

# 水系バインダー適用のための LiMO<sub>2</sub> 系正極材料粒子の 表面コーティングと充放電特性の安定化

神奈川大学 化学生命学部応用化学科  
工学研究科工学専攻応用化学領域  
松本 太

## 1. 緒言

近年、リチウムイオン二次電池 (LIB) の製造プロセスにおいてコストを削減するため、あるいは環境問題への意識の高まりから、有機溶剤を用いるものから水を溶媒とするプロセスへの移行が望まれている。有機系バインダーを使用した際に用いられる有機溶媒 N-メチルピロリドン(NMP)が水やエタノールなどに比べ蒸発しにくいために、大きなエネルギーが必要になる。さらに NMP は有毒物質であるため大気放出ができないため全回収が必要である。そのため、水系バインダーへの移行が望まれている。しかし高電圧、高容量正極材料である LiNi<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Al<sub>1-a-b</sub>O<sub>2</sub> (a>0.85, NCA) を水に曝すと、遷移金属の溶出により pH が上昇し、集電箔へのダメージがあり性能が低下してしまう問題が挙げられている。よって水性ポリマーバインダーへ適応させるためには金属の溶出を防ぐ保護層が粒子表面に必要である。我々の研究室では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及びカーボンコーティングを行い、耐水性を得たことを報告している<sup>2)</sup>。しかしこれらの材料はコーティングの厚さ制御が難しくレート試験において容量保持率が急激に低下した。本研究では二種類のコーティング材料の検討を行った。一つは TiO<sub>x</sub> 及び Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> でダブルコーティングを行う方法である。転動流動コーティング装置により、大量且つ効率的な工業的手法で合成した TiO<sub>x</sub>-NCA サンプルの検討を行った。さらに TiO<sub>x</sub>-NCA 表面に水に Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 層で二重にコーティングを行うことによって NCA と水の接触を防ぎ耐水性・充放電特性の向上を目的とした。二つ目の試みは、Li<sup>+</sup>イオンの伝導性が高い Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で表面コーティングを行うことである。表面コーティング層は、Li<sup>+</sup>イオンの正極材料への挿入脱離に阻害層として作用してはいけない。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は Li<sup>+</sup>イオン伝導性が高い特性を有する。この Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に水に対する不溶性を与えることによって、本研究の目的に合ったコーティング層が完成できると考えた。

## 2. 実験

NCA への TiO<sub>x</sub> 表面コーティングは、転動流動コーティング装置(MP-micro)(図 1)を用い大量生産を見据えた手法で行った。しかしこの手法では NCA 表面を TiO<sub>x</sub> 層で完全に被覆することができなかった。そこで TiO<sub>x</sub> でコーティングされていない NCA 表面に対し Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 層でコーティングすることを試みた。コーティング方法は TiO<sub>x</sub> コーティングされた NCA を用いた水性スラリーに CO<sub>2</sub> ガスで 1 時間バブリングしコーティングを施した。バブリングした際にスラリー中に存在する LiOH 残留物と CO<sub>2</sub> イオンとの反応によって NCA 表面に Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 層が形成させることを今回検討した。CO<sub>2</sub> バブリングのみを行った。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> コーティングの検討も行った。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> コーティングではエタノール中に NCA を分散させ水に H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を分散させた溶液を 10 分間かけて滴下した。その後、20 分攪拌させた後、吸引過後、120°C で 6 時間真空乾燥をさせた。真空乾燥後のサンプルをアルゴン、空気雰囲気下で 200 から 450°C の範囲で 50°C ごと焼成を行いサンプルの合成を行った。以上のコーティング法の模式図を図 2 に示す。NCA の耐水性・充放電特性が得られたかを確認するためにコーティングした各 NCA を用い水系バインダーを使用した電極を作製し、その電極の充放電試験を行った。

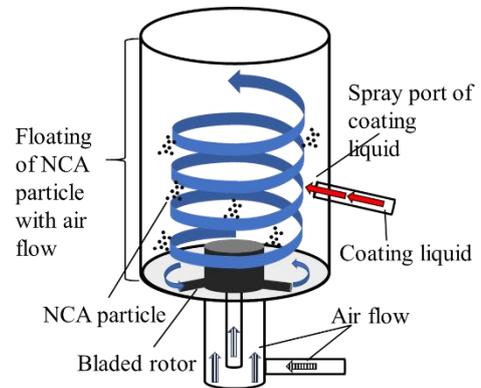


図 1 転動流動コーティング装置図

## 3. 結果及び考察

### 3.1 NCA 正極材料への TiO<sub>x</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> コーティングによる耐水性の検討

TiO<sub>x</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> コーティングを施したサンプルについて NCA を完全に被覆していることを STEM-

EELS を用いて測定を行った(図 3)。図 3(a)より NCA 表面上にコーティング層を確認した。また図 3(b)よりコーティング層に含まれる元素である Ti, O, Li, C の元素を確認できたため目的物質でコーティング層が形成されていることが示唆された。

次に XPS による組成分析を行った。図 4 より  $\text{TiO}_x$  及び  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のピークが確認された。図 4 の O の結果より Me-O(酸化金属)のピークが未処理 NCA に比べてピークが顕著に表れている。つまりコーティング前に NCA 表面に付着していた Li 残留物が除去され NCA に含まれる酸化金属が表面に出てきたためであると考えられる。また  $\text{TiO}_x$  をコーティングすることによって新たに酸化物が表面に生成されたために Me-O のピークが表れたと考えられる。

次にコーティングを施した NCA を用いて電極を作製し、その後、その充放電試験を行った。図 5 中に作製した電極 SEM 像を示す。未処理 NCA の電極は大きくダメージを受けていることが確認できる。pH が高い場合集電箔の Al とスラリーが反応してしまい水素が発生するので SEM 像のような電極になってしまう。スラリー作成時の pH を比較すると純水の pH(≒7)に対して、未処理の場合は約 12、 $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティング NCA の場合 pH は 7.5~8 程度まで抑制されることが確認された。 $\text{CO}_2$  バブリングによって  $\text{CO}_3^{2-}$  がスラリー中に多く存在するため pH が抑制された。電池の充放電試験による結果を図 5 に示す。 $\text{TiO}_x$  及び  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のみをコーティングしたサンプルの充放電試験結果は有機系バインダーを使用したサンプルと比較し性能が低下した。低下した理由として  $\text{TiO}_x$  のみでは NCA を完全に覆うことができず NCA が露出している部分から金属が溶出しているため性能が低下したと考えられる。また  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティングではスラリーの pH は抑えられているが  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の導電性が低いため性能が低下していると考えられる。そして有機バインダーを用いた電池と比べ  $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティングした NCA を用いた電池では同等の性能を得た。この結果より NCA に  $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティングを施すことによって耐水性及び充放電特性の向上が確認され本研究の目的を達成した。

### 3.2 NCA 正極材料への $\text{Li}_3\text{PO}_4$ コーティングによる耐水性の検討

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティングを施したサンプルについてコーティングの状態を確認するために TEM 用いて測定を行った。図 6 に

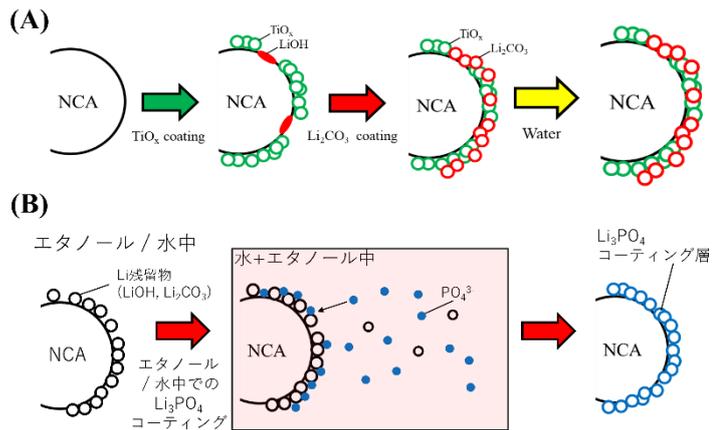


図 2  $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティング模式図

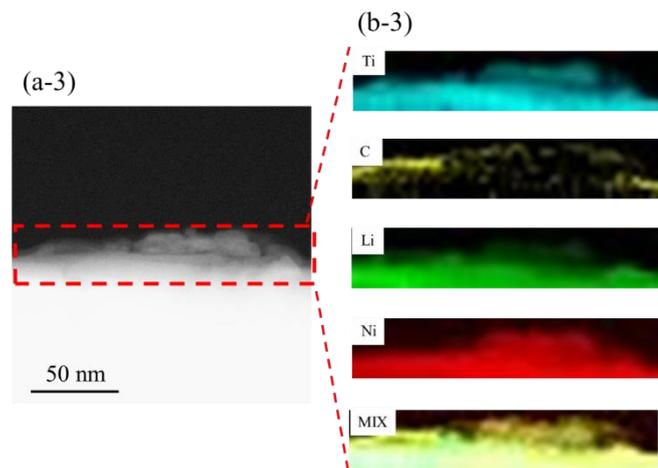


図 3  $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティングを施した NCA 表面 STEM-EELS (a-3)STEM 像 (b-3)EELS マッピング像

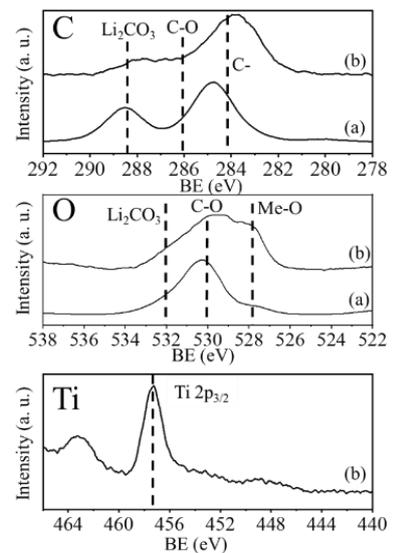


図 4 XPS 測定結果(a)未処理 NCA (b)  $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティング NCA

測定結果を示す。NCA 表面にコーティング層が形成されていることが確認された。焼成前のサンプルは層が 100 nm 程度の層が存在するのに対して焼成後のサンプルは 6 nm 程度とコーティング層の厚さが変化している。焼成前のサンプルではコーティング過程に付着した不純物が残留しているため厚い層になっていると考えられる。焼成することによって不純物が除去され、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティング層のみで生成されたと考えることができる。

次に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティング NCA の XPS を測定した結果を図 7 に示す。図 7(a) のピークが  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の P 2p 軌道であることを示している。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のピークと比較すると、アルゴン焼成ではピークが徐々に低エネルギー側にシフトしていくのに対して空気焼成では一気に低エネルギー側にピークシフトが起こる。低エネルギー側にシフトしているため P の電子密度が低下しており P=O 結合数の低下し P-O-Me (Me=Ni, Co, Al) 結合が増加していることが示唆されている。つまり  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  だけではなくコーティングの過程で溶け出した Me がリン酸と結合してコーティング層を形成していることが考えられる。

次にコーティングを施した NCA を用い電極を作製し、充放電性能試験を行った結果を図 8 に示す。目標容量は NCA の理論容量である 200 mAh/g とした。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティングを施した NCA は有機系バインダーを用いた NCA と同等の性能を示したことが確認されたためコーティングによる耐水性及び充放電特性の向上が確認された。また焼成雰囲気と比較すると空気雰囲気下の条件で高い容量保持率を示した。これは XPS の結果より P-O-Me 結合が増加していることが影響していることが考えられる。そして空気雰囲気下 400°C の条件で最も高い性能を示した。また 20 サイクル後の容量保持率についても有機系バインダーと比較すると  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティングを施した NCA の方が高い値を示した。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  層が電解液中に存在する H-F による劣化を防いでいることが考えられる。以上の結果からコーティングを施し空気雰囲気下、400°C の条件で焼成したサンプルについて耐水性及び充放電特性の向上が確認され本研究の目的を達成した。

## 文献

- 1) David L. Wood III, *et al.*, J. Power Sources, 275 (2015) 234-242.
- 2) T. Tanabe, F. Matsumoto, *et al.*, Electrochim. Acta, 224 (2017) 429-438.

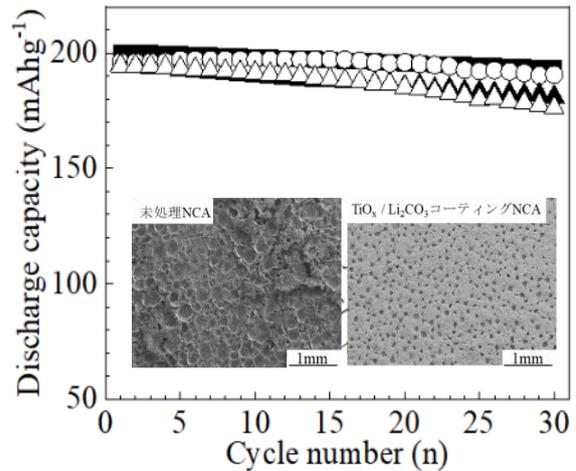


図 5 充放電試験結果((■)有機系バインダー(○)  $\text{TiO}_x / \text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティング NCA (△)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  コーティング NCA (▲)  $\text{TiO}_x$  コーティング)及び電極 SEM 像

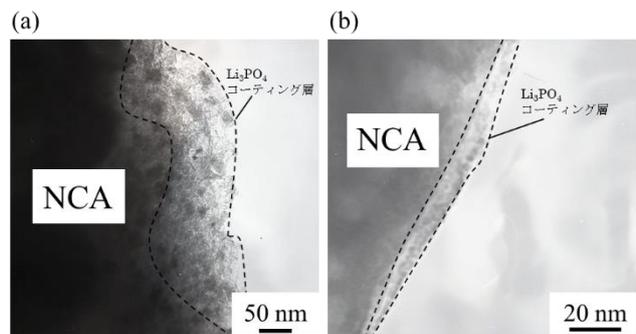


図 6  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティング NCA の TEM 像 (a)焼成前 (b)焼成後

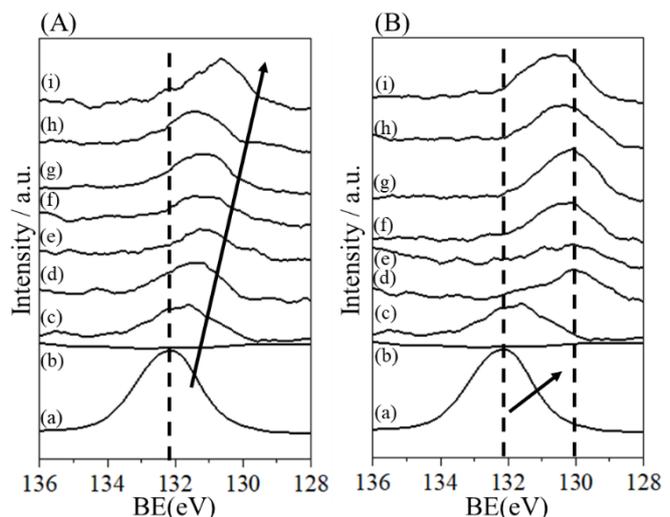


図 7  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  コーティング NCA の XPS 測定結果 (A)アルゴン雰囲気下 (B)空気雰囲気下 (a)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (b) 焼成前 (c)未処理 NCA (d) 200°C 焼成 (e) 250°C 焼成 (f) 300°C 焼成 (g) 350°C 焼成 (h) 400°C 焼成 (i) 450°C 焼成

### その他の関連文献

- Tatsuya Watanabe, Tamae Yokokawa, Mitsuru Yamada, Shoudai Kurosumi, Shinsaku Ugawa, Hojin Lee, Yuta Irii, Fumihiko Maki, Takao Gunji, Jianfei Wu, Futoshi Matsumoto, Surface Coating of a  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x > 0.85$ ) Cathode with  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  for Applying a Water-Based Hybrid Polymer Binder during Li-ion Battery Preparation, *RSC Advances*, 11, 37150 (2021).
- Tatsuya Watanabe, Kouji Hirai, Fuma Ando, Shoudai Kurosumi, Shinsaku Ugawa, Hojin Lee, Yuta Irii, Fumihiko Maki, Takao Gunji, Jianfei Wu, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Surface Double Coating of  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_{1-a-b}\text{O}_2$  ( $a > 0.85$ ) Cathode with  $\text{TiO}_x$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries' Preparation, *RSC Advances*, 10, 13642-13654 (2020).
- Yubin Liu, Toyokazu Tanabe, Yuta Irii, Fumihiko Maki, Takashi Tsuda, Takao Gunji, Shinsaku Ugawa, Yuta Asai, Hojin Lee, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Optimization of Synthesis Condition of Water-Resistant and Thin Titanium Oxide Layer-Coated Ni-rich Layered Cathode Materials and Their Cathode Performance, *J. Applied Electrochemistry*, 49(1), 99-110 (2019).
- Fumihiko Nomura, Yubin Liu, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Takashi Tsuda, Shinsaku Ugawa, Hojin Lee, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Elucidation of Key Factors of Water-Resistance of Li-Rich Solid-Solution Layered Oxide Cathode Materials Applicable to a Water-Based Cathode Preparation Process for Li-Ion Battery, *Electrochimica Acta*, 283, 478-487 (2018).
- T. Tanabe, Y.B. Liu, K. Miyamoto, Y. Irii, F. Maki, Fumihiko Maki, T. Gunji, S. Kaneko, S. Ugawa, H. Lee, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Synthesis of Water-Resistant Thin  $\text{TiO}_x$  Layer-Coated High-Voltage and High-Capacity  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_{1-a-b}\text{O}_2$  ( $a > 0. > 0.85$ ) Cathode and Its Cathode Performance to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 258, 1348-1355 (2017).
- Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Youhei Honma, Koki Miyamoto, Takashi Tsuda, Yasumasa Mochizuki, Shingo Kaneko, Shinsaku Ugawa, Hojin Lee, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Preparation of Water-Resistant Surface Coated High-Voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode and Its Cathode Performance to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 224, 429-438 (2017).
- K. Notake, T. Gunji, S. Kosemura, Y. Mochizuki, T. Tanabe, S. Kaneko, S. Ugawa, H. Lee, F. Matsumoto, The Application of a Water-Based Hybrid Polymer Binder to a High-Voltage and High-Capacity Li-rich Solid-Solution Cathode and Its Performance in Li-Ion Batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 46(3), 267-278 (2016).