

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15680

研究課題名（和文）リチウムイオン電池用高エネルギー密度正極に特異的な表面劣化現象の解明

研究課題名（英文）Investigation on the degradation phenomena at the surface of high-energy-density cathode materials of LIBs

研究代表者

稻本 純一 (Inamoto, Junichi)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：20816087

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：次世代リチウムイオン電池の高エネルギー密度正極活物質に特有の表面劣化メカニズムを明らかにすることを目的とし、パルスレーザー堆積法により作製した薄膜電極をモデル電極として種々の表面分析手法を適用し、その表面で起こる劣化現象を調べた。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄では充放電時に表面に安定な被膜が形成されず、それにより継続的な電解液の酸化分解と遷移金属イオンの溶出が進行し急速な劣化が起こることが明らかとなった。一方でリチウム過剰系層状正極活物質では酸素アニオンの酸化に伴い電解液が化学的に酸化され、これが高電位での電解液の電気化学的酸化と共に起こることで安定な不働態被膜が形成されることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池は輸送機器や社会インフラに広く利用されており、エネルギーの利用効率向上だけでなく、さらなる長寿命化が必要とされている。本研究では高エネルギー密度が期待できる次世代リチウムイオン電池の正極材料の劣化要因を詳細に調べることで、その高エネルギー密度化と長寿命化を同時に達成するための重要な基礎的知見を提供するものである。今回の結果から、正極材料の劣化抑制に重要な因子を明らかにすることで、この知見を生かして次世代リチウムイオン電池の長寿命化に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, to clarify the degradation mechanisms at surface region of high-energy-density cathode materials for LIBs, the degradation phenomena at the outmost surface of thin-film cathodes as model electrodes were analyzed. For LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, stable passivation film was not formed on its surface, and it led to continuous oxidative decomposition of electrolyte solution and dissolution of transition metal ions. On the other hand, on the surface of Li-rich layered cathode material, stable and thick passivation surface film was formed on its surface. Since oxide anion in the material is oxidized and transforms into singlet oxygen, it was considered that chemical oxidation of electrolyte solution by the singlet oxygen together with electrochemical oxidation of it led to form the stable passivation film.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 正極材料 劣化 表面

1. 研究開始当初の背景

実用二次電池の中で最も高エネルギー密度であるリチウムイオン電池（LIB）は、近年電気自動車（EV）の車載用電池などにも利用が進んでいるが、現行の LIB は EV に要求される航続距離と長期耐久性を満足できておらず、高エネルギー密度化と長寿命化が喫緊の課題とされている。高エネルギー密度化のため、従来の活物質と比較して高エネルギー密度の新規正極活物質の研究開発が進められており、中でも高作動電位を示すスピネル型材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （LNMO）や高容量を示す Li 過剰系層状材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ などが注目を集めている。これらの材料はエネルギー密度の観点では魅力的であるが、一方で従来材料よりも劣化が起りやすいことが問題であり、実用化に向けてこれらの劣化要因の詳細な解明が必要である。特に活物質の表面に着目すると、活物質 / 電解液界面では充放電反応であるリチウムイオンの脱離挿入だけでなく、副反応として電解液の酸化分解、活物質の不可逆的構造変化や遷移金属イオンの溶出などの種々の劣化反応が進行することから、表面近傍における劣化機構を解明することが重要である。これらの劣化機構の中でも、電解液の酸化分解が起こると分解生成物が活物質表面に堆積して被膜を形成する可能性がある。活物質表面はリチウムイオンの出入口であるため、このような被膜が活物質表面を覆うと活物質全体の特性に大きな影響を与えると考えられる。これまで、黒鉛負極では SEI と呼ばれる安定な被膜が表面に形成され、以後の電解液の還元分解を抑制する働きを示すことが明らかにされている。一方で、正極の表面被膜に関しては統一的な見解が得られておらず、詳細な研究が必要とされている。被膜が形成されると充放電反応の抵抗増大に繋がると考えられるが、その一方で電子絶縁性の被膜が緻密に形成されれば以後の電解液の酸化分解や表面からの遷移金属イオンの溶出などの界面副反応が抑制されると考えられ、充放電サイクル特性の向上をもたらす可能性もある。しかし、これまで正極に形成される被膜の研究はその成分分析が主であり、その電極反応への影響に関しては不明確な点が多く存在する。これまでに申請者は 3 項に後述する解析法を用いて従来型の活物質である LiCoO_2 と LiMn_2O_4 について被膜形成挙動を詳細に調べており、電解質のアニオンの安定性や充放電時の温度によって被膜形成の起りやすさが異なり、またその被膜がもたらす電極の不動態化挙動も大きく異なることを明らかにしている。

一方で従来の活物質と比較して LNMO や Li 過剰系層状材料では充放電時の表面での劣化現象が大きく異なる可能性があり、従来の結果を単純に援用することは困難である。その理由の一つが反応電位の高さである。LNMO では充電電位が 4.7 V (vs. Li^+/Li) 程度と非常に高く界面は極めて酸化的な雰囲気となることから、電解液の酸化分解が起りやすいと考えられる。その一方で高電位では被膜自体の酸化分解や、活物質の溶出反応も起りやすくなると考えられるため、実際に LNMO 表面でどのような劣化が進行するかは自明ではない。第二の理由は活物質中の酸素アニオンの酸化である。Li 過剰系層状材料に含まれる Li_2MnO_3 は 4.5 V (vs. Li^+/Li) 付近で構造中の酸素アニオンが酸化され、その一部を不安定な一重項酸素として放出し電解液の酸化分解を起こすことが明らかにされている。従来の電気化学的酸化に加えて、このような一重項酸素による電解液の「化学的」酸化も進行することから、それに伴う被膜形成挙動も大きく異なる可能性がある。すなわちこれらの高反応電位や化学的酸化が競合する系では被膜形成の有無やその形成条件、安定性や緻密性、そして形成された被膜がリチウムイオン脱離挿入反応や界面副反応に与える影響は不明確である。これらの観点から詳細な解析を行い、次世代正極活物質表面で起こる劣化現象を総合的に理解することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、LNMO や Li 過剰系層状材料などの次世代 LIB 正極活物質表面で起こる劣化現象を明らかにするため、モデル電極として正極薄膜電極を利用し、種々の表面鋭敏な分光分析と並行して金属錯体のレドックス反応を用いて電気化学的に表面状態を解析した。これによりどのような条件で被膜が形成するのか、形成する場合には従来の分光法を用いた研究では不明確であった被膜の緻密性や安定性、電気化学反応性への影響などにも踏み込んで議論を行うこととした。これらの結果から、活物質の表面状態の変化が以後の正反応・副反応に与える影響を明らかにし、次世代正極活物質の長寿命化を達成するための重要な指針を獲得することを目的とした。

3. 研究の方法

第 2 項にも述べた通り、本研究ではモデル電極として薄膜電極を用いた。この理由として、市販の LIB の正極には、充放電反応を起こす活物質に対して導電性を付与するための導電助剤炭素、それらを結着する結着剤と呼ばれる高分子を加えて混練し、アルミニウム箔の集電体に塗布した合剤電極という電極が用いられている。しかし、合剤電極では導電助剤や集電体の影響もあり、活物質のみの表面状態を精密に解析するのは困難である。そこで本研究ではパルスレーザー堆積 (PLD) 法により正極活物質のみからなる緻密な薄膜電極を作製し、これをモデル電極として他の要素の影響を排除して活物質のみの表面状態を精密に解析することとした。薄膜電

極表面の分析手法としては、X線光電子分光(XPS)測定や全反射フーリエ変換赤外分光(ATR FT-IR)測定などの表面鋭敏な分光法に加えて、フェロセンの酸化還元反応をプローブとして利用した電極表面の不働態化の検出も行った。この手法は申請者らがこれまで LiCoO₂ と LiMn₂O₄ などの正極材料に適用している手法である。電解液中にフェロセンなどの酸化還元活性をもつ金属錯体を溶解し、サイクリックボルタントリーにより電極上での酸化還元反応を起こすと、その反応速度は電極の表面状態を反映する。電極上に緻密な電子絶縁性の被膜が存在する場合、電極とフェロセンの間の電子移動が阻害されるため酸化還元反応速度が大きく低下する。これを利用することで被膜形成による電極表面の不働態化を検出することができる。また、電極とフェロセンの間の反応性は、すなわち電極と電解液の間の反応性を示すことから、被膜形成が以後の電解液の酸化反応に与える影響も評価できる。また金属錯体をプローブとして用いるため、従来の分光法による解析では不明確であった被膜のナノスケールでの緻密性も評価することができ、さらに分光法と異なり特別な前処理や高真空下での測定が必要でないことから、壊れやすい被膜をありのままの状態で解析することが可能である。本研究では表面鋭敏な分光法に加えてフェロセンによる分析を組み合わせることで LNMO および Li 過剰系層状材料の表面状態解析を行った。

(1) LNMO 薄膜電極の表面状態解析

PLD 法により LNMO 薄膜を作製した。X 線回折(XRD)測定およびラマン分光測定により既報の粉末試料と比較して結晶性などが同等の LNMO 薄膜が作製できたことがわかった。これを作用極として用い、リチウム金属を参照極および対極として三極式セルを構築し、以下の種々の電気化学測定を行った。LNMO 薄膜電極のリチウムイオン脱離挿入挙動を調べるために、1 mol dm⁻³ LiClO₄/propylene carbonate(PC)を電解液として用いてサイクリックボルタントリー(CV)を行った。測定温度は 30 および 55 で行い、特性に対する温度の影響を調べた。この CV 前後での LNMO 薄膜電極の表面状態変化を調べるために、XPS 測定、ATR FT-IR 測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察およびフェロセンを用いた不働態化の分析を行った。フェロセンを用いた不働態化の分析では、上述の電解液に 1 mmol dm⁻³ のフェロセンを溶解させた電解液を用い、LNMO のリチウムイオン脱離挿入反応が競合して起こらない 3.0 – 3.6 V vs. Li⁺/Li の電位範囲で CV 測定を行った。このフェロセンの CV 測定を、上述のリチウムイオン脱離挿入の初回サイクル前後に行うことで不働態被膜の形成の有無を調べた。また電解液にサイクル安定化効果のある ethylene glycol bis(propionitrile) ether(EGBE)を 1 vol% 添加した系においても同様の測定を行い、そのサイクル安定化効果の要因について調べた。

(2) 0.5Li₂MnO₃ • 0.5LiCoO₂ 薄膜電極の表面状態解析

リチウム過剰系層状材料のモデルとして、固溶する両相が比較的安定で PLD の蒸着時の組成ズレを起こしにくいことから本研究では 0.5Li₂MnO₃ • 0.5LiCoO₂(LMCO)を選択した。X 線回折(XRD)測定およびラマン分光測定により既報の粉末試料と比較して結晶性などが同等の LMCO 薄膜が作製できたことがわかった。これを作用極として用い、リチウム金属を参照極および対極として三極式セルを構築し、以下の種々の電気化学測定を行った。LMCO 薄膜電極のリチウムイオン脱離挿入挙動を調べるために、1 mol dm⁻³ LiClO₄/propylene carbonate(PC)を電解液として用いて定電流定電位充放電測定およびサイクリックボルタントリー(CV)を行った。測定温度は 30 とした。被膜形成電位を明らかにするため、これらの測定では上端電位を変化させながら測定した。これらのサイクル前後において、LMCO 薄膜電極表面を XPS 測定、ATR FT-IR 測定により分析した。また、フェロセンを用いた不働態化分析においては、(1)と同様の条件では電解液中のリチウムイオンの存在によりバックグラウンド電流が非常に大きくなり明瞭なフェロセンの酸化還元波を得るのが困難となったことから、支持塩を tetrabutylammonium perchlorate(TBAClO₄)に変更し、同様の測定により不働態化挙動を調べた。

4. 研究成果

(1) LNMO 薄膜電極の表面状態解析

図 1 に 30 および 55 での LNMO 薄膜電極の CV 結果を示す。両者において 4.7 V と 4.8 V 付近に可逆な鋭い酸化還元ピークが認められた。これは LNMO の Ni²⁺–Ni³⁺ および Ni³⁺–Ni⁴⁺ の酸化還元にそれぞれ対応するピークであり、既報と同様の結果であった。このことから LNMO 薄膜電極はこれまで報告されている粉末試料と同様の電気化学特性を有するとわかり、モデル電極として適していることがわかった。サイクル特性に着目すると、30 では 10 サイクル後もピークが維持されていたが、55 ではサイクルに伴うピークの減衰が大きく、10 サイクル後には LNMO に由来するピークが完全消失した。また 4.4 V 付近に不可逆でブロードな酸化ピークが出現し、これは電解液の酸化分解によるものと帰属された。このことから 55 では劣化の進行が顕著であることがわかった。

図 2 に初回サイクル前後のフェロセンの酸化還元挙動の変化を示す。両温度でのサイクル前後とともにフェロセンの可逆な酸化還元ピークが認められ、さらにサイクルに伴うピーク位置や電流値に大きな変化がなく、両温度条件下において初回サイクル後に不働態化が起こっていない

ことがわかった。すなわち、LNMO 表面には電子絶縁性の被膜が形成していないことが示唆された。また 10 サイクル後の電解液中の ICP 発光分光分析から Mn および Ni の薄膜電極からの溶出量を求めたところ、55 では Mn、Ni ともに溶出量が大きく、サイクル中に薄膜電極表面から活物質の溶出が速やかに進行したことがわかった。以上より、特に 55 では LNMO 上に不働態被膜が形成されていないことで電解液の酸化分解や遷移金属イオンの溶出が継続的に進行し、急速な劣化につながったことが明らかとなった。

LNMO の劣化を抑制するためには、このような表面での副反応の抑制が重要であると考えられた。そこで、これまでに正極材料の劣化抑制に効果があることが報告されている EGBE を電解液に添加した系において同様の検討を行い、その劣化抑制効果およびメカニズムを調べた。図 3 に EGBE を電解液に 1wt% 添加した系での LNMO 薄膜電極の 55 での CV 結果を示す。図 1 での結果と比較して、10 サイクル後にも明瞭な LNMO の酸化還元ピークが認められたことから、EGBE 添加により LNMO の劣化が抑制され、さらにサイクルの進行に伴う電解液の酸化も抑えられたことが明らかとなった。

EGBE 添加による LNMO 薄膜電極表面への影響を調べるために、フェロセンの酸化還元測定を行い不働態被膜形成の有無を調べた結果、図 2 と同様に初回サイクル後にフェロセンのピーク電流値やピーク位置に変化は認められず、このことから EGBE 添加系でも電極表面が不働態化していないことが明らかとなった。次に、電極表面の XPS 測定によりサイクル後の薄膜電極の表面化学種を調べた。その結果、EGBE 添加系では EGBE の N に由来すると考えられる成分がわずかに存在していたものの、Pristine および添加なしの系と比較してそれ以外の成分比率に大きな違いではなく、表面には電解液の酸化分解生成物がほとんど存在していないことが明らかとなった。また ATR FT-IR の結果でも同様に明確な被膜成分の存在は認められなかった。以上より、EGBE 添加によるサイクル劣化抑制効果は電極表面への不働態被膜形成によるものではなく、他の要因により遷移金属イオンの溶出が抑制されていることによると考えられた。

ここで、これまで EGBE をはじめとするニトリル系添加剤の正極劣化抑制メカニズムとしては、正極表面の被膜形成による界面反応抑制と、高電位での表面吸着による電解液の酸化分解抑制の 2 つが提案されている。今回の結果から、EGBE の劣化抑制メカニズムとしては被膜形成ではなく、EGBE の表面吸着による電解液の酸化抑制に由来すると考えられた。

以上より、特に高温環境下では LNMO 表面に安定な被膜が形成されず表面からの遷移金属イオンの溶出が進行することで劣化が進行することが明らかとなった。一方で EGBE を電解液に添加することで、表面被膜は形成せずに電極表面に吸着することで電解液の酸化分解が抑制され、LNMO の溶出による劣化が大幅に抑えられたことがわかった。

(2) LMCO 薄膜電極の表面状態解析

図 4 に LMCO 薄膜電極のリチウムイオン脱離挿入の CV 結果を示す。初回 4.6 V 付近に大きな不可逆酸化ピークが認められ、以後のサイクルでは認められなかった。これは LMCO の酸素アニオンの酸化によるピークであり、この材料に特徴的なピークである。また酸化された酸素アニオンは一重項酸素となり活物質表面から放出されることが過去に報告されており、この測定においてもこの

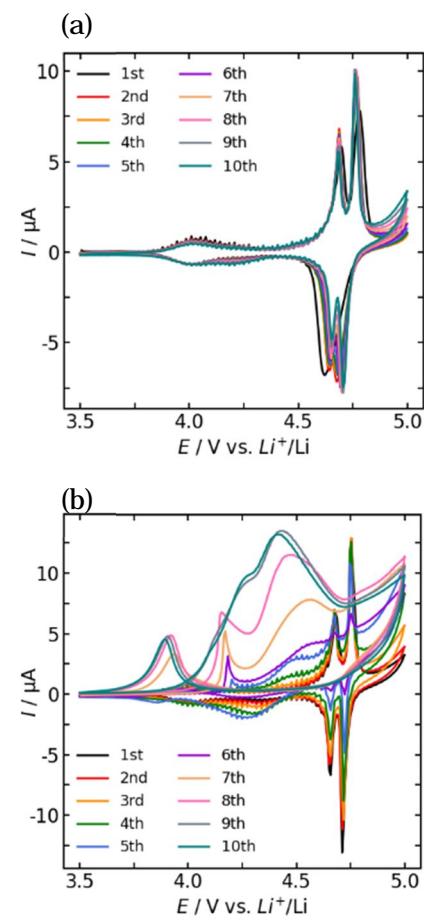


図 1 LNMO 薄膜電極のリチウムイオン脱離挿入 CV. (a) 30 (b) 55

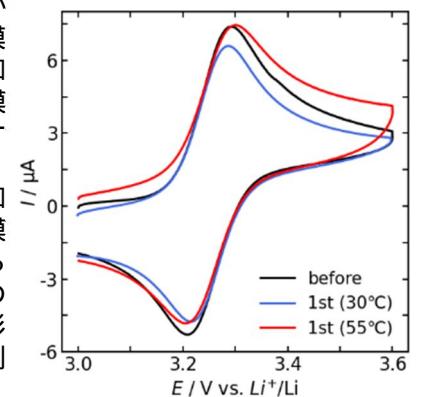


図 2 初回 CV サイクル前後の LNMO 薄膜電極上でのフェロセンの酸化還元反応の CV

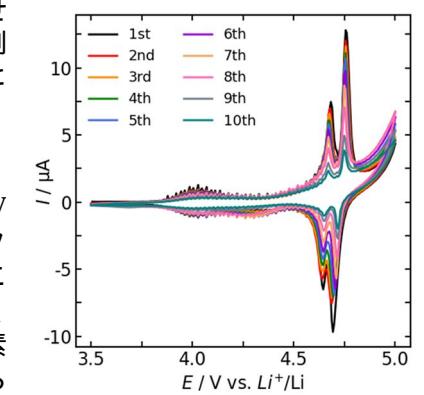


図 3 EGBE 添加系の 55 下での LNMO 薄膜電極の CV

電位で一重項酸素が発生していると考えられた。2サイクル目以降では3.1 Vの還元ピークが増大した。これは一重項酸素の放出に伴ってLMCOが不可逆的に構造変化し、層状岩塩型構造の一部がスピネル様の構造に変化したためであると考えられた。これらのピーク形状やそのサイクル変化は多くの既報のリチウム過剰系層状材料の合剤電極のものと一致しており、このことから作製したLMCO薄膜電極はモデル電極として適していることがわかった。また、ここには示していないが定電流定電位充放電試験においても既報の合剤電極の充放電挙動と良い一致が認められた。

定電流定電位充放電およびCVによる充放電の前後でのLMCO薄膜電極の表面状態を調べるために、初回サイクル前後でLMCO薄膜電極上でのフェロセンの酸化還元反応を調べた。その結果を図5に示す。定電流定電位充放電測定後には測定前と比較してピーク電流値の減少は認められたものの、ピークが明瞭に認められた。このことから定電流定電位充放電測定では電極表面の完全な不動態化は起こっておらず、一部のみ不動態化したことがわかった。一方でCV充放電測定後にはフェロセンの酸化還元ピークが完全に消滅しており、電極表面が完全に不動態化したことが明らかとなった。この要因を調べるために、それぞれの測定後の電極表面のXPS測定を行った。 Ar^+ エッティングによる深さ方向分析の結果、定電流定電位充放電測定後には電極表面に存在するCが非常に薄く、短時間のエッティングでほぼ完全にLMCOバルクの組成に変化したことから形成された被膜が非常に薄いことが明らかとなった。一方でCV充放電後には電極表面にCが厚く多量に存在していることが明らかとなり、緻密な被膜の形成が明らかとなった。これらの傾向は前述のフェロセンによる分析結果と良い一致をしており、充放電方法の違いが不動態被膜形成挙動に大きな影響を与えることが明らかとなった。

このような違いの要因として、一重項酸素による電解液酸化と電気化学的な電解液酸化の相乗効果を考えた。図6に定電流定電位充放電測定から求めた微分容量曲線とCV充放電測定の結果をそれぞれ規格化して重ねたものを示す。定電流定電位充放電測定では4.55 V付近で酸素アニオンの酸化による鋭い酸化ピークが認められたが、4.6 V以上の高電位領域ではほとんどピークは減衰しており、4.55 Vでほぼ全ての酸素アニオンの酸化が完了していることがわかる。一方でCVでは4.55 Vに酸化ピークのトップが位置するものの、より高電位領域までこのピークが尾を引いており、4.8 V付近でも酸素アニオンの酸化が継続していることがわかる。すなわちCV充放電測定では4.8 Vで一重項酸素の発生が起り、それによる電解液の化学的酸化と、高電位での電解液の電気化学的酸化が同時に進行していることが示唆された。すなわち、電解液の化学的酸化と電気化学的酸化が相乗的に起こることで電極表面に厚く緻密な被膜が形成されたことがわかった。

このような被膜形成の有無がサイクル特性に与える影響を調べるために、定電流定電位充放電およびCV充放電をプリサイクルとして行い、その後の定電流充放電サイクルの容量維持率を調べた。その結果、CV測定により緻密な不動態被膜を形成させたLMCOにおいて、容量維持率がより高いことがわかった。以上より、不動態被膜の形成により活物質と電解液の界面での副反応を抑制することで容量維持率の向上につながったことが示唆された。

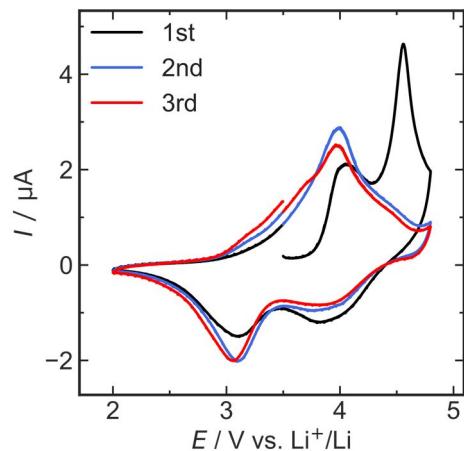


図4 LMCO薄膜電極のCV

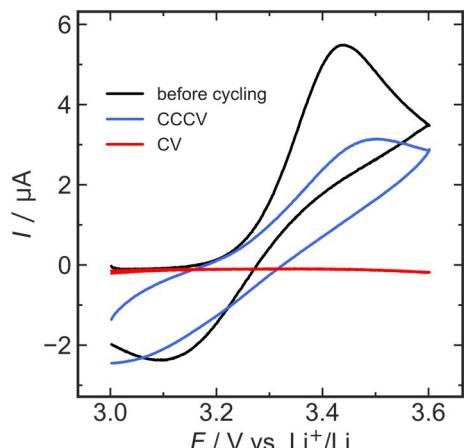


図5 LMCO薄膜電極の定電流低電位(CCCV)充放電およびCV充放電前後のフェロセンの酸化還元反応のCV

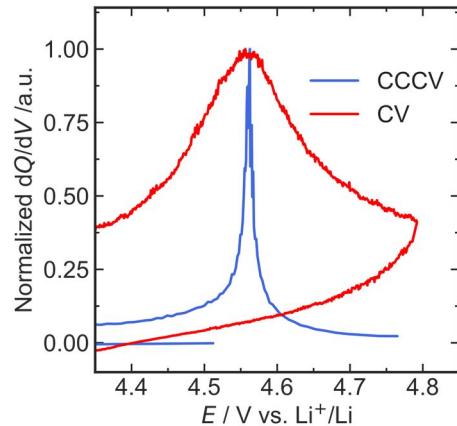


図6 LMCO薄膜電極の定電流低電位(CCCV)充放電から算出した微分容量曲線およびCV曲線の比較

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] 計1件 (うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件)

1. 著者名 Inamoto Junichi、Yasue Takuro、Matsuo Yoshiaki	4. 巻 168
2. 論文標題 Effect of Additives on the Interfacial Degradation Phenomena of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ Thin-Film Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 080539 ~ 080539
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac1cf9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 安江拓朗、稻本純一、松尾吉晃
2. 発表標題 高電位サイクルにおけるLiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 薄膜電極の表面状態の解析
3. 学会等名 電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安江拓朗、稻本純一、松尾吉晃
2. 発表標題 常温および高温におけるLiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 薄膜電極の表面状態の解析
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 バスコロ慧ジョシュア、安江拓朗、稻本純一、松尾吉晃
2. 発表標題 リチウム過剰系正極薄膜電極表面での被膜形成挙動の解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 バスコロ慧ジョシュア、稻本純一、松尾吉晃
2 . 発表標題 充放電に伴う $0.5\text{LiCoO}_2 \cdot 0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 薄膜電極の表面状態変化の解析
3 . 学会等名 電気化学会関西支部 令和2年度第3回関西電気化学研究会
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 バスコロ慧ジョシュア、稻本純一、松尾吉晃
2 . 発表標題 PLD法によるリチウム過剰正極薄膜の作製と電気化学特性の評価
3 . 学会等名 JACI GSCシンポジウム
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 安江拓朗、稻本純一、松尾吉晃
2 . 発表標題 高電位サイクルにおける $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.504}$ 薄膜電極の表面状態の解析
3 . 学会等名 電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 安江拓朗、稻本純一、松尾吉晃
2 . 発表標題 常温および高温における $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.504}$ 薄膜電極の表面状態の解析
3 . 学会等名 電気化学会第87回大会
4 . 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-
6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関