

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池用コバルトフリーニッケル系層状正極活物質の特性改善に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	金田治輝
Author(English)	Haruki Kaneda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12573号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,荒井 創,稲木 信介,川路 均,今岡 享稔,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12573号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

リチウムイオン電池用コバルトフリーニッケル系層状正極活物質の 特性改善に関する研究

2023 年 8 月

金田 治輝

本論文は、コバルト(Co)フリーのリチウムイオン二次電池(LIB)用ニッケル(Ni)系層状正極材料の特性向上に関する研究成果をまとめたものである。現在市販されている LIB 用 Ni 系層状正極材料は、一定量の Co を含有しているが、材料コストの低減や資源調達の観点から、Co 含有量を極力低減した Co レスまたは Co フリー正極材料が望まれている。そこで、高性能かつ低コストな Ni 系層状正極材料の開発を目的とし、Ni 含有量 80at%以上の Ni-rich 層状正極材料中における Co が電気化学特性に及ぼす影響について調べ、新規な Co フリーNi-rich 系層状正極材料の合成と特性評価を行った。

第 1 章では、Ni 系層状正極材料の概要、正極材料の評価手法の概要、Ni-rich 層状正極材料における Co フリー材料の背景と先行研究の課題、および本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章では、本研究における Co フリー Ni-rich 系層状正極材料の合成方法および 評価・解析手法の詳細について述べている。

第 3 章では、Ni-rich 層状正極材料中における Co が電気化学特性に及ぼす影響について述べている。ニッケル酸リチウム(LiNiO_2 :LNO)中の Ni の一部を Co で置換した Co 置換ニッケル酸リチウム(NC: $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$)を合成し、種々の電気化学評価条件における充放電挙動の解析を行った。Co 置換によりカチオンミキシングが抑制され、放電容量とクーロン効率が改善することを確認した。また、Co 置換によりレート特性が改善されることを確認し、放電末期の反応の活性化に起因することを明らかにした。放電容量やレート特性の向上が Co 置換の本質的な効果によるものか、カチオンミキシングの抑制によるものかを明らかにするために、LNO にカチオンミキシングを導入した LNO'と、LNO の Ni の 5at%を Co で置換した NC95 に大量にカチオンミキシングを導入した NC95'を合成し、充放電挙動の解析を行った。その結果、LNO'は LNO に比べて放電末期の反応が顕著に失活するのに対し、NC95'は NC95 と比べても放電末期の反応は同様に活性であることを確認した。固体核磁気共鳴による局所構造の解析の結果、カチオンミキシング量の程度によらず LNO では充放電前後で大きな局所構造変化が確認されたが、NC95 では局所構造の変化がみられなかった。これらの結果から、従来から報告されていた Co 置換の効果であるカチオンミキシングの抑制効果に加え、Co 自体に充放電時に生じる不可逆な構造変化を抑制し、放電末期の領域において系内に残留する Ni^{4+} を Ni^{3+} に還元し、放電末期の反応を活性化する効果があることが示唆された。

第 4 章では、Co を含まない組成系であるニッケルアルミン酸リチウム(NA: $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_2$)の合成と特性評価の結果について述べている。NA 系正極材料 ($\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NA95))、

$\text{LiNi}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_2$ (NA92))は、 AlOOH コートした水酸化ニッケルを前駆体として用いた新規合成プロセスにより作製した。Co フリー材料である NA 系材料の特性比較の対象試料として、Co を含有する $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (NC95)や $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ (NCA95)についても合成し、電気化学特性の評価・比較を行った。グラファイトを負極に用いたラミネートセルで、 45°C 、 2C レートの条件で 500 サイクル充放電した結果、NA95 は NC95 や NCA95 と同等の容量維持率を示し、NA92 はその他の試料と比較して優れた耐久性 (500 サイクル後の容量維持率: 75%) を有することを確認した。NA92 は、同一 Ni 含有量の Co を含む正極材料である $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ と比較しても高い耐久性をもつことを確認した。サイクル試験後の電極について、断面 SEM 観察や電気化学インピーダンス測定などの解析を行った結果、NA 系正極材料は他の試料に比べて粒子割れが少なく、電荷移動抵抗 (R_{ct}) の増加が抑制されていることがわかった。サイクル後の NA 系材料中の Al の化学状態を硬 X 線電子分光法で解析した結果、サイクル試験後に Al-F の結合に由来するピークが出現していることを確認した。これらの解析の結果から、NA 系材料の優れた耐久性は、結晶中に固溶した Al による H2-H3 相の構造相転移の抑制と活物質表面に存在するナノオーダーの Al-rich 層によるフッ化水素のケミカルアタックの抑制に起因することを明らかにした。さらに、Co 置換した NC 系材料はサイクル試験後の粒子割れが抑制されていたが、サイクル試験後の R_{ct} は NA 系材料に比べて顕著に高かった。この結果から、Co は充放電時のバルクの構造を安定化する効果はあるが、表面の劣化を抑制する効果は小さいことを明らかにした。本研究の結果から、資源的に豊富であり、元素コストが安価な Al を用いて、その置換量と存在状態を制御することで、高性能かつ低コスト LIB の実現に資する Ni-rich 層状正極材料が得られることを示した。

第 5 章では、究極の Co フリー Ni 系層状材料である LNO の粒界フリーあるいは単結晶状 (SC: single-crystal) 粒子を合成し、特性評価の結果について述べている。均一粒径の前駆体を用いて、焼成温度や酸素濃度などの合成条件を最適化することにより、これまで報告例のなかった SC-LNO の合成を行った。合成した SC-LNO は、SEM 観察および電子後方散乱回折測定の結果、粒界フリーかつ単一の結晶面からなる単結晶状粒子であることを確認した。グラファイトを負極に用いたラミネートセルで、 45°C 、 2C レートの条件で 500 サイクル充放電した結果、SC-LNO は多結晶粒子の LNO (PC-LNO) と比較して、優れた耐久性を示した (500 サイクル後の容量維持率: PC-LNO: 36.1%, SC-LNO: 63.5%)。サイクル試験後の SC-LNO では粒界を起点とする粒子割れが一切見られなかったが、PC-LNO では多くの粒子割れが見られた。サイクル試験後の電気化学インピーダンス測定の結果、SC-LNO の R_{ct} は PC-LNO に比べて顕著に低く、SC-LNO の表面は PC-LNO よりも劣化していないことが示唆された。サイクル試験後の正極膜を透過型電子顕微鏡で観察した結果、PC-LNO の表面は電気化学的に不活性な岩塩 (NiO-like) 構造に変化していたのに対し、SC-LNO の表面は岩塩構造に加えスピネル構造を有しており、サイクル試験後も Li の拡散経路が維持されていることが明らかになった。さらに、サイクル試験後の SC-LNO の表面には、膜厚は厚いがインピーダンスの低い膜の形成が確認され、SC 粒子のユニークな特性が示唆された。本研究から、Co を使用しなくとも、単結晶状粒子とすることで優れたサイクル特性をもつ Ni-rich 層状正極活物質が得られることを示した。

第 6 章では、本論文のまとめとして、Ni-rich 層状正極材料における Co の役割と、新規高性能 Co フリー正極材料である NA 系正極材料および単結晶状 LNO 正極材料の特性について述べている。また、コバルトフリーニッケル系層状正極材料の設計指針について、残された課題と今後の展望とともにまとめている。