結晶構造、電子状態、局所構造の変化は小さいことが分かった。これらの現象と電気化学特性の関係から、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の劣化要因は、SEI 形成による抵抗上昇の影響の大きいことが明らかとなった。

キーワード : HAXPES, S-XRD, XAS, リチウムイオン電池, 正極材料

### 背景と研究目的

Li 過剰層状酸化物 (Li-rich) 正極は 250 mAh/g 以上、Ni 濃度を高めた層状酸化物 (Ni-rich) 正極は約 200 mAh/g の容量を可逆的に示すことから、高エネルギー化を目指した次世代 Li イオン電池の正極材料として注目されている。これらの正極材料の実用化に向けた課題の一つに、充放電サイクルにより、放電時の電位低下と容量低下を伴う劣化がある。Li-rich 正極の劣化状態分析・構造解析に関しては多くの研究報告があり、我々においても放射光による X-ray absorption spectroscopy (XAS) 測定と X-ray diffraction spectroscopy (XDS) 測定を用いて、充放電サイクル中の遷移金属における遷移金属サイトと Li サイト間の移動量を定量的に明らかにし、Li-rich 正極活物質の充放電サイクル中の劣化メカニズムについて報告している[1, 2]。このような放射光を用いた Li イオン電池電極活物質の劣化状態分析・構造解析には、上記手法のみならず、活物質界面状態分析として Hard X-ray photoelectron spectroscopy

(HAXPES)、活物質バルク構造解析として Synchrotron X-ray diffraction (S-XRD) も有効な手法であることが示されている[3, 4]。

一方の Ni-rich 正極に関しても、充放電サイクルにおける劣化構造解析に関する研究は多くなされている。例えば、高電位作動による電解質の酸化分解物が活物質界面に被覆物 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) を形成し、インピーダンス上昇によって劣化することが報告されている[5-7]。また、充放電によって活物質表面の構造が層状型から岩塩型に変化し、その結果、電荷移動抵抗の上昇、活物質内の Li 拡散の低下が起り、劣化が進行する劣化現象についても報告されている[8-11]。加えて、近年の研究では、活物質バルクに関係する劣化現象として、Ni-rich 正極においては充放電中の活物質体積の膨張収縮が大きく、局所的な応力歪みによって活物質が割れ、活物質内の Li 拡散ネットワークの低下や活物質と電解質との新生面上における SEI 形成による劣化現象も報告されている[12-14]。

以上のように、Ni-rich 正極には複数の劣化因子の存在が報告されている。しかしながら、各現象が劣化にどの程度寄与しているのかを明らかにするためには、さらなる検証が必要である。そこで本検討では、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の活物質界面上の SEI 形成とバルク構造変化が劣化に及ぼす影響について比較検討することを目的として、界面状態分析に有効な HAXPES とバルク構造解析に有効な S-XRD と XAS を用いて解析を行ない、これらの劣化因子が電気化学特性に与える影響について考察した。

### 実験

Ni-rich 正極には  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$  を用いた。この正極を作用極、対極に Li 金属、電解質に 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  / ethylene carbonate : diethyl carbonate (3/7 volume ratio) で構成したコインセルを用いて、2.5 – 4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の電位範囲で充放電サイクルを行なった。充放電前の電極、初回充放電後、100 サイクル後 (以下、それぞれ Pristine、Initial、100 cycle と記す) の放電状態において解体した Ni-rich 正極に対し、放射光分析を下記条件で行なった。HAXPES 測定は、SPring-8 の BL28XU において、入射エネルギーを 8 keV、入射角度は  $1^\circ$  (測定深さは約 20 nm)、測定エリアは  $2 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$ 、サンプルは大気非曝露の環境下で C、O、F の 3 元素に対して行なった。S-XRD 測定は、あいしシンクロトロン光センターの BL5S2 において、入射エネルギーを 17.7 keV、入射 X 線サイズは  $0.35 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 、検出器に PILATUS 100k を用いて、サンプルはキャピラリーに詰めて行なった。この時の結晶構造解析は、RIETAN-FP プログラムを用いたリートベルト解析により行なった。XAS 測定は、SPring-8 の BL-16B2 において、入射エネルギーを Ni、Co、Mn の K 端の吸収端とし、検出器にはイオンチャンバーを用い、サンプルはペレット成型して透過法により行なった。

### 結果および考察

初回充放電後の 1 サイクル目と 100 サイクル目の 0.1 C における放電曲線を Fig. 1 に示す。100 サイクル後には、放電電位、放電容

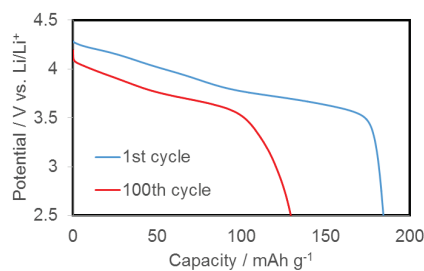


Fig. 1. 0.1 C discharge curves of Ni-rich at 1st and 100th cycle.

量ともに低下する。また、1 サイクル目と 100 サイクル目の放電曲線を比較すると、100 サイクル目は放電直後の電位低下分が大きくなっており、劣化時には抵抗が上昇する現象を示している。

次に、HAXPES の C1s、O1s、F1s のスペクトルを Fig. 2 (a) - (c) にそれぞれ示す。C 1s、O 1s のスペクトルに関して、Initial で  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  やアルキルカーボネート由来のピークが観測され、100 cycle ではそれらのピーク強度が増加している。また、F 1s のスペクトルに関して、Initial で LiF 由来のピークが観測され、100 cycle ではそのピーク強度が増加している。ここで、電解質溶媒の分解に由来する C

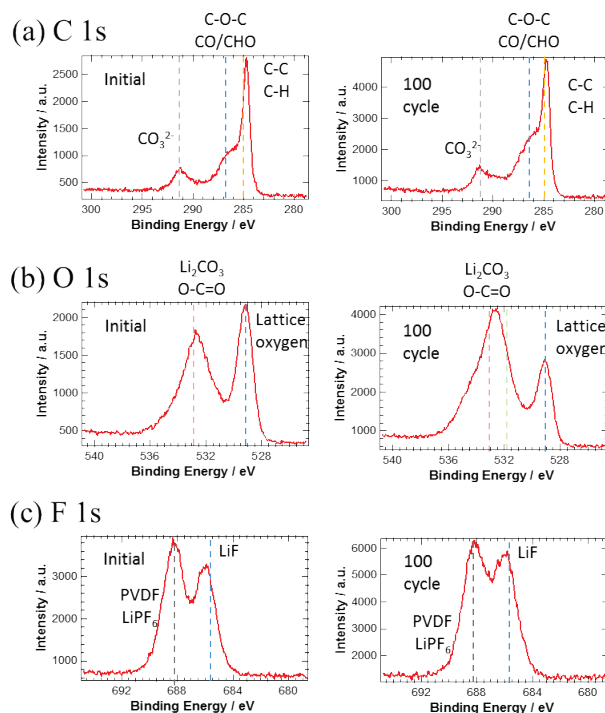


Fig. 2. HAXPES spectra of (a) C1s, (b) O1s, and (c) F1s at Initial and 100 cycle.

と O、電解質塩の分解に由来する F の 2 つに分類し、それぞれの HAXPES スペクトル変化から、充放電サイクルによる活物質界面で起こりうる現象について考察する。電解質溶媒は、初回充放電から分解が始まり、それによって  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  やアルキルカーボネートが生成し、100 サイクル後ではそれらの生成量は著しく増加する。また、電解質塩においても、初回充放電で  $\text{LiF}$  が生成し、100 サイクル後はその生成量が増加する。以上から、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極活物質の界面では、初回充放電で電解質溶媒・塩ともに分解され、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、アルキルカーボネート、 $\text{LiF}$  を主成分とする SEI を形成し、その後の充放電サイクルにより成長していると言える。

次に、S-XRD 測定によるリートベルト解析から得られた主な結晶構造パラメータとシェラー式から求めた結晶子径を Table 1 に示す。注目すべき点は、初回充放電により、結晶子径が約半分になっている。これは、充放電時の膨張収縮に伴った活物質の割れを示していると考えられる[15]。しかしながら、初回充放電後は結晶子径の変化はほぼ見られず、活物質の割れは進行しないことが推測される。

Table 1. Ni-rich crystal structure parameters of Pristine, Initial, and 100 cycle.

Parameter	Pristine	Initial	100 cycle
$R_{wp}$	5.755	5.241	4.932
$R_e$	3.838	3.603	3.433
$S$	2.771	2.407	2.314
$R_B$	1.371	0.871	1.047
$R_F$	0.721	0.439	0.546
a axis / Å	2.87838(6)	2.87864(6)	2.87505(6)
c axis / Å	14.2105(4)	14.2231(4)	14.2501(4)
M-O length / Å	1.972(2)	1.973(2)	1.965(2)
Crystalline diameter/nm	223(3)	125(2)	130(2)

また、Pristine と Initial においては、結晶構造パラメータはほぼ同値を示したが、100 cycle においては M-O 結合長が短くなり、c 軸長が長くなっていることから、遷移金属価数の増加を示す結果となっている。これは、100 サイクル後は抵抗上昇によって Li が活物質に

戻りきっていない可能性が考えられる。ただし、1 サイクル目と 100 サイクル目における放電曲線の大きな変化と対応するような結晶構造パラメータの変化は見られていない。

続いて各状態の Ni、Co、Mn の K 端の XANES スペクトルと EXAFS から求めた動径構造関数を Fig. 3 (a) - (f) に各元素それぞれに示す。Ni-rich 活物質中で最も高濃度である Ni 元素に関して、XANES スペクトルのピークトップのエネルギーが、初回充電後にわずかに高エネルギー側にシフトしており、Ni の価数増加を示している可能性が考えられる。また、動径構造関数においては、Ni-O を表す最近接のピーク、Ni-M を表す第二近接のピークともにほとんど変化はない。いずれにしても、Ni の電子状態、Ni 周辺の局所構造ともに、S-XRD の結果同様に充放電サイクルによる放電曲線の大きな変化と対応するような変化は見られなかった。Mn、Co K 端の XANES、動径構造関数においても、充放電サイクルによるスペクトル変化はほとんど見られない。

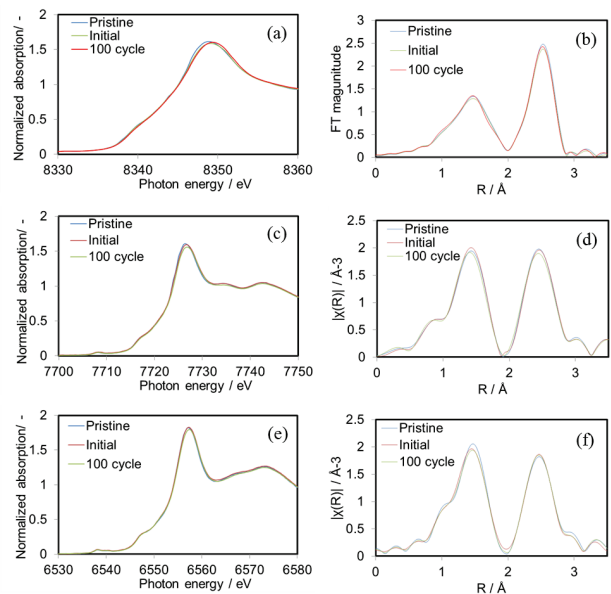


Fig. 3. XANES spectra of (a) Ni, (c) Co, and (e) Mn and the radical structure function spectra of (b) Ni, (d) Co and (f) Mn.

ここで、本検討の放射光を用いた分析結果から、充放電サイクルによる Ni-rich 正極の構造・状態変化についてまとめる。初回充放電により活物質界面では電解質塩、溶媒の酸化分解により SEI が形成し、活物質バルクでは

活物質の割れを示唆する結果が得られた。その後の充放電サイクルでは、SEI の成長の観測ができた一方で、活物質バルクでは結晶構造、電子状態、局所構造の変化は小さいことが分かった。これらの構造・状態変化と電気化学特性の変化から総合的に考察すると、充放電サイクルにおける Ni-rich 正極の劣化要因は、活物質バルクの構造変化と比較して、SEI 形成による抵抗上昇の影響の大きいことを示す結果が得られた。

### 今後の課題

本検討により、充放電サイクルによる Ni-rich 正極の劣化に対し、SEI 形成とバルク構造変化と電気化学特性の関係について議論可能となった。今後は、もう一つの劣化要因である活物質表層構造変化と電気化学特性の関係について明らかにし、劣化主要因の特定、劣化メカニズム解明に向けた検討を行なう。

### 謝辞

この成果の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) の結果得られたものです。

### 参考文献

- [1] 高橋ら, 第 58 回電池討論会 1A26 (2017)
- [2] I. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 27109 (2016)
- [3] B. Philippe et al., *J. Electrochem. Soc.* **163** (2), A178 (2016)
- [4] J. McBreen, *J. Sol. State Electrochem.* **13** (7), 1051 (2009)
- [5] D. Aurbach et al., *J. Power Sources* **165**, 491 (2007)
- [6] N. Dupre et al., *J. Electrochem. Soc.* **156**, C180 (2009)
- [7] W. Liu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4440 (2015)
- [8] K. Kang et al., *Phys. Rev. B* **74**, 094105 (2006)
- [9] K.W. Nam et al., *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1047 (2013)
- [10] F. Lin et al., *Nat. Commun.* **5**, 3529 (2014)

- [11] A. Manthiram et al., *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501010 (2016)
- [12] E.J. Lee et al., *Nano Lett.* **14**, 4873 (2014)
- [13] H. Kim et al., *Nano Lett.* **15**, 2111 (2015)
- [14] B. Song et al., *J. Mater. Chem. A* **3**, 18171 (2015)
- [15] Y.K. Sun et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13411 (2005)