

## リチウムイオン電池用三元系層状正極材料への元素置換と表面被覆によるサイクル劣化抑制

木村, 尚貴

<https://hdl.handle.net/2324/4060167>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 木村 尚貴

論 文 名 : リチウムイオン電池用三元系層状正極材料への元素置換と表面被覆によるサイクル劣化抑制

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

地球温暖化防止のため、電気自動車 (EV) の普及が望まれている。EV を普及させるためには航続距離の延伸が鍵となっており、リチウムイオン電池 (LIB) は電池パックエネルギー密度 250 Wh/kg、電池パック出力密度 1900 Wh/kg、寿命 15 年を目標に開発が行われている。これら初期特性目標を設計上達成できる仕様として、三元系層状正極材料である  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM622) 正極と Si 合金混合黒鉛負極を組み合わせたセルと、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) 正極と Si 合金混合黒鉛負極を組み合わせたセルが挙げられる。しかしながら、これら NCM622 や NCM811 は高容量であるが、充放電サイクルによる劣化が大きいという課題がある。本研究は NCM622 正極と黒鉛負極を組み合わせたセル (NCM622/黒鉛) や NCM811 正極と黒鉛負極を組み合わせたセル (NCM811/黒鉛) で、充放電サイクルにおける容量維持率と電池の出力の低下に相関する直流抵抗 (DCR) 上昇率を調査し、充放電サイクル時の電池劣化要因を検討した。検討結果に基づいた劣化抑制策として、Mo 置換 NCM622 正極と黒鉛負極を組み合わせたセル (Mo 置換 NCM622/黒鉛) と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  被覆 NCM811 正極と黒鉛負極を組み合わせたセル ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  被覆 NCM811 正極/黒鉛) による充放電サイクル時の劣化抑制効果を検証した。さらに、今後の更なる長寿命化に向けた材料開発へのフィードバックのために、これら充放電サイクル時の劣化抑制メカニズムを検討した。

以下に本研究論文の内容を要約する。

第 1 章では、背景と課題を述べた。NEDO のロードマップに記載された 2020 年における電池目標スペックを元に、1500 サイクル後において必要なエネルギー密度を 165 Wh/kg と定め、サイクル末期にもこの値を確保するために NCM622/黒鉛セルならびに NCM811/黒鉛セルにおいて初期エネルギー密度目標値 250 Wh/kg に対し 1500 回の充放電サイクル後、容量維持率は 70%以上、DCR 上昇率は 130%以下にすることを本研究の目的とした。

第 2 章では、NCM622/黒鉛および NCM811/黒鉛セルのサイクル特性とその劣化メカニズムを検討し、課題の詳細を議論するとともに、第 3 章と第 4 章のサイクル劣化抑制アイテムと研究の位置づけを議論した。NCM622/黒鉛および NCM811/黒鉛のサイクル試験の結果、1500 回の充放電サイクル後、容量維持率は目標の 70%以上に対し、NCM622/黒鉛で 90%程度、NCM811/黒鉛で 85%程度といずれも容量維持率の目標を達成できる見込みであった。一方、DCR 上昇率は目標の 130%以下に対して、NCM622/黒鉛で 145%程度、NCM811/黒鉛で 260%程度と目標は未達成の見込みであることが分かった。正極活物質の Ni 比率を増やすことで、容量維持率が低くなり、DCR 上昇率が大幅に高くなることが分かった。サイクル劣化メカニズムを検討した結果、NCM622/黒鉛のサイクルにおける容量低下の主要因は、正極の Mn 溶出による結晶性低下がもたらす正極の容量低下、DCR 上昇および負極の固体電解質界面 (SEI) 層成長がもたらす電位ずれが原因であることが判明した。一方、NCM811/黒鉛のサイクルにおける容量低下の主要因は、正極の NiO-like 層成長がもたらす正極の容量低下、DCR 上昇の主要因は正極の NiO-like 層と正極の SEI 層成長による影響であること

が分かった。

第3章では結晶構造を安定化させることが報告されている Mo 置換に着目し、Mo 置換 NCM622/黒鉛で、正極の Mn 溶出を抑えつつ、負極の SEI 層の生成成長の抑制を検討した。結果、1500 回の充放電サイクル後、容量維持率は目標の 70%以上に対し、Mo 置換 NCM622/黒鉛で 94%程度、NCM622/黒鉛で 82%程度といずれも容量維持率の目標を達成できる見込みであり、DCR 上昇率は目標の 130%以下に対し、Mo 置換 NCM622/黒鉛で 100%程度、NCM622/黒鉛で 101%程度とほとんど変化がなく、目標の DCR 上昇率も達成の見込みであることが分かった。このように、Mo を置換することでサイクルにおける容量低下を抑制することが分かった。また、セルを解体調査した結果、正極と負極の単極容量やレート特性の変化は見られなかったが、正負極の作動電位のずれが確認された。なお、解体した NCM622 と Mo 置換 NCM622 の両方でサイクル前後における容量とレート特性に変化が見られなかったことから、いずれも正極の結晶構造の変化はないと推定した。また、サイクル劣化抑制メカニズムとしては正極の Mo 成分 4 at%中の約 0.03 at%が溶出し、負極に析出することで、この Mo 成分が負極の SEI 層成長を阻害し、すなわち、負極中に吸蔵された Li と電解液との還元反応を抑制し、正極と負極の作動電位のずれを抑制したと推定した。

第4章では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆 NCM811/黒鉛で、被覆量とセル特性の相関を検討し、充放電サイクルにおける SEI 層と NiO-like 層成長抑制の効果を検討した。1500 回の充放電サイクル後、容量維持率は目標の 70%以上に対し、未被覆 NCM811/黒鉛は 0%であったが、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆 NCM811/黒鉛はいずれも 40%程度であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆 NCM811/黒鉛は容量維持率の目標が未達成の見込みであることが分かった。一方、DCR 上昇率は目標の 130%以下に対して、未被覆 NCM811/黒鉛は 290%、0.5wt%および 1wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆 NCM811/黒鉛は 130%、2wt%および 3wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆 NCM811/黒鉛は 160%であり、0.5wt%および 1wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆 NCM811/黒鉛であれば、目標の DCR 上昇率を達成の見込みであることが分かった。NCM811 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を被覆することで、容量低下と DCR 上昇を大幅に抑制できることが分かった。サイクル試験後の正極の走査型透過電子顕微鏡分析の結果、3wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆 NCM811 はバルク表面で傾斜的に存在する Al を含む活物質層を確認し、かつ界面には被覆された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と AlF<sub>3</sub> を確認した。さらに、3wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆 NCM811 は未被覆試料に比べ、SEI 層と NiO-like 層の生成が少ないことが分かった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合正極はサイクル特性が向上しなかったことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HF トラップの効果は少なく、バルク表面で傾斜的に存在する Al を含む活物質層の効果により、正極中の Li と電解液との反応を阻害することで、SEI 層の成長や NiO-like 層の成長を抑制し、サイクル特性が向上することが判明した。目標未達であったサイクルにおける容量維持率については、バルク表面で傾斜的に存在する Al を含む活物質層を形成した正極活物質の構造最適化により、改善が可能であることが分かった。

第5章では本論文を総括した。

以上

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。