

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                             |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | リチウムイオン電池向け正極の劣化モデル電極作製と表面修飾による劣化メカニズム解明                                                                                                                                                    |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                             |
| 著者(和文)            | 阿部真知子                                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   | Machiko Abe                                                                                                                                                                                 |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:乙第4141号,<br>授与年月日:2017年4月30日,<br>学位の種別:論文博士,<br>審査員:菅野 了次,川路 均,富田 育義,荒井 創,中村 二郎,北村 房男,平山 雅章                                                            |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:乙第4141号,<br>Conferred date:2017/4/30,<br>Degree Type:Thesis doctor,<br>Examiner:,,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                        |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                             |
| 種別(和文)            | 要約                                                                                                                                                                                          |
| Type(English)     | Outline                                                                                                                                                                                     |

Analysis on deterioration mechanism and surface modification effects of  
 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  using the mixed model electrodes  
(リチウムイオン電池向け正極の劣化モデル電極作製と  
表面修飾による劣化メカニズム解明)

応用化学系エネルギーコース 菅野・平山研究室  
阿部 真知子

## 1. 背景

リチウムイオン電池は、携帯電話やパソコン電源に広く使われているとともに、高エネルギー密度と高出力密度の達成に向けて多大な努力が払われてきた。近年では定置型電源用および電気自動車用の大型・大容量のリチウムイオン電池の研究開発も行われている。これは小型電池技術の進歩により大型電池の実用化見通しがついてきたことと相まって、環境・エネルギーの観点から社会的ニーズが高まってきたことが大きな駆動力になっているといえる。今後、定置型電源用および電気自動車用の大型・大容量のリチウムイオン電池の開発を加速するにあたり、小型用電源以上に求められる特性の一つとして、長寿命化が上げられる。寿命の長期化には初期の抵抗と容量を維持することが必要であり、材料劣化を抑制することが鍵となる。電極劣化は電気化学反応の開始点である電極と電解液界面を起点にして進行すると考えられるため、材料劣化のメカニズムを理解するには、電池反応下における電極の表面構造変化を明らかにすることと、正極構造変化によって、なぜ抵抗増加や容量減少が起きるのか明らかにすることが重要である。

本研究では車載用リチウムイオン二次電池の正極の一つとして注目されている層状岩塩型酸化物  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  に着目した。第2章では劣化後の  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  電極をモデル化し、劣化反応機構の解明を試みた。第3章ではモデル電極に表面修飾を行い、正極活物質表面修飾による耐久性向上の機構を明らかにしようと試みた。

## 2. 劣化電極のモデル化に向けた層状岩塩型構造とスピネル型構造の混在電極の合成と構造、電気化学特性

$\text{LiCoO}_2$  の劣化電極表面に層状岩塩相だけでなくスピネル相を検出した報告がある。

そこで  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  の劣化機構の解明を目的として、 $\text{Li}(\text{Ni, Co, Mn})\text{-O}$  の層状岩塩相とスピネル相の混在したエピタキシャル薄膜による劣化電極のモデル化を試みた。薄膜合成にはパルスレーザー堆積法を選択し、製膜条件の検討を行い X 線回折測定(XRD)にてスピネル相の割合を判別し、サイクリックボルタンメトリーにて電気化学特性を行った。

## 2-1. 実験

薄膜は酸素雰囲気下で波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを用い、 $\text{SrTiO}_3(110)$  基板上に  $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{-O}$  薄膜の合成を行った。ここで、劣化に重要な役割をなす層状岩塩相とスピネル相の割合を制御するため、様々な合成条件を試みた。 $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{-O}$  薄膜の結晶構造を制御することを目的として、レーザー出力を 700 から  $1300 \text{ mJ/cm}^2$  の範囲で検討した。ターゲットに用いる  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (Toshiba Manufacturing Co. Ltd.) の Li/M 比を 1.2 もしくは 1.3, 蒸着温度を 500 から  $700^\circ\text{C}$ , 周波数を 10 Hz, 酸素圧を 3.3 から 10 Pa, 蒸着時間を 30 分の範囲で変更した。蒸着距離は全ての薄膜において 70 mm とした。得られた薄膜は XRD でスピネル相の割合を測定し、サイクリックボルタンメトリーを行った。

## 2-2. 結果と考察

製膜条件を変化することで層状岩塩型とスピネル型が 2 相混在する劣化モデルを作製する事が出来た。レーザー出力を高くすることで Li の気化量が増加し、Li 欠損量が増加したため、スピネル相が増加したと推測する(Fig. 2.1)。製膜条件を変化することで電気化学的に Li 量が減少し生成した実電極の劣化相であるスピネル相を再現できたと推測する。サイクリックボルタンメトリーでは 4.0 V 付近と 3.5 V 付近にそれぞれリチウムイオンの脱挿入に対応するピークを観測した(Fig. 2.2)。酸化還元ピークがブロードであるのは、層状岩塩型構造とスピネル型構造の両者のリチウムイオンの脱挿入反応の電位を示しているためであると推測する。

製膜条件を変化することで層状岩塩相とスピネル相の混在電極の電気化学反応を議論することが可能となった。

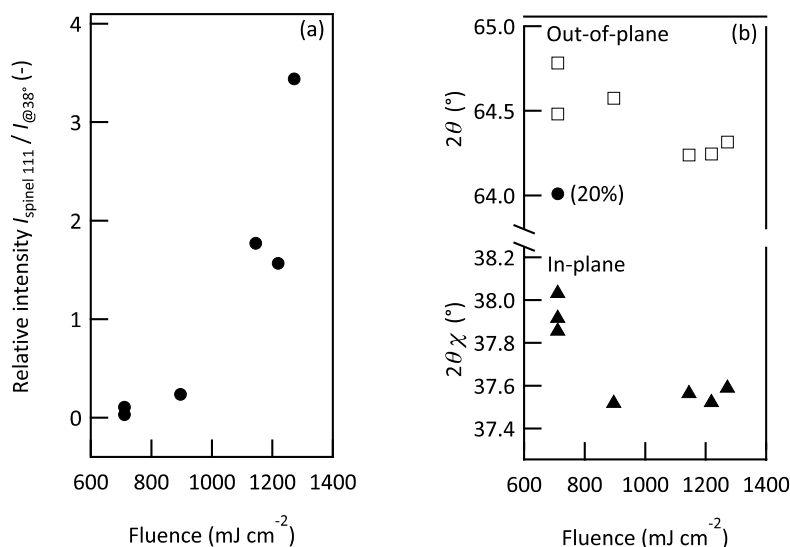


Fig. 2.1 Fluence dependence of (a) the relative intensity of the spinel 111 peak to that of the peak at approximately 38° for the in-plane scan along the <1-11> direction of the substrate and (b) peak positions of the overlapped peaks in the vicinity of 64° in the out-of-plane and 38° in the in-plane scan along the <1-11> direction of the substrate for the results with a 30% excess lithium target. Results from the out-of-plane measurements of the film deposited using a 20% lithium excess target are also presented in (b).

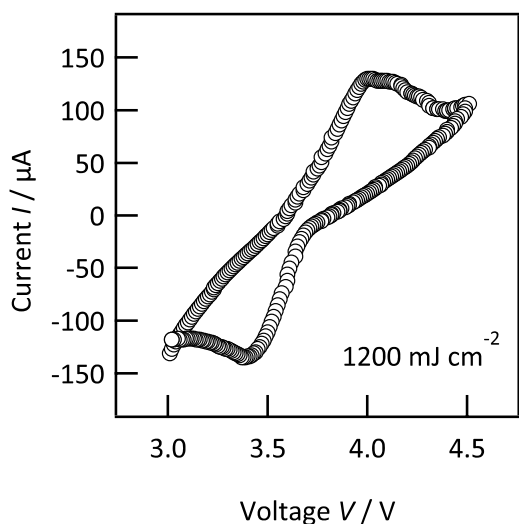


Fig. 2.2 Cyclic voltammogram of the Li-(Mn,Co,Ni)-O/SrRuO<sub>3</sub> thin film electrode synthesized using a fluence of 1200  $\text{mJ cm}^{-2}$ .

### 3. 表面修飾による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 薄膜の劣化メカニズム解明

本章では  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  薄膜の劣化メカニズム解明と表面修飾による劣化抑制効果メカニズムを明らかにすることを目的とした。表面修飾には Zr-O と W-O の 2 種類の酸化物の検討を行った。電気化学-分光光学同時測定 *in situ* セルを作製して、X 線表面回折測定によって電気化学反応時の薄膜表面および内部の構造変化を観測し、最表面から電極内部に至る構造変化を明らかにして、表面修飾による反応機構の変化を明らかにしようとした。さらに中性子反射率測定によって、電解液側の電極表面近傍の構造変化も明らかにして、電極反応機構と劣化機構を明らかにした。さらに陽電子を用いた欠陥の観測手法を正極材料で初めて測定した。

#### 3-1. 実験

Zr-O 修飾した Li-(Ni,Co,Mn)-O 薄膜は、 $\text{SrTiO}_3$  基板(110)上に Li-(Ni,Co,Mn)-O 薄膜の合成を行った。スピネル相と層状岩塩相の割合を制御するため、ターゲットに用いる  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (Toshiba Manufacturing Co. Ltd.) の Li/M 比を 1.3, レーザー出力を  $1200\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 蒸着温度を  $700^\circ\text{C}$ , 周波数を 10 Hz, 酸素圧を 10 Pa の範囲で変更した。表面修飾に用いた  $\text{ZrO}_2$  薄膜は、Li-(Ni,Co,Mn)-O 薄膜電極上に PLD 法を用いて合成を行った。蒸着温度は  $700^\circ\text{C}$  と室温の 2 種類を検討した。

W-O 修飾した Li-(Ni,Co,Mn)-O 薄膜は  $\text{SrTiO}_3$  基板(100)上に Li-(Ni,Co,Mn)-O 薄膜の合成を行った。スピネル相と層状岩塩相の割合を制御するため、ターゲットに用いる  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (Toshiba Manufacturing Co., Ltd.) の Li/M 比を 1.5, レーザー出力を  $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 蒸着温度を  $700^\circ\text{C}$ , 周波数を 10 Hz, 酸素圧を 3.3 Pa とした。WO<sub>3</sub> 薄膜は Li-(Ni,Co,Mn)-O 薄膜電極上に PLD 法を用いて合成した。蒸着温度は  $700^\circ\text{C}$  とし、蒸着時間は 1Hz で 1 秒とした。

薄膜の結晶構造は XRD と走査型電子顕微鏡(STEM)により解析を行い、得られた薄膜を正極に用いてサイクリックボルタンメトリーと表面 X 線回折法による構造変化のその場観察を行った。

#### 3-2. 結果と考察

サイクリックボルタンメトリーと表面 X 線回折法による構造変化のその場観察(Fig. 3.1)を行った。劣化モデル電極内のスピネル相は、電気化学活性が低く Li の脱挿入に関与しない。このため層状岩塩相の Li 脱挿入量がサイクル経過と共に増加して電極表面の相変化を誘発し、Li 脱挿入反応の可逆性が低下する。電気化学活性の低いスピネル相出現が電気化学活性低下の引き金となり、スピネル相出現により劣化が促進されるこ

とが明らかとなった。さらに、酸化物表面修飾によるサイクル特性の改善の機構を明らかにした。酸化物として Zr-O と W-O 表面修飾を選択した。STEM による電極断面観察を行った結果、Zr は  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  薄膜上に存在し、W は  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  薄膜内部に存在していることが明らかになった。薄膜内部に拡散した W は、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  電極内部に 15 nm 程度の深さまで拡散し、W の固溶により薄膜電極の表面近傍の原子配列にひずみが発生した。Zr-O 表面修飾したモデル電極は、充放電サイクル後もスピネル相の増加を示さなかった。また、層状岩塩型の表面構造も安定化し、可逆的な構造変化が維持されることでサイクル特性が向上した(Fig. 3.1)。W-O 表面修飾電極では、充放電サイクル中に  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  電極は構造劣化せず、高い結晶性を維持した(Fig. 3.1)。サイクル特性の向上は、修飾により充放電中の電極表面近傍の層状構造が安定化したことによると考えられる。すなわち、Zr-O 表面修飾薄膜では、Zr 酸化物が薄膜表面に堆積して  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  の構造変化を抑制するのに対し、W は結晶構造中に固溶して構造変化を抑制する効果があることが明らかになった。

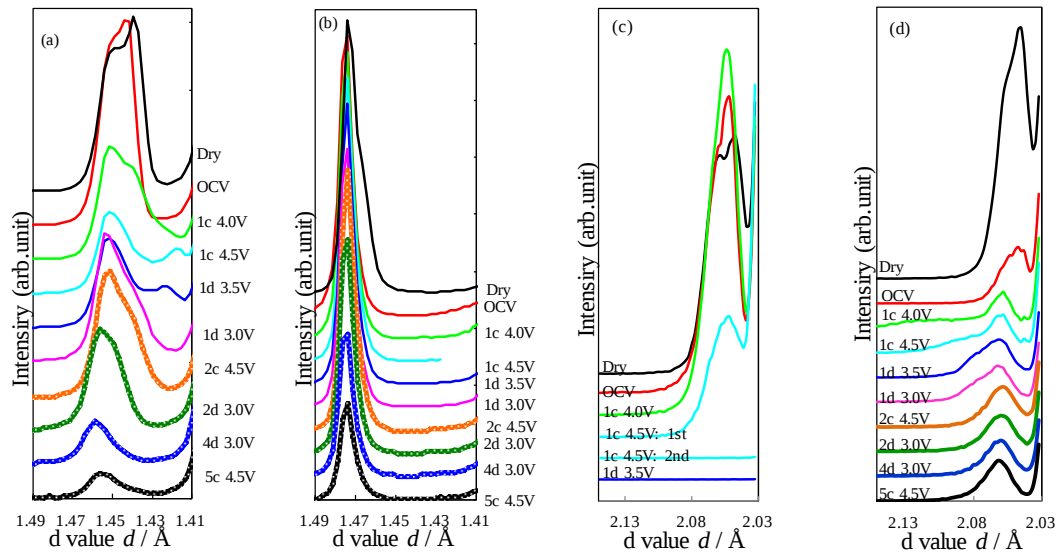


Fig. 3.1 XRD peaks of the  $R\text{-}3m$  (1-18),  $Fd\text{-}3m$  (440) observed by electrochemical *in situ* measurements for non-coated Li-(Mn, Co, Ni)-O film (a). XRD peaks of the  $R\text{-}3m$ (1-18) and the  $Fd\text{-}3m$  (440) observed by electrochemical *in situ* measurements for  $\text{ZrO}_2\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ -coated Li-(Mn, Co, Ni)-O film (b). XRD peaks of the  $R\text{-}3m$  (104) observed by electrochemical *in situ* measurements for non-coated Li-(Mn, Co, Ni)-O film (c). XRD peaks of the  $R\text{-}3m$ (104) observed by electrochemical *in situ* measurements for  $\text{WO}_3\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ -coated Li-(Mn, Co, Ni)-O film (d).

## 総括

本研究ではリチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  のサイクル劣化機構および表面修飾効果を、パルスレーザー堆積法で合成したエピタキシャル薄膜を用いたモデル電極系の解析により明らかにした。

1. 劣化モデル電極として、層状岩塩相とスピネル相の混在電極の合成を目的として製膜条件の検討を行い、製膜時のレーザー出力を高くすることで層状岩塩相とスピネル相が2相混在する劣化モデルを作製することが出来た。
2.  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  の劣化機構は以下の様に進行することが分かった。
  - (i) 層状岩塩型での可逆的な Li 脱挿入にともなう可逆的な構造変化,
  - (ii) 電気化学活性の低いスピネル相の出現,
  - (iii) 層状岩塩相への局所的な Li 脱挿入量増加,
  - (iv) 層状岩塩相がスピネル相を経て NiO-like 構造に相変化, ii のスピネル相の NiO-like 構造への相変化, 大幅な電気化学活性低下,
  - (v) iv の相変化の電極最表面からの進行.
3.  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  電極への修飾効果の発現機構を明らかにし、修飾化合物の状態(被覆/固溶)、結晶性が関与することを示した。

リチウム電池正極材料において、僅かな元素添加と格子歪みの制御が性能向上に繋がる可能性があることを明らかにした。