

2014B5094, 2015A5391, 2016A5093,  
2016B5090, 2016A7602, 2016B7610,  
2017A7610

BL16XU, BL16B2, BL28XU

## 充放電サイクル中のリチウム過剰層状酸化物正極の構造変化過程と その電気化学劣化メカニズム

### Process of Structural Change and Its Electrochemical Degradation of Li-Rich Layered Oxide Cathodes during Charge–Discharge Cycles

高橋 伊久磨, 大間 敦史, 秦野 正治

Ikuma Takahashi, Atsushi Ohma, Masaharu Hatano

日産自動車株式会社  
Nissan Motor Co., Ltd.

Li 過剰層状酸化物正極の充放電における遷移金属 (TM) イオンの移動を伴った構造変化過程と、その電気化学劣化について、XDS と Cs-STEM による構造解析および第一原理計算を用いて検討を行なった。XDS と Cs-STEM の結果から、充放電サイクルにより、主に活物質粒子表層領域で Mn と Ni イオンが TM 層から Li 層へ移動し、NaCl 型の MnO、NiO を生成していることが分かった。これら実験結果と第一原理計算から、酸素欠陥の有する活物質表層において、Mn と Ni イオンが TM 層/Li 層間で不可逆な移動を起こし、NaCl 型の MnO、NiO が生成する構造変化の反応を推定した。充放電サイクルによる放電電位低下を伴う電気化学劣化は、活物質表面に生成した NiO、MnO が要因と考えられる。

キーワード：リチウムイオン電池, 正極材料, X-ray Diffraction Spectroscopy, 第一原理計算

#### 背景と研究目的

地球温暖化の要因の一つと考えられている CO<sub>2</sub> の自動車からの排出量抑制を目的として、電気自動車の普及が民間企業はもちろん各国の政策レベルで積極的に行われている。電気自動車のさらなる普及のためには多くの課題があるが、電源であるリチウムイオン電池のエネルギー密度向上もその一つで、そのために電池の正負極の活物質材料の研究開発が行われている。高容量正極活物質の候補として Li 過剰層状酸化物 (Li-rich)、Ni 濃度を高めた層状酸化物をはじめとしたさまざまな材料が注目されている。その中で、本報告で着目した Li-rich 正極は、250 mAh/g 以上の容量を示し、コスト、熱安定性に優れることから、次世代高エネルギー密度正極の候補として期待されている[1]。一方で、入出力特性、充放電サイクル耐久性の向上が実用化に向けた課題である。この入出力特性やサイクル耐久性

等の電気化学特性は、電池作動下における活物質の結晶構造と強い相関があり、そのため充放電サイクル中の結晶構造解析に関して多くの研究報告がある[2-4]。Li-rich 正極の充放電中の構造解析に関するこれまでの研究では、活物質の一部で、充電時に遷移金属 (TM) 層の TM イオンが Li 層に移動し、Li 層に移動した TM イオンが放電時に戻る可逆的な変化をすることが報告されている[5-7]。この TM イオンの移動は遅い過程であり、結果として入出力を低下させるとの報告もある[8]。また、充放電サイクル特性の劣化、つまり充放電サイクルにより放電時の容量/電位低下させる電気化学的劣化に関しては、活物質表面での酸素の放出と TM イオンの移動を伴いながら、初期構造の層状岩塩型から、スピネル型または岩塩型への変化により生じることが報告されている[9, 10]。このように過去の多くの研究から、Li-rich 正極における TM イオンの移

動は、入出力特性やサイクル特性の電気化学特性を支配する現象と考えられる。しかしながら、これまでの多くの研究は、劣化後の構造のみに着目した報告例が多く、劣化構造へ至る劣化過程、劣化時の構造と電気化学特性の関係を包括した劣化メカニズムはいまだ明らかになっていない。

そこで本研究では、TM イオンの移動に着目し、放射光による構造解析と計算科学を組み合わせて、充放電サイクル中の Li-rich 正極の構造変化過程と、それに伴った電気化学劣化について詳細に検討した。TM イオンの移動により変化した構造については、X-ray Diffraction Spectroscopy (XDS) により解析を行ない、Li 層中の TM イオンの移動量の変化と化学状態を推定した。加えて、第一原理計算により、移動により変化した構造のポテンシャルエネルギーを算出し、充放電サイクルによる Li-rich 正極の構造変化過程の検証を行ない、その構造変化に伴った電気化学劣化について考察した。

## 実験

本検討では、Li-rich 正極活物質として  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (日下レアメタル製)を用いた。この活物質に対して、BL16B2、BL16XUにおいて、X線吸収分光とX線回折測定により、一般的なLi-rich正極の構造を有することを確認した[11,12]。本Li-rich活物質と導電助剤とバインダーを94:4:2 (wt%) の比率で混合したものを正極合材電極とし、Li金属を負極、電解液に1.0M  $\text{LiPF}_6$  in ethylene carbonate : diethyl carbonate (3:7 vol%)で構成したコインセルを作製した。このコインセルに対し、活性化処理として電流値0.1C、電位範囲は2.0 - 4.8 Vの条件で充放電サイクルを1回行ない、その後電流値1.0 C、電位範囲は2.0 - 4.6 Vの条件で充放電サイクル試験を行なった。この充放電サイクル中の電気化学特性評価として、活性化後、50サイクル後、100サイクル後において、電流値0.1C、電位範囲2.0 - 4.6 Vの条件で容量確認を行ない、その後解体しBL28XU においてXDS測定と球面収差補正電子顕微鏡 (Cs-STEM) による活物質の構造解析を行なった。XDSの測定

条件は、入射エネルギーをMn, Co, Ni K-edgeの吸収エネルギーとし、透過XAFSを測定しながら、空間群 $R\text{-}3m$ における003、104の回折プロファイルを同時に取得した。得られた回折強度から異常分散項を求め、 $f''$ に対応するX-ray Absorption Fine Structure (XAFS)-likeスペクトルを抽出した。

## 結果および考察

Fig. 1 に活性化後 (LR-1)、50 サイクル後 (LR-50)、100 サイクル後 (LR-100) における0.1 Cの放電曲線を示す。100 サイクル後には約90%の容量維持率まで劣化が進行する。このときの放電曲線は、容量/電位低下が起こっており、本検討で用いた正極活物質は結晶構造と同様に典型的な Li-rich 正極の劣化挙動を示している [2]。

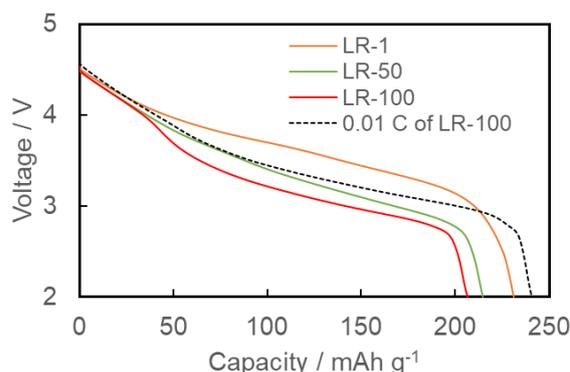


Fig. 1. Discharge curves of Li-rich cathode at 0.1C at after activation, 50 cycles, and 100 cycles (solid lines); Discharge curve at 0.01C after 100 cycles (dotted line).

次に XDS によって得られた電極塗布後 (LR-0) の電極を加えた各状態における TM 層中の Mn, Co, Ni の XAFS-like スペクトルを Fig. 2、Li 層中の Mn, Co, Ni の XAFS-like スペクトルを Fig. 3 に示す。Mn のスペクトルに関して、TM 層中の Mn は、活性化後から 100 サイクル後まで強度を含めスペクトル変化はほとんどなく、サイクルによる TM 層中の Mn の化学状態変化はないと言える。一方、Li 層の Mn のスペクトル強度は、充放電サイクル数増加に従い高まる。この挙動は、Mn イオンの TM 層から Li 層への移動による Li

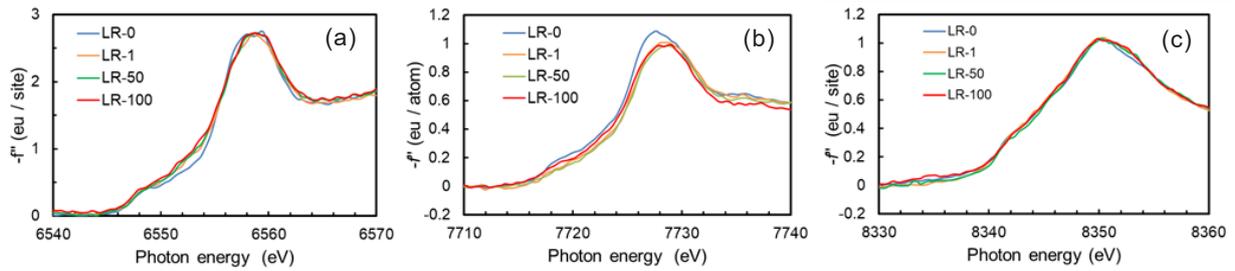


Fig. 2. XAFS-like spectra of (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni K-edges in the TM layer at LR-0, LR-1, LR-50, and LR-100.

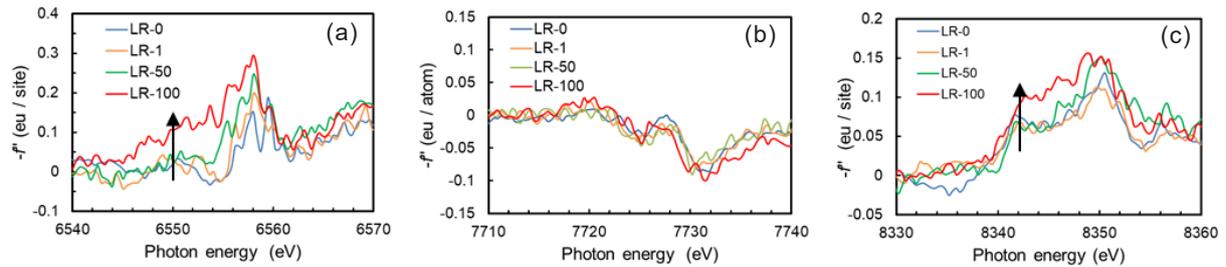


Fig. 3. XAFS-like spectra of (a) Mn, (b) Co, and (c) Ni K-edges in the Li layer at LR-0, LR-1, LR-50, and LR-100.

層の Mn 量の増加を示唆する。同時に、LR-100 における約 6550 eV での Mn のスペクトル強度は LR-1 の強度より高く、これは Li 層中の Mn イオンの価数が低下し  $Mn^{2+}$  に近いことを示唆する [13]。Co のスペクトルに関しては、電気化学測定前の状態から 100 サイクル後まで、TM 層中、Li 層中ともにほとんど変化しておらず、TM 層に Co イオンが安定して存在することを示している。Li 層中の Ni スペクトルに関して、LR-1 と LR-100 を比較すると、 $Ni^{2+}$  に対応する約 8341 eV のピーク強度が増加している [14]。これは、充放電サイクルにより、Ni イオンが TM 層から Li 層に移動し、かつ 2 価の状態になっていることを示唆する。

続いて、LR-1 と LR-100 における Cs-STEM 像を Fig. 4 に示す。初期においては、活物質の全体領域で層状岩塩型構造であるが、サイクル後には、バルクでは初期構造の層状岩塩型を維持しているものの、活物質表層領域では NaCl 型の相の生成が観測されており、構造変化は主に活物質表層領域で起こることが分かった。

ここで Li-rich 正極の充放電時の TM イオンの Li 層と TM 層間の移動現象 [5-7] と本実験結

果に基づき、Li-rich 正極における劣化メカニズムに関して考察する。充放電サイクルによる構造変化過程については、活物質の表層領域において、充電時に Li 層へ移動した Mn と Ni イオンが、放電時に TM 層へ戻らず、不可逆な反応となり、Li 層中へ蓄積していく。この時、本来 Li サイトである 3b サイトは Mn、Ni イオンに置換され、3a サイトの TM イオン、6c サイトの O と交互に配列されると、Cs-STEM で観測した MnO、NiO の NaCl 型へ変化する過程を推定した。この構造変化過程について、第一原理計算を用い、Mn イオンと Ni イオンが TM 層と Li 層それぞれに置換された構造のポテンシャルエネルギーを比較して検証を行なった。計算には、充放電状態を表す充電状態 (SOC) と、活物質表面を模擬するために酸素欠陥の有無を表す酸素欠陥量の 2 つのパラメータを用いた。この酸素欠陥については、Li-rich 正極は充電中に酸素を脱離し、活物質表面に酸素欠陥を形成することを多くの文献で報告されていることから [9, 10, 15]、活物質表面を模擬するために酸素欠陥量をパラメータとして用いた。つまり、活物質組成を  $Li_{1.2-x}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.52}O_{2-y}$  として

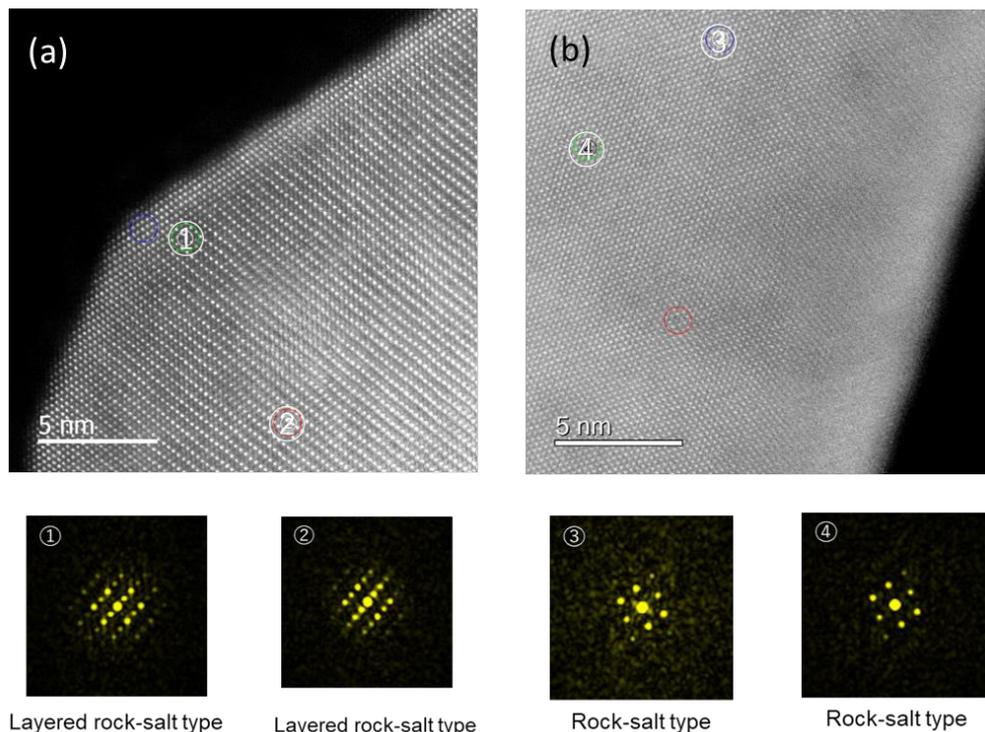


Fig. 4. Cs-STEM images and Fast Fourier Transformation patterns of the active materials on (a) LR-0 and (b) LR-100.

表し、SOC = 0 と 100 にそれぞれ対応した  $x = 0, 0.9$ 、酸素欠陥の有無に対応した  $y = 0, 0.17$  の数値を採用した。ここで、充電時の Li-rich 正極活物質の表層を模擬した  $x = 0.9$ 、 $y = 0.17$  に関して得られたポテンシャルエネルギーダイアグラムを Fig. 5 に示す。Ni イオンは、Li 層に存在する構造のポテンシャルエネルギー

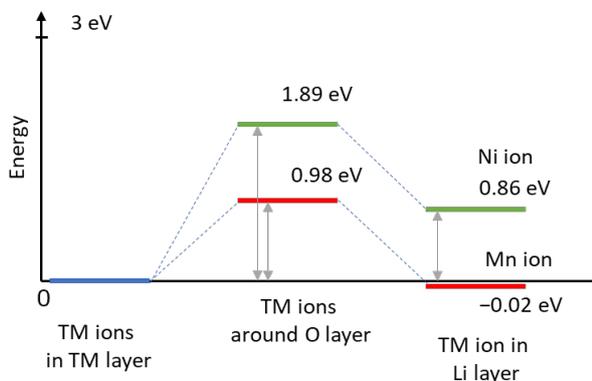


Fig. 5. Potential energy diagram of structures where Mn and Ni ions exist in the TM and Li layer in  $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_{1.83}$ .

ギーが TM 層に存在する構造のポテンシャルエネルギーよりも高く、放電時に TM 層に容易に戻り得る。一方、Mn イオンは、Li 層に存在する構造のポテンシャルエネルギーが TM 層に Mn イオンが存在する構造のポテンシャルエネルギーよりも低いため、Li 層に留まり蓄積される可能性を示している。この結果は、平衡論的に充放電サイクル中に TM 層と Li 層間で不可逆的な TM イオンの移動を引き起こすことを示している。ただし、酸素欠陥のないバルクを模擬した構造 ( $y = 0$ ) の場合、TM 層の Mn および Ni イオンの両方のポテンシャルエネルギーは、Li 層の両イオンのポテンシャルエネルギーを上回ることはなかった。したがって、不可逆的な TM の移動は、酸素欠陥が存在する場所、つまり活物質表面で起こりやすいと言える。ちなみにこの計算例は、Li 層に移動した Mn イオンが放電中に TM 層に留まりやすい可能性を示した 1 つのケースにすぎず、不可逆な Mn および Ni イオンの TM 層と Li 層間の移動は、SOC、酸素欠陥量、電解質への溶解に伴う TM 組成の変化

など、他のパラメータ、条件に影響されると推察されるため、さらなる検討が必要である。これらの検討の中から、TM の移動の不可逆性を抑止し、可逆的にできる条件を見つけ出すことができれば、Li-rich 正極の劣化抑制の指針となるであろう。

最後に、劣化構造と電気化学特性の関係についてさらに考察するために、100 サイクル後のセルに対して 0.01 C 入出力の放電試験結果を確認する (Fig. 1 中に 0.01 C of LR-100 で示す)。容量は 0.1 C での初期容量と同等であるが、放電電位は低下している。0.01 C の非常に低い入出力における放電電位は、酸化還元電位に近い擬似平衡電位を示すことから、この放電電位低下は平衡電位の低下を表す。一般に、NaCl 型の MnO および NiO 活物質はアノード材料として使用され、0 - 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位範囲で lithiation/delithiation 反応が起こる [16, 17]。電位は活物質と電解質間の界面に依存するため、充放電サイクルにより劣化した Li-rich 正極の電位の低下は、Li-rich 正極活物質表面に形成された MnO および NiO に起因すると考えている。

### まとめ

Li-rich 正極の充放電における TM イオンの移動を伴った構造変化過程とその電気化学劣化について、XDS と Cs-STEM による構造解析、第一原理計算を用いて検討を行なった。充放電サイクルによる構造変化過程として、酸素欠陥のある活物質表層領域において、充電時に Li 層へ移動した Mn と Ni イオンは放電時に不可逆的に TM 層へ戻らず、Li 層へ蓄積することにより、NaCl 型の NiO、MnO の生成が進行する過程を推定した。これら NaCl 型の NiO、MnO は、層状岩塩型の活物質と比較して低電位で lithiation/delithiation 反応を示す。したがって、充放電サイクルにより活物質表面に生成した NiO、MnO が放電電位低下を伴う電気化学劣化要因と考えている。

### 謝辞

これらの一部は、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) の支援を受け実施された。

### 参考文献

- [1] W. Li et al.: Chem. Rev. **46**, 3006 (2017).
- [2] D. Mohanty et al.: J. Power Sources, **229**, 239 (2013).
- [3] T. Kim et al.: Mater. Des. **98**, 231 (2016).
- [4] S. Muhammad et al.: Nano Energy, **21**, 172 (2016).
- [5] K. A. Jarvis et al.: J. Mater. Chem. **22**, 11550 (2012).
- [6] E. Lee et al.: Adv. Energy. Mater. **4**, 1400498 (2014).
- [7] J. R. Croy et al.: J. Phys. Chem. C **117**, 6525 (2013).
- [8] I. Takahashi et al.: J. Phys. Chem. C **120**, 27109 (2016).
- [9] N. Yabuuchi et al.: J. Am. Chem. Soc. **133**, 4404 (2011).
- [10] M. Gu et al.: ACS Nano **7**, 760 (2013).
- [11] J. R. Croy et al.: Chem. Mater. **23**, 5415 (2011).
- [12] T. Ohzuku et al.: J. Mater. Chem. **21**, 10179 (2011).
- [13] C.-H. Kuo et al.: Chem. Commun. **51**, 5951 (2015).
- [14] K. Kubobuchi et al.: J. Appl. Phys. **120**, 142125 (2016).
- [15] A. Boulineau et al.: Chem. Mater. **24**, 3558 (2012).
- [16] V. Aravindan et al.: J. Power Sources, **227**, 284 (2013).
- [17] D.-S. Liu et al.: Electrochim Acta, **264**, 292 (2018).