

## リチウムイオン電池正極材料Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>の劣化解析

永見 哲夫,<sup>a,\*†</sup> 野本 豊和,<sup>a,†</sup> 杉山 陽榮,<sup>a,†</sup> 立木 翔治,<sup>a,††</sup> 坂本 廉,<sup>b,†</sup> 太田 俊明<sup>a,c,†</sup><sup>a</sup> (公財)科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター (〒489-0965愛知県瀬戸市南山口町250番3)<sup>b</sup> プライムアースEVエナジー(株) (〒431-0422静岡県湖西市岡崎20番地)<sup>c</sup> 立命館大学SRセンター (〒525-8577滋賀県草津市野路東1-1-1)

### Capacity Deterioration Analysis of Li-ion Battery Cathode Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> Material by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Tetsuo NAGAMI,<sup>a,\*†</sup> Toyokazu NOMOTO,<sup>a,†</sup> Harue SUGIYAMA,<sup>a,†</sup> Shoji TACHIKI,<sup>a,††</sup>  
Ren SAKAMOTO,<sup>b,†</sup> and Toshiaki OHTA<sup>a,c,†</sup><sup>a</sup> Aichi Synchrotron Radiation Center, Aichi Science & Technology Foundation, 250-3 Minamiyamaguchi-cho, Seto, Aichi 489-0965, Japan<sup>b</sup> Primearth EV Energy Co., Ltd., 20 Okasaki, Kosai, Shizuoka 431-0422, Japan<sup>c</sup> SR center, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan\* Corresponding author: [tetsuo.nagami@aichisr.jp](mailto:tetsuo.nagami@aichisr.jp)

#### ABSTRACT

We report detailed studies of capacity deterioration mechanism of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> (NCM) cathode after several numbers of cycling with the voltage range of 3.0–4.1 V/cell at 85 °C and after storage at charged states (3.7, 4.0 and 4.1 V/cell) at 70 °C for 150 days by soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray powder diffraction (XRD). Morphological changes were also observed by scanning electron microscopy (SEM).

Ni, Co, and Mn *L*-edge XAS analysis revealed that Ni, a part of Co and no Mn were active for charge/discharge in the above-described voltage range. Only Ni *L*-edge XAS exhibited significant spectral changes by capacity deterioration. Ni mean valence at discharged state increased with the capacity deterioration rate of each sample either after storage test or after cycling test, which corresponds to the increase of the lattice constant ratio *c/a*, obtained by the XRD analysis. Chemically decomposed species on the NCM particle surfaces increased with capacity deterioration. Many cracks were observed in the SEM image of the sample after extended cycling. Crack generation, formation of the cubic spinel phase on the surface and deposition of decomposed species on the particles hamper the Li ion insertion to the cathode material at discharge, which is responsible for capacity deterioration. The crack generation is enhanced in case of the cycling test, while the deposition of decomposed species and the formation of the cubic spinel phase on the surface are more enhanced in case of the storage test.

© The Author(s) 2021. Published by ECSJ. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium provided the original work is properly cited. [DOI: [10.5796/electrochemistry.21-00031](https://doi.org/10.5796/electrochemistry.21-00031)].

Keywords : Li Ion Battery, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Capacity Deterioration, Soft X-ray Absorption Spectroscopy

## 1. はじめに

エネルギー資源の枯渇, 地球温暖化が重要な課題になってきた昨今, 二次電池への需要はますます高まりつつある. 二次電池は正極にLiCoO<sub>2</sub>を用いたリチウムイオン電池(LIB)が開発されて飛躍的な進歩を遂げ, それに伴ってLIBの高性能化に向けた研究が産官学を問わず盛んになった. 高価で有毒なCoをNiやMnに置き換えたLi(Ni<sub>1/3</sub>-Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>が実用化されたが<sup>1</sup>, これらLi, MnあるいはNiの組成を変えたり, 他の元素を導入することで, さらに高いエネルギー密度を持つ電池材料の開発が元素戦略的に進められている.

二次電池の高性能化とは, エネルギー密度が高いことはもちろんであるが, サイクル特性が良いこと, 安全でしかも, 廉価であることも実用電池として重要になる.

長寿命で利用出来る電池開発のために, 新材料の開発と並行して, 電池の劣化解析の研究も数多くされている. しかし, 電池材料は複雑な系であり, 同じ正極材料でもその粒径や導電助剤, 電解液の種類, 充放電過程におけるカットオフ電圧(充電率), 充放電レート, 温度など様々な要因によって劣化の仕方も異なっている<sup>2</sup>. 解析の手法も様々であり, その結果として, いろいろな劣化状態が報告されている. 代表的なものとしては, 劣化とともに電極表面の構造が変化したり<sup>3,4</sup>, 副生成物が堆積することによるもの<sup>5,6</sup>, 酸素離脱が起り, NiがLi層に不可逆的に入り込んでしまう<sup>7,8</sup>, などが挙げられる.

ここでは, 最も一般的と思われる正極材料Li(Ni<sub>1/3</sub>-Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> (以下NCMと呼ぶ)を用いた系を対象にして, できるだけマイルドな条件のもとでサイクル耐久品, 保存耐久品を作製し, これらについて耐久に伴う化学状態変化, 結晶構造変化を軟X線吸収分光(XAS), X線粉末回折(XRD)によって調べた結果について報告する. そして, これまでの劣化解析報告との比較検討を行う.

<sup>†</sup>Equal Contribution<sup>††</sup>Present address: Tokoname Ceramic Research Institute

## 2. 試料の作製と評価法

### 2.1 耐久試験用電池試料の作製

正極活物質NCM粉末に導電助剤アセチレンブラック(以下AB), 結着剤PVDF (PolyVinylidene DiFluoride)を混合したペーストをアルミニウム箔に塗布して乾燥させたものを正極板として用いた。負極板は炭素粉末と結着剤を混合したペーストを銅板上に塗布したものであり, セパレータとしてPP(Polypropylene)/PE(Polyethylene)/PPの3層構造微多孔性有機薄膜を用い, これらを電池ケースに挿入した。これに電解液としてLiPF<sub>6</sub>/エチレンカーボネート(EC)/エチルメチルカーボネート(EMC)/ジメチルカーボネート(DMC)混合溶液を注入して密封し試験用電池とした。

耐久試験用に2種類の電池を用意した。サイクル耐久品は, 85°C, 充放電レート2C/2C, カットオフ電圧3.0–4.1 V/セルで250, 500および1000サイクル充放電を行ったものである。保存耐久品は, 3.7, 4.0および4.1 V/セルに充電後70°C, 150日間保存したものであり, これらの充電状態(State of Charge, SOC)はそれぞれ, 60, 90, 100%に対応している。

耐久試験後の電池セルを分解し, リチウムを負極とするハーフセルを作製後SOCを0%品(放電状態), およびSOC 100%品(充電品)に調整した。これらをグローブボックス中で分解して正極部分を取り出し, EMCへの浸漬10分を2回繰り返して付着した電解液を除去した。

### 2.2 評価実験

#### 2.2.1 正極の容量劣化測定

初期品(電池を作製後, コンディショニングとして数サイクルの充放電を実施, 以後0 cycleとも呼ぶ), および耐久品について, 容量劣化率を調査した。実験には, 初期品または耐久品の正極を作用極, 金属リチウムを対極, 参照極とし, LiPF<sub>6</sub>/EC/EMC/DMCを電解液としたピーカーセルを作製した。周囲温度25°C, 充放電レート0.2C/0.2C, カットオフ電圧を3.0–4.3 V/セルとして3サイクル実施し, それぞれの充放電曲線を測定した。そして, 3サイクル目の容量値より容量劣化率を求めた。

#### 2.2.2 二次粒子SEM観察

電池劣化における二次粒子の状態を観察するために, 初期品, 4.1 V/セル充電後に150日間保存した耐久品, および, 1000サイクル通電耐久品の放電時の試料について, 走査型電子顕微鏡装置(日立ハイテクSU8030)を用い, 加速電圧3.0 kVにて正極切断面のSEM観察を行った。

#### 2.2.3 XRD実験

XRDは, あいちシンクロトロン光センターBL5S2にて行った。実験は, 常温大気下で, 入射エネルギー18 keV, 測定範囲を3~95°にした。試料はすべて放電状態(SOC 0%)のものであり, 正極からかき取った粉末を内径0.2 mmのリンデンマンガラス製キャピラリイに充填し封止したものをを用いた。得られた結果に対して, 層状岩塩型hexagonal構造を仮定してリートベルト解析を実施し, a軸, c軸の長さ, およびその比を求めた。なお, 充電状態での測定も試みたが, 解析に耐えうる満足なデータは得られなかった。

#### 2.2.4 軟X線XAS測定

Mn, Co, Ni L端XAS, およびC, O, F K端XASスペク

トルの測定は, あいちシンクロトロン光センターBL1N2軟X線分光ビームラインにて行った。測定対象元素の吸収端が近く, バックグラウンド評価の曖昧さを避けるため, 1スペクトル中に隣り合う元素のスペクトルを複数含む測定方法を採用した。試料は, グローブボックス内で正極試料を切り出したものを, 大気非暴露のまま測定チェンバーに導入した。測定には表面敏感な全電子収量(TEY)法を用い, バルク敏感な部分蛍光収量(PFY)法も併用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 容量劣化

Figure 1(a)にサイクル耐久品, (b)に保存耐久品の充放電曲線を示した。また, Table 1に容量とその劣化率を示す。サイクル耐久品においては, サイクル数の増加と共に容量劣化が進行し, その変化の度合いは対数的であることが確認された。これに対して, 保存耐久品の場合, 変化の度合いは指数的で, 保存時の電圧が4.0 V/セルからわずか0.1 V/セル増加すると劣化率は2倍に上昇する。カットオフ電圧が4.0 V/セルを超えると急激に増加しており, 4.1 V/セルまで上げて保存することが劣化の大きな要因であることを示している。

### 3.2 形態変化

Figure 2にNCM二次粒子断面のSEM観察結果を示す。すべての写真に観測される縦筋は研磨傷によるものである。初期品は二次粒子が緻密に集合しており, 粒界を認識し難い部位が随所に見られる。4.1 V/セル充電保存耐久品の状態は初期品に近いが, 粒界に間隙が生じ始めている部位が存在した。一方, 1000サイクル耐久後の試料では二次粒子間に0.1 μm弱のクラックが全面に発生していた。サイクル耐久品では充放電が繰り返される。NCMは充電

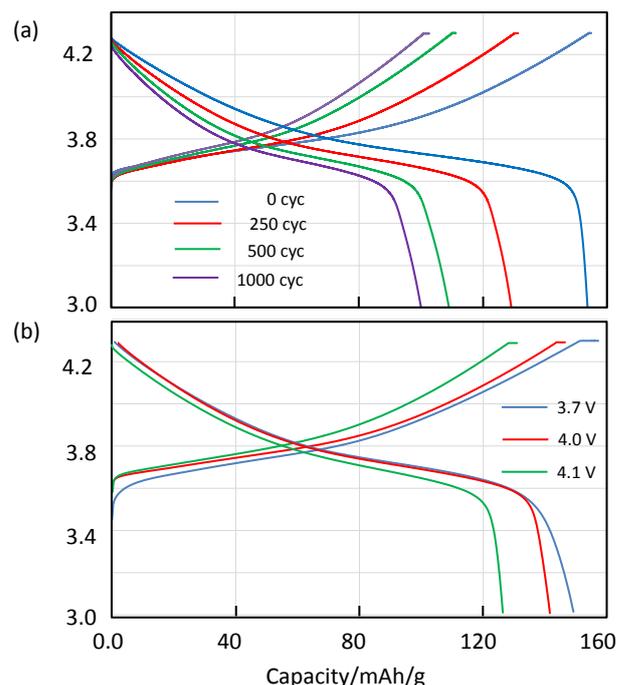
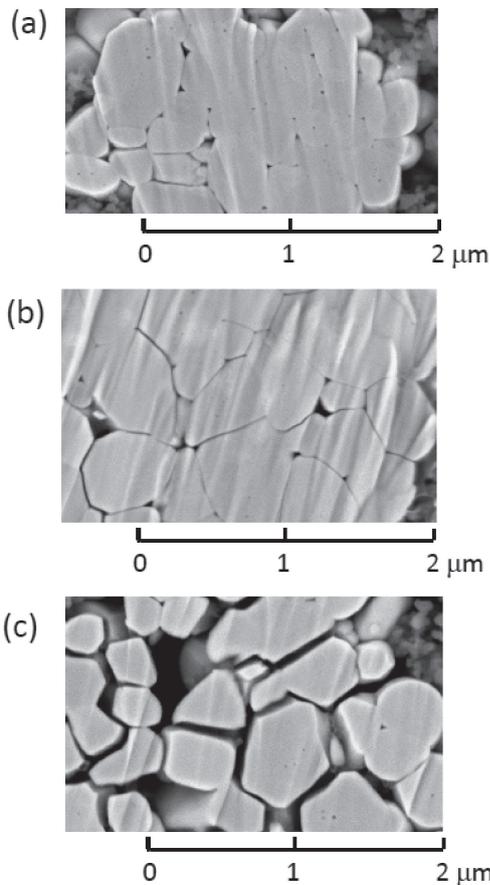


Figure 1. Charge/discharge profiles of the cells for (a) cycle test and for (b) the storage test.

**Table 1.** Capacity and deterioration rate after cycle and storage tests

	Capacity	Deterioration rate
• Cycle test		
0 cycle	153.60 mAh/g	0 %
250	129.96	15
500	108.20	30
1000	98.58	36
• Storage test		
3.7 V	148.86 mAh/g	3 %
4.0	140.26	9
4.1	126.41	18

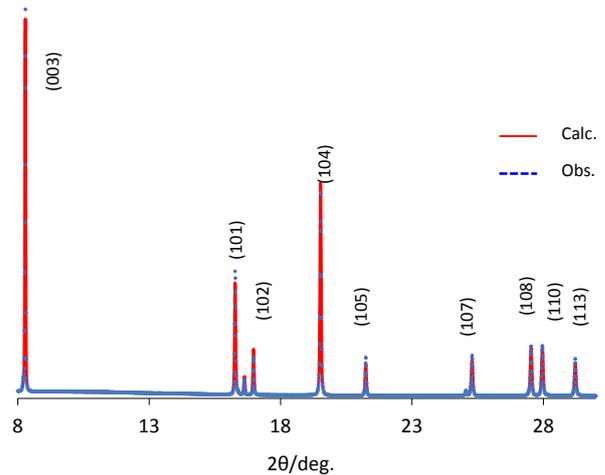


**Figure 2.** SEM images of the NCM secondary particles. (a) 0 cycle, (b) after storage for 150 days at 4.1 V/cell, and (c) after 1000 cycle test.

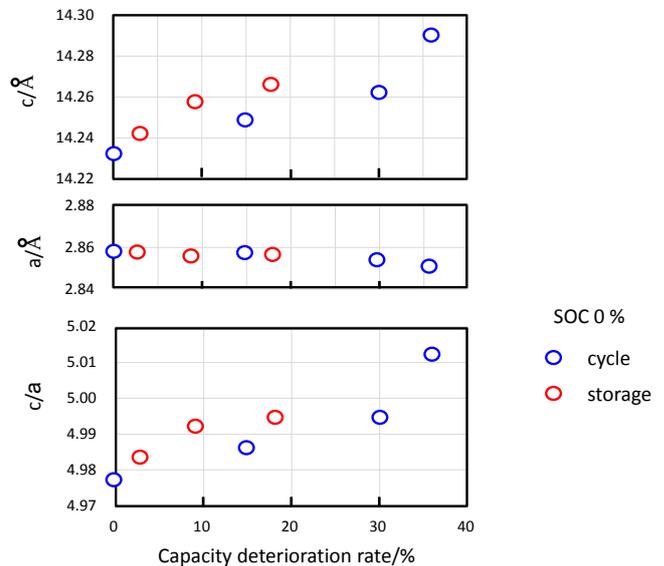
に伴ってa軸は収縮し、c軸は伸長し、放電時には可逆的にもとに戻ることが知られている<sup>8</sup>。しかし、充放電が繰り返されるとやがて粒界に歪が生じ、クラック発生に至ったと思われ、これが容量劣化に大きく効いていると考えられる。

### 3.3 結晶構造変化

NCMは層状岩塩型でhexagonal構造をしており、上述のように充放電によってa軸とc軸の長さが可逆的に変化する。ここで得られた結果は放電時のものだけであるが、1000 cycle耐久品のXRDパターンとリートベルト解析によ



**Figure 3.** Powder X-ray diffraction pattern (blue dots) and Rietveld simulation (red line) of the NCM cathode at 1000 cycle.



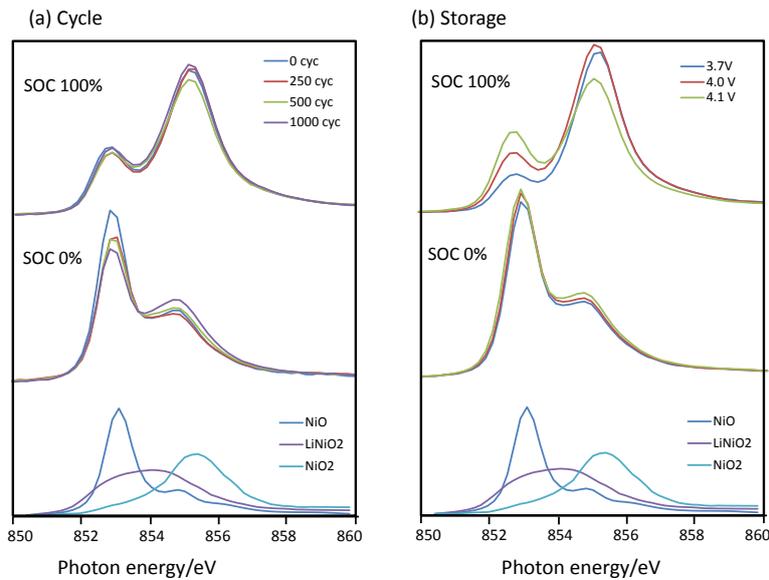
**Figure 4.** Crystal structural parameters of NCM positive electrode at discharged state (SOC 0%) plotted against capacity deterioration rate. Upper and middle plots are a and c axis lengths in Å unit, and bottom plots are the ratio of c to a axis lengths.

るシミュレーションの結果をFig. 3に示した。R<sub>wp</sub>値は初期品で5.8%、劣化が進むにつれて大きくなり1000 cycle耐久品で7.2%までになり、劣化によって構造の乱れが増えていくことを反映している。解析の結果得られたa軸長、c軸長、およびc軸長/a軸長を容量劣化率に対してプロットしたものをFig. 4に示した。サイクル数が増加するほど、また保存時の充電度が高いほどa軸がわずかに短くなり、c軸が長くなる傾向が得られた。劣化によって正極表面がスピネル構造に相変化するという報告があるが<sup>3,4</sup>、スピネル相LiNi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の回折パターンはNCMとほぼ一致しているために、それを見分けることはできなかった。

### 3.4 化学状態変化

#### 3.4.1 遷移金属 L端 XAS

Figure 5(a)に、初期およびサイクル耐久品、(b)に保存耐久品のそれぞれSOC 0% (放電品)、100%品 (充電品)

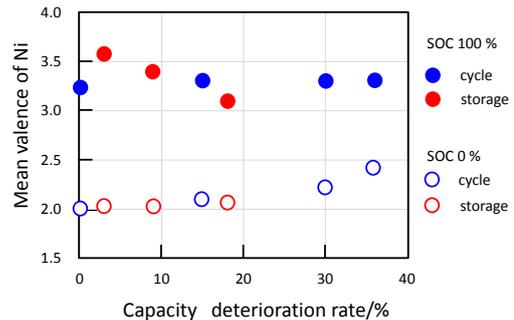


**Figure 5.** Ni  $L_3$ -edge absorption spectra of NCM positive electrodes after cycle test (a) and storage test (b). Upper spectra are at charged state (SOC 100%), middle spectra are at discharged state (SOC 0%) and bottom spectra are those from references, NiO (blue), LiNiO<sub>2</sub> (purple) and NiO<sub>2</sub> (light blue). The spectra from LiNiO<sub>2</sub> and NiO<sub>2</sub> are reproduced from Fig. 6 of ref. 9, where the energy is shifted by  $-0.93$  eV so as to fit the spectrum of NiO to ours.

のTEYモードで測定したNi  $L_3$ 端XASスペクトルを示した。標準スペクトルとして、Ni<sup>2+</sup>はNiOと初期品 (0サイクル)、Ni<sup>3+</sup>、Ni<sup>4+</sup>についてはそれぞれLiNiO<sub>2</sub>、NiO<sub>2</sub>のEELSスペクトル<sup>9</sup>を併せて載せた。

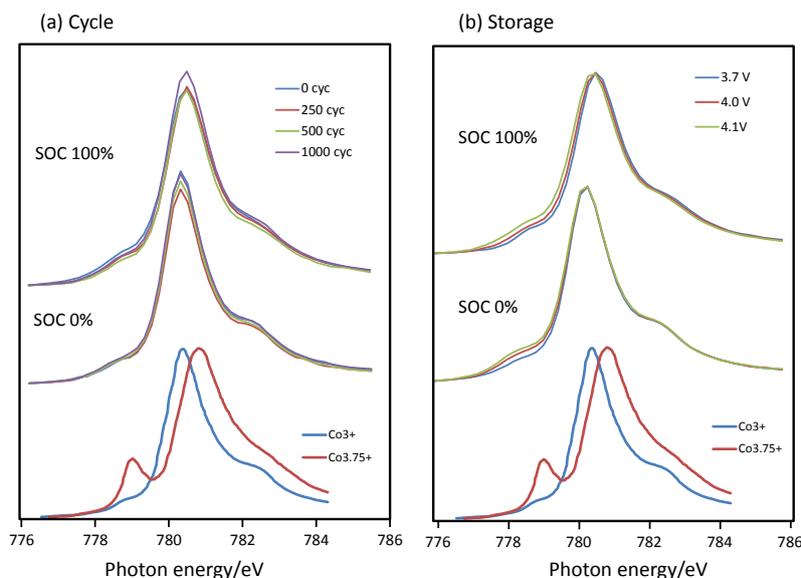
初期品, SOC 0%は853 eVに主ピークを持ち, Ni<sup>2+</sup>であることを示す。これに対してSOC 100%では855 eVに主ピークが移る。この変化は充電によってNiがNi<sup>2+</sup>からNi<sup>3+</sup>、Ni<sup>4+</sup>へと酸化され電荷補償を担っていることを意味する。Kubobuchiらは理論計算とTEYスペクトルの比較から、4.3 V/セル印加時のNi価数は約3.4に相当すると報告している<sup>10</sup>。サイクル数の増加とともに、充電時に大きなスペクトル変化は観測されないが、放電時に高エネルギー側の肩が増えていく傾向があり、劣化が進むにつれて、放電してもNi<sup>2+</sup>まで完全に戻らなくなることを示している。一方、保存劣化では、保存開始時の電位が4.0 V/セルを超えると、充電によってNi<sup>4+</sup>まで行き切れず、サイクル劣化の場合と顕著な違いを示している。これらNi  $L_3$ スペクトルを、初期品 (0サイクル)、LiNiO<sub>2</sub>、NiO<sub>2</sub>のスペクトルの重ね合わせとして線形結合解析を行った。ここで、NiO<sub>2</sub>の標準スペクトルは分解能が悪くてこのままでは解析できないため、ピーク位置を合わせてガウス関数でフィッティングしたスペクトルを用いた。これから各試料のNi平均価数を求め、容量劣化率に対してプロットしたものがFig. 6である。放電時の傾向は、サイクル劣化、保存劣化を問わず容量劣化率の増加と共に平均価数の増加が見られる。充電時では、サイクル劣化では殆ど価数の変化がなく、保存劣化でNi価数の減少がみられる。解析で得られた充電時の平均価数は3.39であった。なお、バルク状態を反映したPFY法によるスペクトルは、自己吸収効果のため定量的な解析は難しいものの、充電時の平均価数はTEY法に比べ高い傾向を示していた。

Coに関しては、Tsaiらがin situ Co  $K$ 端XASの測定解析を行っており、3.0 V/セルから4.5 V/セルまでの充電に

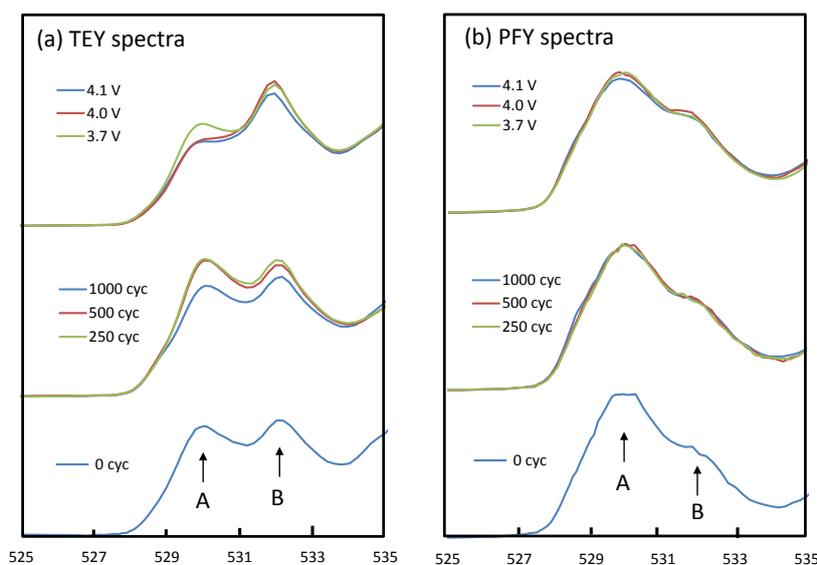


**Figure 6.** Ni mean valences at charged (SOC 100%) and discharged (SOC 0%) states plotted against capacity deterioration rate. Each valence was obtained by the linear combination fitting of the spectra in Fig. 5.

よって $K$ 端エネルギーのシフトが観測されなかったことから、Coは充放電に寄与していないという結果を報告している<sup>11</sup>。Figure 7にCo  $L_3$ 端XASスペクトルを示した。Mizokawaら<sup>12</sup>は、LiCoO<sub>2</sub>から化学的にLiを引き抜いていった単結晶試料のCo  $L$ 端スペクトルを測定し、Co<sup>3+</sup>からCo<sup>4+</sup>へ変化するにつれて主ピークが高エネルギー側にシフトし、同時に低エネルギー側に肩が現れてくることを報告している。彼らの結果を標準スペクトルとして併せて載せた。今回得られた結果では、充電によって主ピークが0.3 eVだけ高エネルギーにシフトすることが観察された。MizokawaらによるCo<sup>3+</sup>からCo<sup>3.75+</sup>へのシフト量から本実験での充電時のCoの価数を見積もると、約3.3になった。ただ、酸化によって現れる低エネルギー側のサテライトは顕著には現れず、これは今回の試料が粉末試料であり、偏光特性が平均化されたことが原因と考えた。Coが電荷補償に寄与しているという報告は、Kobayashi<sup>13</sup>、やYoonら<sup>14</sup>によってもなされている。しかし、サイクル



**Figure 7.** Co  $L_3$ -edge absorption spectra of NCM positive electrodes after cycle test (a) and storage test (b). Upper spectra are at charged state (SOC 100%), middle spectra are at discharged state (SOC 0%) and bottom spectra are those from  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ , reproduced from Fig. 4 of ref. 12, where the photon energy is shifted by +1.3 eV so as to fit the spectrum of  $\text{LiCoO}_2$  to ours.



**Figure 8.** O  $K$ -edge absorption spectra of NCM positive electrodes at SOC 0% obtained with the TEY mode (a) and PFY mode (b). Upper and middle spectra are after storage test and cycle test, respectively. Bottom spectrum is from 0 cycle.

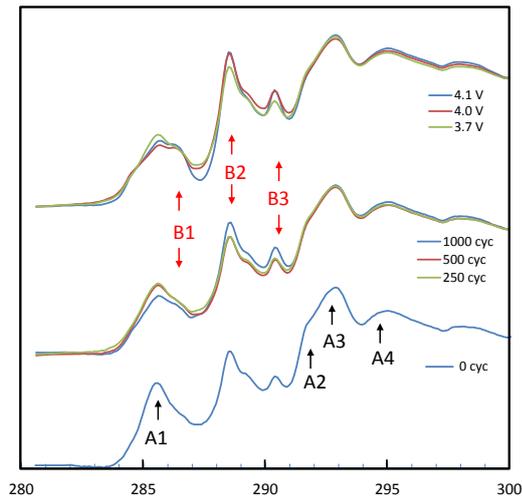
劣化, 保存劣化によって, わずかにサテライトの増加がみられるものの, 顕著な変化は観測されずCoは劣化には関係ないといえる.

なお, Mn  $L_3$ 端XASスペクトルの図は載せていないが, 充放電によってピーク位置や形状に変化は認められず, Mnは電荷補償には関与していないというこれまでの報告と一致している. また, 耐久試験によってスペクトル変化は見られなかったことから, Mnに関しては, サイクル劣化, 保存劣化は起こっていないと考えられる.

### 3.4.2 O, C, F $K$ 端 XAS

Figure 8(a), (b)に保存耐久品, サイクル耐久品のTEY法, PFY法によって得られた放電時のO  $K$ 端XASプリエッジ領域のスペクトルを示した. この領域に現れるのは $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ イオンがOと共有結合することによって生じ

るO 2pバンドの空孔状態への遷移に対応している. バルクをプローブするPFYスペクトルでは保存劣化, サイクル劣化どちらも大きな変化を示さず, その形状は初期品(0サイクル), さらには未処理品<sup>15</sup>とも殆ど一致している. ピークAは $\text{Ni}^{2+}(e_g)\text{-O}$ , および,  $\text{Co}^{3+}(e_g)\text{-O}$ 混成軌道への遷移, ピークBは $\text{Mn}^{4+}(t_{2g})\text{-O}$ 混成軌道への遷移に帰属される<sup>15</sup>. これに対して, 表面敏感なTEYスペクトルでは, ピークBが初期品ですでに顕著に増大している. これは充放電処理によって正極表面に何らかの状態変化が起きていることを意味する. このピークBに関しては, Shikanoらが理論計算も併せて行い, 立方晶スピネル構造内のNi-O軌道への遷移に帰属している<sup>16</sup>. すなわち, TEYスペクトルにおけるピークBの増加分は表面に生成した立方晶スピネル構造によることを示している.

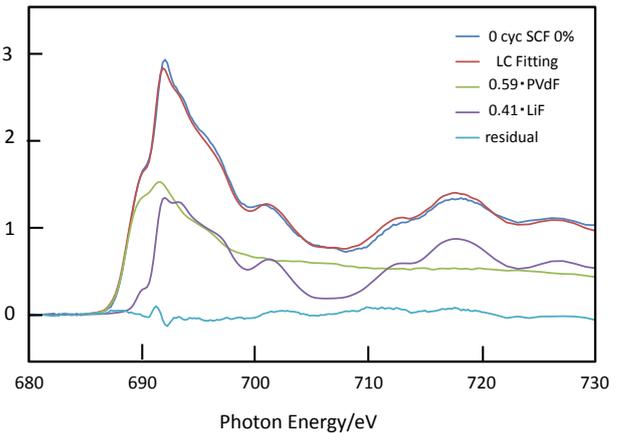


**Figure 9.** C K-edge absorption spectra of NCM positive electrodes at SOC 0%. Upper and middle spectra are after storage test and cycle test. Bottom spectrum is from 0 cycle.

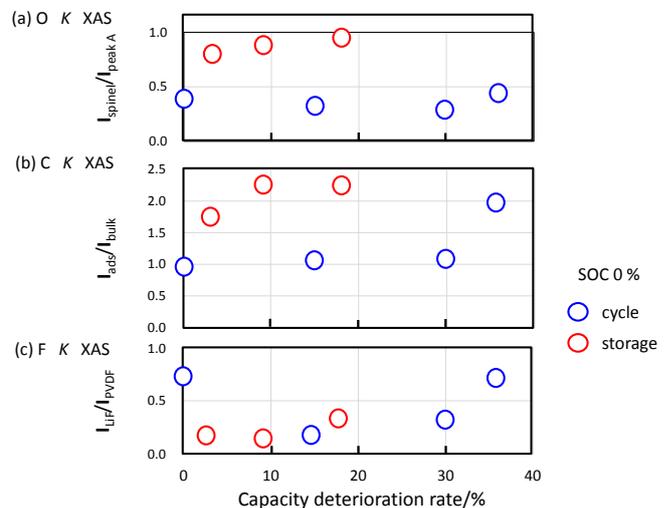
Figure 8に示したスペクトルはエッジジャンプで規格したものであるが、酸素含有付着物の多寡によってプリエッジピーク強度が変化する。そこで、TEYスペクトルにおいてピークAに対するピークBの増加分の変化を調べることで、容量劣化によるスピネル構造の生成度合いを求めた。結果をFig. 11(a)に示したが、サイクル劣化に関しては初期品からあまり変化がないのに対して、保存劣化では約2倍のスピネル相の生成が見られ、保存開始時の電位によって増加する傾向を示している。

Figure 9には保存耐久品とサイクル耐久品との放電時のC K端XASのTEYスペクトルを示した。本電池材料の炭素成分は導電助剤であるABと結着剤であるPVDFが主と考えられ、ピークA1 (285.6 eV), A3 (293 eV)はABの $\pi^*$ 遷移,  $\sigma^*$ 遷移に、ピークA2 (292 eV), A4 (294.7 eV)はPVDFのC-F結合に由来する $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ 遷移に帰属できる<sup>17</sup>。合剤電極を作製することによって新たに生じたピークB2 (288.5 eV), B3 (290.4 eV)はそれぞれカルボン酸化合物<sup>18</sup>と炭酸塩<sup>19</sup>によるものと帰属できる。これらのピークは初期品でも既に現れているが、劣化によって次第に増大していく。保存劣化の試料では、これらのピークがより強く観測され、286.4 eVにも新たにカルボニル化合物<sup>18</sup>に帰属されるピークB1が肩構造として現れる。このように、電解液の分解生成物が次第に正極表面に堆積していく様子がみえるが、ピークA1に対するピークB2の強度比が劣化によってどのように変化するかを調べたのがFig. 11(b)である。保存劣化の方が約2倍大きく、劣化と共に増えていく傾向を示している。

Figure 10にF K端XASのTEYスペクトルの例を載せたが、これらはすべてPVDFとLiFの重ね合わせで満身に再現されることが分かった。PVDFは電池組み立て時から存在し、耐久試験によってもその量は変わらないが、LiFは電解液の分解によって生じたものと考えられる。そこで、PVDFを基準にしたLiFの存在量を求めた。容量劣化度にたいして放電時の試料の値をプロットしたものがFig. 11(c)である。大きな化学変化によってばらつきの大い0サイクルの試料を除けば容量劣化とともにLiF量が増大する傾向を示しており、サイクル劣化、保存劣化どちらにおいても



**Figure 10.** Spectral analysis of the F K-edge absorption spectrum from NCM positive electrode at 0 cycle, SOC 0%. The spectrum is well reproduced by linear combination of the spectra from 59% of PVDF and 41% of LiF.



**Figure 11.** Upper figure is the plots of  $I_{\text{spinell}}/I_{\text{peak A}}$  in O K XAS (a), middle is of  $I_{\text{ads}}/I_{\text{bulk}}$  in C K XAS (b) and bottom is of  $I_{\text{LiF}}/I_{\text{PVDF}}$  (c) against capacity deterioration rate.

LiFの表面への堆積増加が電池劣化と密接な関係にあることを示唆している。

### 3.5 劣化挙動の考察

電池材料を化学変化の立場から見ると、未処理品から最初に充放電することによって（ここでは0サイクルに対応）大きな変化が引き起こされる。そして、充放電の繰り返し、充電状態での長期保存によって次第に構造変化が起こり、容量が低下していく。上述したように、容量劣化の機構は複雑であり、電池の組成など内的条件とカットオフ電圧や充放電レート、温度など様々な外的条件によって異なってくる。Ikedaらは、長期高温保存品の走査透過型電子顕微鏡観測によって、層状岩塩型構造をしたNCM活物質の表面に数nmの厚さの立方晶スピネル構造が生成することを報告しており、それによって界面抵抗が増大することが劣化の原因であるとしている<sup>4</sup>。一方、Linらは、初期数十サイクル充放電をした試料での電子顕微鏡観察から、同様に2nm厚さの立方晶スピネル構造の

生成を観測している<sup>3</sup>。このことは、初期充放電段階においてもすでに表面に大きな構造変化を生じていることを示唆している。

本実験では、できるだけマイルドな環境下での劣化機構の解明を目指したものであり、カットオフ電圧を3.0–4.1 V/セルにしたことから、充放電を担うのはNiイオンと一部のCoイオンだけであった。ただし、常温での劣化はあまりにも長時間を要することから、保持温度を85°C (サイクル劣化)、70°C (保存劣化) にした。このことは、電解液の分解、堆積がより起こりやすい環境下での劣化現象であることは否めない。今回の容量評価においては耐久試験後の電池を分解し、Liを負極とするハーフセルを作製してSOC調整を実施しているため、負極からのLi供給が制約されることはない。そのような条件下、Fig. 6に示した劣化の進行とNi平均価数との関係からも分かる通り、放電時のNi平均価数は、保存劣化もサイクル劣化も同じ傾向を示し、容量劣化率とほぼ比例関係にある。これは、Fig. 4に示したXRD解析によるc軸長/a軸長比と容量劣化率に対する傾向とも一致している。このことは劣化が進むにつれて、しだいに完全な放電状態にまで戻りにくくなることを意味する。換言すれば、正極側でなんらかのLiイオン伝導障害が生じていると考えられる。Ikedaらも長期高温保存劣化の実験で同様の結果<sup>4</sup>を得ている。今回、我々は充電保存劣化とサイクル劣化の2種類の劣化実験を行い、両者とも類似した劣化の振る舞いを示したが、SEM像やO, C XASの結果は両者で劣化の要因が異なっていることを示唆している。

サイクル耐久品では充放電が繰り返されることになる。正極のNCMは充電に伴ってa軸は収縮し、c軸は伸長し、放電時には可逆的にもとに戻る。しかし、充放電が繰り返されるとやがて粒界に歪が生じ、クラックが発生する。Figure 2のSEM像に示したように1000サイクル後のNCM二次粒子に顕著なクラックの発生が見られる。その結果、Liイオン伝導パスが寸断され、孤立したNCM粒子が発生することが主な要因となっており、放電時に負極から正極にLiイオンが戻りにくくなったと考えられる。

これに対して、保存耐久品では充放電は行われないので二次粒子の膨張収縮がなくマイクロクラックは殆ど生じていなかった。ところが、O, C K XASの結果から、表面スピネル相、正極表面堆積層がサイクル耐久品より2倍以上ある。これらの正極表面の相変化や堆積層の増加が主なイオン伝導障害の要因になっていると考えられる。

#### 4. 結論

NCMを正極とした代表的なリチウム電池について、サイクル劣化と長期充電保存劣化の振る舞いをXAS, XRD,

SEMを用いて調べた。その結果、カットオフ電圧3.0–4.1 V/セルで充放電を担うのはNiと一部のCoだけであり、Niだけに劣化による化学変化が見られた。サイクル劣化と保存劣化において、放電状態に関しては、どちらも容量劣化率に換算したとき、Ni平均価数、格子定数比c/aと正の比例関係にあり、容量劣化と共に放電時に充電状態がより多く残ることを示していた。この要因として、NCM粒子間のマイクロクラックが大きくなり、粒子表面にスピネル相が生成し、電解液分解生成物が次第に堆積していき、リチウム伝導パスを阻害していくことが明らかになった。特に、サイクル劣化ではマイクロクラックの生成が顕著であるのに対して、保存劣化では正極表面のスピネル相生成が顕著にみられた。

#### 謝 辞

本論文作成にあたって、貴重なコメントを頂いた徳島大学 大石昌嗣准教授に感謝する。

#### 文 献

1. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642 (2001).
2. (国)科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター, 調査報告書「リチウムイオン電池の劣化挙動調査」(2020).
3. F. Lin, M. Markus, D. Nordlund, T.-S. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, and M. M. Doeff, *Nat. Commun.*, **5**, 3529 (2014).
4. Y. Ikeda, Y. Tao, R. Kido, M. Masuda, T. Yamafuku, S. Mori, T. Sasaki, and T. Inamasu, *GS Yuasa Technical report*, **13**, page 1 (2016).
5. S. Hashigami, K. Yoshimi, Y. Kato, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Tatematsu, H. Deguchi, M. Hashinokuchi, T. Doi, and M. Inaba, *Electrochemistry*, **87**, 357 (2019).
6. T. Liu, A. Garsuch, F. Chesneau, and B. L. Lucht, *J. Power Sources*, **269**, 920 (2014).
7. Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A815 (2002).
8. N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai, and S. Komaba, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4404 (2011).
9. Y. Koyama, T. Mizoguchi, H. Ikeno, and I. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10749 (2005).
10. K. Kubobuchi, M. Mogi, M. Matsumoto, T. Baba, C. Yogi, C. Sato, T. Yamamoto, T. Mizoguchi, and H. Imai, *J. Appl. Phys.*, **120**, 142125 (2016).
11. Y. W. Tsai, B. J. Hwang, G. Ceder, H. S. Sheu, D. G. Liu, and J. F. Lee, *Chem. Mater.*, **17**, 3191 (2005).
12. T. Mizokawa, Y. Wakisaka, T. Sudayama, C. Iwai, K. Miyoshi, J. Takeuchi, H. Wadati, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 056404 (2013).
13. H. Kobayashi, *J. Power Sources*, **146**, 640 (2005).
14. W.-S. Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey, and D. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17479 (2005).
15. M. G. Kim, H. J. Shin, J.-H. Kim, S.-H. Park, and Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1320 (2005).
16. M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011).
17. T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada, and K. Edamatsu, *Phys. Scr.*, **41**, 150 (1990).
18. O. Dhez, H. Ade, and S. G. Urquhart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **128**, 85 (2003).
19. J. A. Brandes, S. Wirrick, and C. Jacobsen, *J. Synchrotron Radiat.*, **17**, 676 (2010).