

ニッケル系リチウムイオン電池正極材の大気中での劣化挙動解析

Atmospheric Degradation Behavior Analysis of Nickel-Based Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

藤田 尚行 FUJITA Takayuki JFE ミネラル 技術研究所 主任研究員 (副課長)
後藤 国宏 GOTO Kunihiro JFE ミネラル 機能素材事業部 開発営業部 主任部員 (部長)
近内 秀文 KONNAI Hidefumi JFE ミネラル 技術研究所 主任研究員 (部長)

要旨

リチウムイオン電池に使用されるニッケル系正極材の開発の一環として、正極材の大気暴露による劣化挙動を解析した。大気暴露した正極材の示差熱天秤-質量同時分析 (TG-MS) から、正極材には水と炭酸ガスが吸着して、正極材内部から溶出したリチウムイオンと数種類のリチウム化合物を形成することが分かった。また、蛍光法 (FY) と全電子収量法 (TEY) で測定した Al K 吸収端の X 線吸収端微細構造 (XANES) から、大気暴露によって正極材の表層の構造の一部が立方晶配置へ変化することも明らかになった。これらの知見から、電池膨れや充放電容量の低下は、大気暴露によって正極材表面に生成するリチウム化合物と正極材表面そのものの構造変化が原因と結論した。

Abstract:

The atmospheric degradation behavior of nickel based cathode materials for Li ion batteries has been analyzed. Thermogravimetric-mass spectrometry (TG-MS) revealed that air exposed cathode materials were adsorbed by water and carbon dioxide molecules and that these molecules formed several lithium compounds with lithium ions eluted from the cathode materials. Fluorescence yield (FY) and total electron yield (TEY) Al K edge X-ray absorption near edge structure (XANES) suggested that air exposure changed the surface of the cathode materials to cubic arrangement. It is concluded that the battery swelling and the charge/discharge capacity reduction are caused by lithium compounds formed on the air exposed cathode surface and the structural change of the cathode surface itself.

1. 緒言

従来の二次電池よりも高容量であるリチウムイオン電池は、ノートパソコンなどの小型電子機器を中心に普及し、現在も、電気自動車への採用など、その用途は拡大し続けている。リチウムイオン電池が搭載される機器の高度化に伴って求められる性能も年々高まっており、高寿命・高安全性・高容量・低コストといった要求を達成するための材料開発が世界的に行なわれている。

リチウムイオン電池は主に4つの部材 (正極、負極、セパレーター、電解液) から構成され、正極材および負極材のリチウムイオンの挿入・脱離反応によって作動する。正極材はリチウムを含有する遷移金属酸化物、負極材は主にカーボン系が実用化されているが、電池の容量や安全性といった性能面に加え、コスト面においても正極材が左右する割合が大きい。現在、実用化されている正極材は、性能とコ

ストとのバランスから、 LiCoO_2 が広く用いられており、これに代わる高容量な正極材として LiNiO_2 ¹⁾ が注目されている。

LiNiO_2 は他の正極材と比べて高容量であることから、電気自動車やスマートフォンなどへの搭載が期待されている。しかし、これまで実用化が進まなかったのは熱的安定性の悪さや、材料に起因して電池セルが膨張しやすいなどの課題を有していたからである。

JFE ミネラルでは、ニッケル系正極材の特性に早くから注目し、開発を行ってきた。Ni 原子の一部を Co や Al などの原子で置換し、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}, \text{M})\text{O}_2$ (M: Na, Sr, Ba, …) (以後 NCA) とすることで構造の安定化を図り、さらに独自の複合酸化物製造技術を導入して、これらの弱点を克服した²⁾。電池特性の制御には正極材の結晶構造や化学組成だけでなく、電解液と触れる界面の制御も重要であるため、これらの要因と特性との関係を把握するためにさまざまな分析・解析が必要である。本稿では NCA が大気に触れることで起こる劣化現象を調査した結果について報告する。

2015年8月3日受付

NCA では大気に触れると充放電容量の低下³⁾ や電極スラリーのゲル化⁴⁾、電池ふくれが起りやすくなる⁵⁾ などの特性劣化が生じることが知られている。これらの現象は他の正極材でも起こるが、NCA はそれらと比べて劣化の進行が早いので、電極製造工程において材料の取扱いが困難である。そこで、正極材の大気耐性向上のため、NCA を温度と湿度を調整した環境下で大気暴露し、(1) 大気暴露による NCA の重量増加の原因物質、(2) 大気暴露が NCA の構造へ与える影響の 2 点について調査して、特性劣化が起こるメカニズムを考察した。

2. 実験方法

2.1 大気暴露試験

一次粒子径：1 μm 以下、二次粒子径：13 μm の JFE ミネラル製 NCA を 150°C で真空乾燥して付着した水分をあらかじめ除去した後に恒温恒湿槽（エスペック（株）製 LHU-113）内に放置し、25°C-60% RH（相対湿度）におけるその重量変化を評価した。さらに、大気暴露した正極材と、対極に Li メタル、 LiClO_4 をベースとした電解液を用いた 6 mAh 級の電池セルを作製し、0.3 C における充放電容量も評価した。

大気暴露試験後に NCA に生じた析出物の定性・定量を行なうために示差熱天秤—質量分析同時測定装置（TG-MS: Thermogravimetric-mass spectrometry）（（株）リガク製 Thermo-Mass）を用いて、試料の加熱によって生じたガス成分のスペクトルを解析し、その種類と量を調査した。

2.2 構造解析

大気雰囲気が大気暴露した NCA の構造に与える影響を評価するため、大気暴露試験で利用したものと同種の NCA を 25°C-60% RH で 120 時間大気暴露した。粉末 X 線回折装置（Bruker Corp. 製 D8 ADVANCE）によってその格子定数を評価し、さらに X 線吸収微細構造法（XAFS: X-Ray absorption fine structure）を用いてその局所構造について評価した。XAFS 測定では Ni サイトにドープした Al の K 吸収端近傍を測定したが、Al の含有量が少ないために良好な S/N 比が得られなかったため、広域 X 線吸収微細構造（EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure）の測定を断念し、X 線吸収端微細構造（XANES: X-ray absorption near edge structure）のみを測定した。測定試料には大気暴露試験前後の NCA と標準物質としてヒドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。

XANES の測定は立命館大学 SR センターの BL-10 で行なった。測定には KTiOPO_4 (011) 二結晶分光器を使用し、真空下で行なった。スペクトルの測定には全電子収量法 (TEY: Total electron yield) および蛍光 X 線収量法 (FY: Fluorescence yield) を用いた。TEY は、X 線照射の際の光

電効果によって生じた光電子やそれに伴う内殻電子の緩和によって生じるオージェ電子、およびこれらの電子の非弾性散乱によって生じた二次電子の総量を、試料に流れ込む電流値でモニターする手法であり、FY よりも表面敏感な情報を得ることが可能である。TEY の検出深さの議論は数多くされているが、Erbil らはアルミナ中の Al の K 吸収端の TEY の検出深さは十数ナノメートル程度と算出している⁶⁾。また、Si の K 吸収端における TEY の検出深さは 70 nm と見積もられている⁷⁻⁹⁾。Si と Al の吸収端エネルギーは近接していることから、検出深さも同程度と考えると、本試験での TEY の検出深さは十数~70 nm 程度と推定される。一方の FY は、緩和過程で生じる蛍光 X 線の強度を X 線検出器で測定する手法である。X 線の検出にはシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた。FY は TEY より表面に鈍感であり、本測定では 1 μm 程度の情報が得られると推定される。よって、TEY と FY の 2 種類を比較することで、大気放置における NCA の表面近傍とバルクの局所的な構造の違いを検討できると考えられる。取得した XANES スペクトルの比較は、実測スペクトルのバックグラウンド処理を行なった後にピーク強度を規格化した上で行なった。

3. 結果と考察

3.1 大気暴露試験の結果と析出物の同定^{10,11)}

大気暴露による NCA の重量増加率と放電容量の推移を図 1 に示す。NCA は大気に触れる時間が長いと重量が増加することから、大気中に含まれる成分が吸着していることが示唆される。また、放電容量には大気暴露時間が長いと低下する傾向が認められ、240 時間経過時で 10 mAh/g の容量低下を招いている。このことから、NCA へ吸着した成分と容量低下との間に何らかの関係があると予想される。

次に、大気暴露による吸着物を評価するために NCA を TG-MS で分析した。 H_2O および CO_2 の放出量と大気暴露時

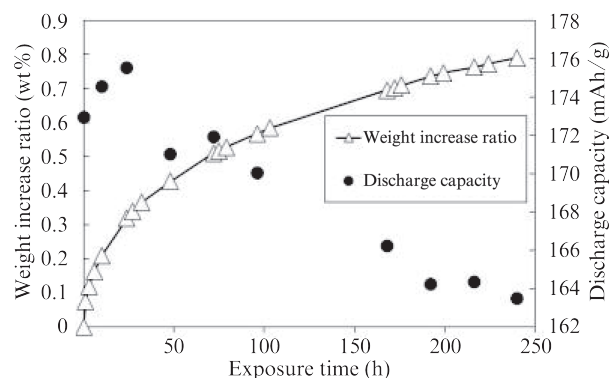


図 1 NCA の重量増加率および放電容量と大気暴露時間との関係^{10,11)}

Fig. 1 Discharge capacity and weight increase ratio of Li (Ni, Co, Al, M) O_2 (M: Na, Sr, Ba, ...) (NCA) as a function of air-exposure time

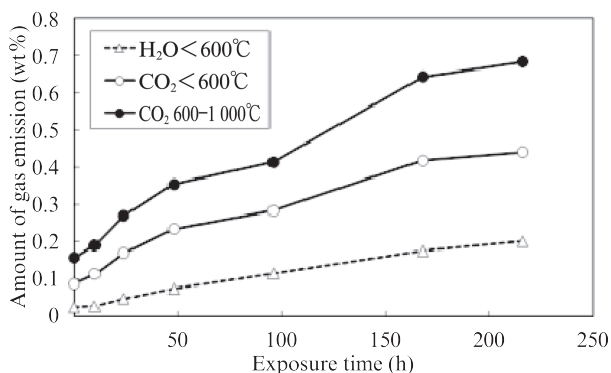


図2 大気暴露時間とガス放出量との関係^{10,11)}

Fig. 2 Amount of gas emission from Li (Ni, Co, Al, M) O₂ (M: Na, Sr, Ba, ...) (NCA) as a function of air exposure time

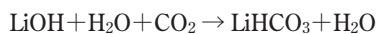
間との関係を図2に示す。どちらのガスも大気暴露時間が長いと放出量が増加する傾向が認められることから、これらのガスの吸着が大気暴露による重量増加の原因であることがわかる。

また、後藤らによる中和滴定¹⁰⁾のとおり、NCAには原料由来のLiOH・H₂OおよびLi₂CO₃が残留し、大気暴露試験による暴露時間が長くなるとLi₂CO₃が増加する。Li₂CO₃は700℃以上の温度で分解するため、図2の600～1000℃におけるCO₂の放出を説明することができる。また、600℃までのガスの放出はLiOH・H₂Oと、LiHCO₃のような準安定相の存在を示唆している。

以上から、大気暴露によるリチウム化合物の生成が下記のステップで起こり、生成するLi化合物と水が電解液と反応することでガスが発生し、電池膨れを起こすと推定される。

- (1) NCA上の残留リチウム塩（原料起因）への水の吸着
- (2) 残留リチウム塩、および正極から溶出したLi⁺と水が反応
- (3) 大気中の炭酸ガスの吸着によるLi炭酸塩の生成

[二段反応]



[一段反応]



また、図1で認められた容量低下は、上記の反応によってNCA中のLi⁺が消費されたことが原因の1つであると考えられる。使用したNCAには約7 wt%のLiが存在しているが、240時間の大気暴露によって結晶内から0.1 wt%程度のLiが溶出したと算出している。NCAの理論容量は約274 mAh/gであるので、大気暴露によって失われたLi⁺が充放電容量の低下を招くとすると、その値は約4 mAh/gと推定できる。しかし、実際には10 mAh/gの容量低下が起きているが、その原因にはLi⁺の溶出の他に、析出したリチウム化合物によってNCAからのLi⁺の移動が阻害されること、そして、溶出に伴ってNCAの一部の構造が電気化学的

に不活性な相へ変質した可能性があげられる。そこで、次に大気暴露試験がNCAの構造へ与えた影響について調べた。

3.2 NCA構造の変化

大気暴露前のNCAは粉末X線回折パターンから空間群R $\bar{3}m$ の単一相で同定可能で、その格子定数は $a=2.863 \text{ \AA}$ 、 $c=14.169 \text{ \AA}$ であった。図3に同定されたNCAの構造を示す。これは結晶構造可視化ソフトウェアのVESTA¹²⁾で描いたものである。120時間の大気暴露後の格子定数は $a=2.862 \text{ \AA}$ 、 $c=14.167 \text{ \AA}$ で、大気暴露前とほぼ同じであることから、大気暴露は結晶の平均構造を変える大きな変化を起こしていないことが分かった。

図4にTEYで測定した標準物質と大気暴露前のNCAのAl K吸収端のXANESを示す。Alが4配位の構造を取る電子状態では1565.5 eV付近にピークが現れる¹³⁾ことが知られているが、今回測定した標準物質の中で欠陥型スピネル

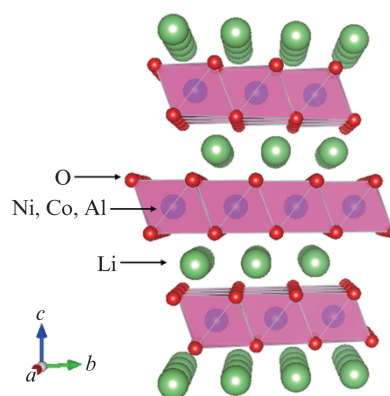


図3 NCAの結晶構造

Fig. 3 Crystal structure of Li (Ni, Co, Al, M) O₂ (M: Na, Sr, Ba, ...) (NCA)

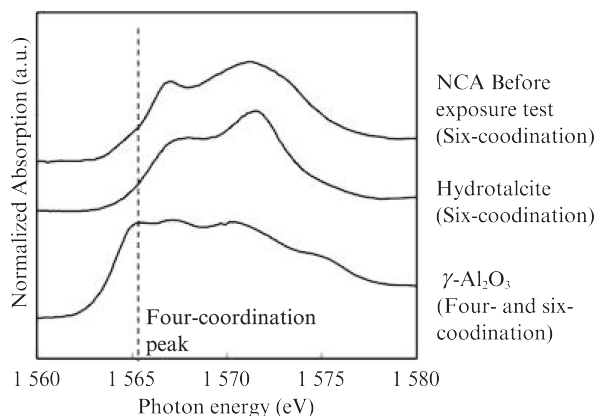


図4 全電子収量法で取得したNCAおよび標準物質のAl K吸収端X線吸収端構造(XANES)スペクトル

Fig. 4 Al K Edge total electron yield (TEY)-X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of Li (Ni, Co, Al, M) O₂ (M: Na, Sr, Ba, ...) (NCA) and reference materials

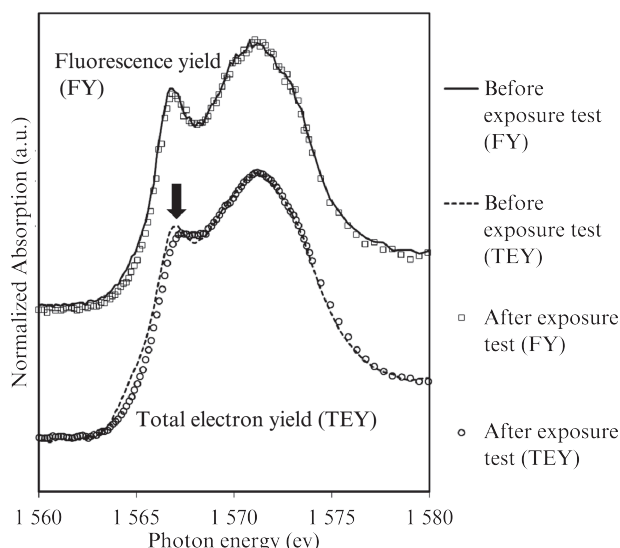


図5 大気暴露試験前後のAl K吸収端X線吸収端構造(XANES)スペクトル

Fig. 5 Al K Edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of Li (Ni, Co, Al, M) O₂ (M: Na, Sr, Ba, ...) (NCA) before and after 120 hours air-exposure test

構造を有する γ -Al₂O₃ にのみ、その特有のピークが認められる。一方、AlO₆の6配位構造を有するハイドロタルサイトには1567.1 eVおよび、1571.5 eVに2つのピークがあり、NCAでも2つのピークがほぼ同じエネルギーに存在していることから、NCAも6配位構造であることが分かる。

図5に大気暴露前後のNCAのFY/TEY-XANESスペクトルを示す。1567.1 eV付近のピーク強度を比較すると、暴露後のTEYでのみ暴露前よりも強度が減少していることから、NCA表面のAlの電子状態とその源である局所構造だけが変化していることが推察される。また、大気暴露後もバルク構造に大きな違いが認められない点は、前述のXRDの結果と符合している。

Tatsumiらは本稿と同じLiNiO₂ベースの層状複合酸化物正極材(LiNi_{0.75}Co_{0.15}Al_{0.05}Mg_{0.05}O₂)で充放電を繰り返した前後のAl K吸収端の電子エネルギー損失吸収端構造(ELNES: Electron energy loss near edge structure)を測定し、充放電サイクル後の正極材はフレッシュな状態と比べて低エネルギー側のピーク強度が相対的に低下すると報告している¹⁴⁾。この結果は本稿のXANESの結果と同様の傾向を示していることから、大気暴露によって起こる構造変化は充放電サイクルによって起こる変化と同様である可能性がある。LiNiO₂ベースの正極材は多数回充放電を繰り返すと結晶構造中の一部のNi原子とその周りのO原子が立方晶配置に変化することが知られている¹⁵⁾。また、この立方晶配置は電池の放電状態、すなわち正極材からLi⁺が離脱した状態を保持することで生じ、充放電容量の低下を招く原因となることも知られている¹⁵⁾。したがって、本稿の正極材表面のXANESの変化は、長時間の大気暴露による部分的な立

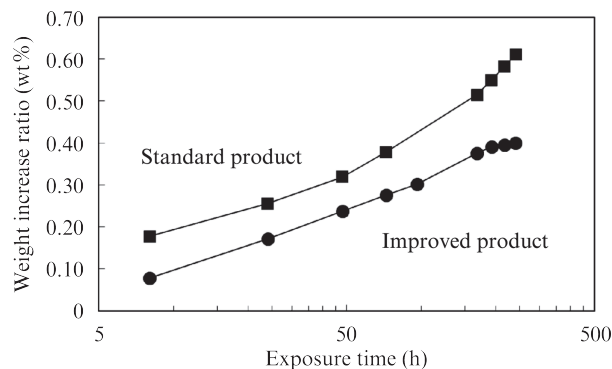


図6 JFEミネラル製ニッケル系正極材の従来品と改善品の大気暴露試験の比較¹¹⁾

Fig. 6 Comparison of air-exposure test results of standard (■) and improved (●) nickel based cathode materials

方晶配置への変化をNiサイトへ固溶したAlを介して捉えた結果と解釈することができる。また、このことが容量低下の原因であると著者らは考えている。

以上の知見を踏まえて、JFEミネラルでは大気耐性を向上させる取組みを行なった。図6に改良前後の大気暴露試験の結果を示す。改良品は当社の従来品に対して240時間の重量増加率を33%低減させることに成功した。

4. 結論

リチウムイオン電池の正極材に使用されるNCAの大気暴露挙動を主にTG-MSとFY/TEY-XANESを用いて解析し、電池特性の劣化をもたらす以下の機構を明らかにした。

- (1) 表面に吸着したH₂OおよびCO₂とNCA内部から溶出したLi⁺からLi₂CO₃、LiOH・H₂Oおよび、LiHCO₃のような準安定相が生成される。
- (2) NCAの表面近傍が部分的に立方晶配置へ変化する。
- (3) 上記析出物の生成に伴うガス発生とLi⁺伝導性の低下、ならびにNCA表層構造の変化が電池ふくれや充放電容量の低下の原因と考えられる。
- (4) 以上の知見に基づいて大気耐性に優れたNCAの開発に成功した。

XAFSの測定と検出深さの議論について立命館大学SRセンターの太田俊明教授、小川雅裕氏に御助力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama M. Journal of the Electrochemical Society. 1993, vol. 140, p. 1682-1870.
- 2) JFE 技報. 2005, no. 8, p. 60-62.
- 3) Liu, H.; Yang, Y.; Zhang, J. Journal of Power Sources. 2006, vol. 162, p. 644-650.
- 4) 金村聖志. ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池. 日刊工業新聞社, p. 159.

- 5) Kim, J.; Hong, Y.; Ryu, K. S.; Kim, M. G.; Cho, J. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006, vol. 9, A19-A23.
- 6) Erbil, A.; Cargill III, G. S.; Frahm, R.; Boehme, R. F. *Physical Review B*. 1988, vol. 37, p. 2450-2464.
- 7) Kasrai, M.; Lennard, W. N.; Brunner, R. W.; Bancroft, G. M.; Bardwell, J. A.; Tan, K. H. *Applied Surface Science*. 1996, vol. 99, p. 303-312.
- 8) Nakanishi, K.; Ohta, T.; *Surface and Interface Analysis*. 2011, vol. 48, p. 784-788.
- 9) 野呂寿人, 奥出進也, 名越正泰. *鉄と鋼*. 2003, vol. 89, p. 109-115.
- 10) 後藤国宏, 浜野嘉昭, 近内秀文, 三田稔, 阿曾良雄. 第47回電池討論会. 2006, 1D18.
- 11) 円能寺翔太, 浜野嘉昭, 後藤国宏. *Journal of MMIJ*. 2015, vol. 131, p. 423-425.
- 12) Momma, K.; Izumi, F. *Journal of Applied Crystallography*. 2008, vol. 41, p. 653-658.
- 13) Li, D.; Bancroft, M.; Fleet, M. E.; Feng, M. E.; Pan, Y. *American Mineralogist*. 1995, vol. 80, p. 432-440.
- 14) Tatsumi, K.; Sasano, Y.; Muto, S.; Sasaki, T.; Horibuhi, K.; Takeuchi, Y.; Ukyo, Y. *Physical Review B*. 2008, vol. 78, art. no. 045108.
- 15) 野中敬正. *放射光*. 2003, vol. 21, p. 313-319.



藤田 尚行



後藤 国宏



近内 秀文