

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：82641

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02854

研究課題名（和文）リチウムイオン電池の混合正極におけるイオン移動過程の解明

研究課題名（英文）Clarification of lithium-ion migration process in blended cathode of lithium-ion battery

研究代表者

小林 剛（Kobayashi, Takeshi）

一般財団法人電力中央研究所・エネルギー変換・エネルギー貯蔵研究本部・上席研究員

研究者番号：00637994

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,700,000円

研究成果の概要（和文）：充放電を繰り返すことで混合正極における正極材料が相互作用するか調べた。スピネル構造を有するLiMn₂O₄（LMO）と層状構造を有するLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂（LNC）で構成された混合正極およびLMO、LNC単体での充放電試験をそれぞれ行った。LMOおよびLNCの容量低下の割合は、LMOとLNCで構成された混合正極より低かった。劣化した混合正極を調べた結果、LNCの結晶構造の一部が変化していることが示唆され、LMOとLNCの間で、充放電サイクル試験により相互作用が起きていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

混合正極を構成する正極材料の間で相互作用があり、それが充放電性能へ影響することを見出した。混合正極はリチウムイオン電池の正極として頻りに利用されているため、混合正極の充放電挙動を明らかにできたことは今後のリチウムイオン電池の性能改善に寄与できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the interaction of cathode materials in a blended cathode of lithium-ion battery by repeated charge-discharge cycles. Charge-discharge tests were conducted on LiMn₂O₄ (LMO) with spinel-structure and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (LNC) with layered structure. Their percentages of the capacity decrease of each cathode materials were lower than that of the blended cathode composed of LMO and LNC. Examination of the degraded blended cathode suggested that part of the crystal structure of the LNC had changed, indicating an interaction between LMO and LNC through charge-discharge cycle tests.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 混合正極 スピネル構造 層状構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池(LIB)は高エネルギー密度や高出力特性などの特徴を有するため、モバイル機器、移動体、電力貯蔵の電源として幅広く利用されている。LIBの正極材料として、 LiMn_2O_4 (LMO)に代表されるスピネル構造を有する酸化物、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)に代表される層状構造を有する酸化物が知られている¹。LMOは安価なマンガンを利用しているため、材料コストを低くできるものの、高温での寿命性能が優れていない。一方NMCの寿命性能は相対的に高いものの、高価なコバルトを利用しているため材料コストは低くない。

2000年頃からLMOに層状構造の正極酸化物を混合することで、LMO自体の寿命性能を改善できることが知られている。LMOの寿命が低い理由として、電解液の分解で生成したフッ化水素HFがLMOと反応し、LMOからのMn溶出が促進されるからと言われている^{1,2}。LMOに層状構造の正極酸化物を混合することで、劣化現象が低減されるため、充放電サイクル特性が改善すると報告されている^{1,2}。しかし、混合するだけでLMOとHFの反応が抑制されるとは考えづらいため、HFとLMOの反応抑制機構の詳細は未だ明らかになっていないと考えられる。当該の挙動を明らかにするために、両方の酸化物間の相互作用があるのではないかと考えた。実際に、混合正極での正極材料間で相互作用があり、充放電後の緩和過程においてLiの交換が起きていることが報告されている^{3,4}。

2. 研究の目的

本研究では混合正極の充放電後に、Li以外の遷移金属イオンが正極材料間を移動し、それが混合正極のサイクル特性の変化に寄与していると考え、充放電サイクル後の混合正極の充放電特性および構造変化を明らかにすることを目的とした。さらに混合正極における各正極材料の定量評価を実施できるように電圧解析プログラムを活用し、その結果を検証した。

3. 研究の方法

正極材料は固相法により合成した。正極材料のLMOおよびLNCを750°Cで合成した¹。これらの材料を重量比80:20で混ぜ、混合正極材料(BLC)を作製した。これらの材料(AM)に対して、カーボンブラック(C)とポリフッ化ビニリデン(PVdF)をAM:C:PVdF=76:15:9wt.%で、有機溶媒のN-メチル-2-ピロリドン中において混合し、金属Al上に塗布・乾燥した。これらの電極をφ16mmに打ち抜き(AM量:10mg-13mg)、1mol/Lで LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート:ジメチルカーボネート(DMC)=50:50vol.%の電解液、金属Liを用いハーフセルを作製した。ハーフセルを50°Cでそれぞれ3.0V-4.2V、1Cで充放電試験を200回繰り返した。充放電サイクル試験の前後において、25°C、3.0V-4.2V、C/20で充放電試験を実施した。

混合正極の容量評価方法として、二種類の正極によりそれぞれ作製したハーフセルの放電曲線を使い、対象となる混合正極の放電曲線を再現できるように二つの正極の混合割合を精密化した。精密化の電圧解析プログラム volcalo を用いた。

4. 研究成果

50°Cの充放電サイクル試験前後での25°C、C/20での充放電曲線を図1に示す。充放電サイクル試験によりLMOでは24%、LNCでは17%、BLCでは29%の容量低下があり、BLCの容量低下が最も大きかった。さらに充放電サイクル試験によりLMOやLNCでは充放電曲線の大きな変化は見られなかったが、BLCでは、3.4V以下に緩やかな放電挙動が見られ、25°Cで3回繰り返してもその挙動は消失しなかった。これらの充放電試験結果から、充放電サイクル試験により、BLCにおいてLMOとLNCの反応が示唆された。

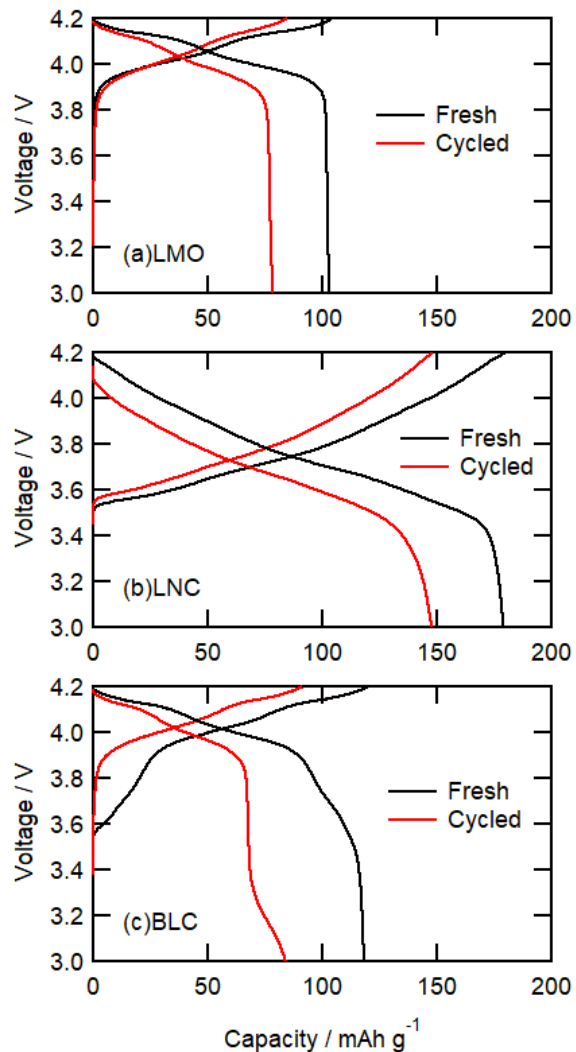


図1 充放電サイクル試験(50°C)前後におけるLMO、LNC、BLCをそれぞれ用いたハーフセルの充放電曲線(25°C).

充放電サイクル試験前後の BLC における X 線回折測定 (Mo-K α 1 線源) をアルゴン雰囲気で行った。その図形を図 2 に示す。LMO の 331 反射 (25.9°) の強度がやや低下し、高角度側へシフトしていた。これは、充放電サイクル試験により LMO の Li 量が減少し、LMO の構造が変化していると考えられた。一方 LNC 由来の 015 反射 (26.1°) が大きくブロード化していた。これは LNC 由来の結晶構造の周期性が低下していると考えられた。次に充放電サイクル前後における Ni の X 線吸収端近傍構造測定を実施した。セル電圧 4.2 V でそれぞれセルを解体して、電極を取り出して、不活性な雰囲気中で当該測定を実施した。充放電サイクル前後での LNC および BLC の Ni-K 端スペクトルを図 3 に示す。充放電サイクル試験前の LNC および BLC の Ni-K 端スペクトルは一致し、同じ Ni の価数状態または Ni 配位環境と考えられた。充放電サイクル後における LNC および BLC をそれぞれ比較した結果、充放電サイクル後では、充放電サイクル前に比べて LNC および BLC いずれも低いエネルギー側へシフトしていた。これは Ni の価数低下または配位環境の変化が示唆された^{5,6}。さらに充放電サイクル後では、LNC より BLC のスペクトルがさらに低いエネルギー側へシフトしていたため、LNC だけでなく LMO と LNC が混合されている状態で起きる特異的な劣化挙動と考えられた。考えられる劣化挙動として、LMO と混合していることで LNC の劣化が加速されたことが想定された。さらに充放電サイクル試験後では LMO の強度も低下しているため、LMO からマンガンが溶出していると考えられ⁵、そのマンガンが LNC と相互作用しているのではないかと考察された。

混合正極を構成する正極材料の容量を定量的に評価する方法を検討した。LMO および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) の放電曲線をそれぞれ用い、LMO および NCA で構成された混合正極の放電曲線を再現できるように二つの正極の混合割合を精密化した。混合比率が未知の混合正極および電圧解析プログラムにより混合割合を求めた混合正極の放電曲線を図 4 に示す。その結果、その割合は LMO で 77.9%、NCA で 22.1%と求めた⁷。この値は、X 線回折測定から求めた混合割合 (LMO : NCA=80:20%) とよく一致し、解析結果が妥当であることがわかった。

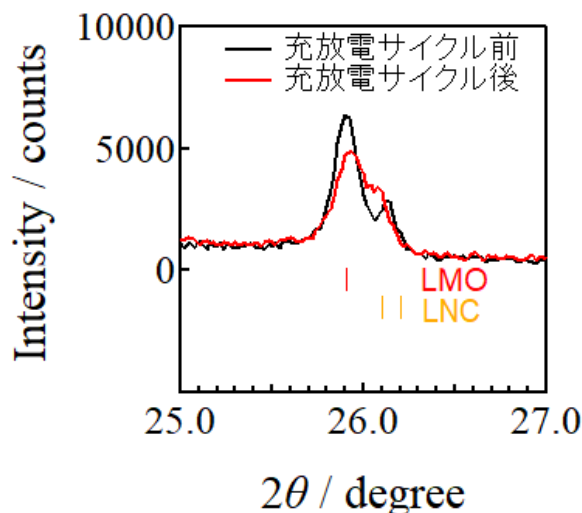


図 2 充放電サイクル前後における混合正極の X 線回折図形。

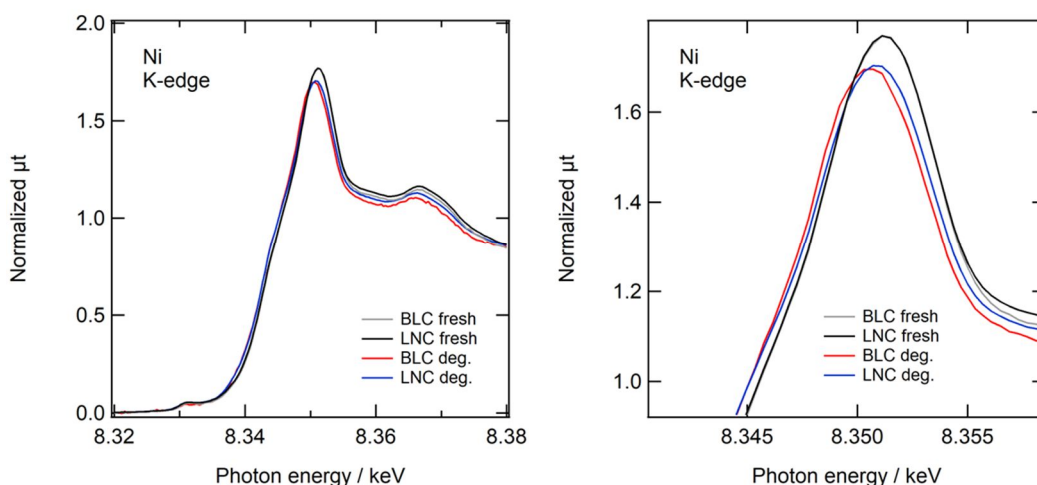


図 3 充放電サイクル前後における混合正極 BLC および LNC の X 線吸収端近傍構造スペクトル(左図)、ホワイトライン近傍を拡大したスペクトル(右図)。

以上のことから、この解析方法は、混合正極を構成する正極材料の容量を評価できる有用な手法であると示唆された。

参考文献

1. T. Numata, *et al.*, *J. Power Sources*, **97**, 358 (2001).
2. C. Heubner, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **269**, 745 (2018).
3. H. Tanida, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 4739 (2016).
4. T. Kobayashi, *et al.*, *J. Mater. Chem., A*, **5**, 8653 (2017).
5. D. Tang, *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 3535 (2014).
6. T. Sasaki, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(4), A289 (2009).
7. K. Betsuyaku, T. Kobayashi *J. Power Sources*, **565**, 232893 (2023).

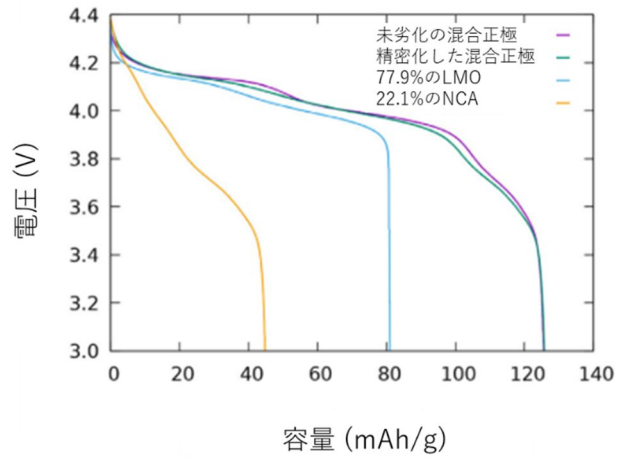


図 4 混合正極および LMO と NCA の混合割合を算出した混合正極の放電曲線.

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 0件）

1. 著者名 Betsuyaku Kiyoshi, Kobayashi Takeshi	4. 巻 565
2. 論文標題 Fading analyses of commercial lithium-ion batteries with blended cathodes using synchrotron X-ray diffraction measurement and discharge curve analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 232893 ~ 232893
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2023.232893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林剛、藤原優衣、大沼敏治
2. 発表標題 リチウムイオン電池の混合正極におけるサイクル特性の解析
3. 学会等名 2021年電気化学会 秋季大会
4. 発表年 2021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
研究分担者	大淵 博宣 (Ofuchi Hironori) (40312996)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・産業利用・産学連携推進室・技術員 (84502)	
研究分担者	大沼 敏治 (Ohnuma Toshiharu) (50371290)	一般財団法人電力中央研究所・エネルギー変換・エネルギーシステム研究本部・上席研究員 (82641)	
研究分担者	本間 徹生 (Honma Tetsuo) (50443560)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・産業利用・産学連携推進室・主幹研究員 (84502)	

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
---------	---------