

表面修飾による電池材料の高性能化

Improving Battery Material Performances by Surface Modification

米 沢 晋*

Susumu Yonezawa

Abstract

Electrochemical reactions take place on the surface of the electrode active material, or more precisely, near the electrode–electrolyte interface, and are thus greatly affected by the surface condition of the electrode. Considering that the electrochemical reaction in battery process often involves mass transport across the interface in addition to redox processes at this interface, it is even more important to understand the influence of the electrode surface condition on the electrode reaction process when fabricating high-performance battery materials. The simplest concept is to form a functional film on the surface of the electrode active material. Our research on the modification of the surface of electrode active materials in the battery, which are important electrochemical reaction sites, using plating and fluorination methods are mentioned here. One is the application of nickel-PTFE composite plating to hydrogen storage alloys for the negative electrode of nickel-metal hydride batteries to achieve high performance. Another is the application of the surface fluorination to the active materials etc. in the lithium ion battery.

Key words : Surface modification, Hydrogen storage alloy, Ni-PTFE composite plating, Fluorine gas, LIB active materials

1 はじめに

電気化学反応は電極活物質の表面、より正確には電極 - 電解質界面付近で進行することから、電極の表面状態により大きな影響を受ける。電池反応過程においては、多くの場合、この界面における酸化還元過程に加えて、界面を横切る物質輸送が起こる点も考慮すると、電極の表面状態が電極反応過程に及ぼす影響を

把握することが高性能電池材料の作製に際しては一層重要となる。最も単純なコンセプトは、電極活物質の表面に機能性皮膜を形成することある。

例えば、ニッケル水素電池の正極活物質である水酸化ニッケルに対し、その表面層へのコバルト添加が放電容量の増加に有効であるという報告がある^{1,2}。これは水酸化ニッケルの表面をコバルト含有層で被覆することで、電極内での活物質の利用効率を上げ、電池特性を改善したものである。また、我々は負極活物質である水素吸蔵合金の表面に Ni-PTFE 複合めっき皮膜を形成することで活物質の利用効率が向上し、電池特性の改善に寄与することを報告している³。Fig. 1

* 福井大学産学官連携本部 本部長

Director, Headquarters for innovative Society-Academia Cooperation, University of Fukui

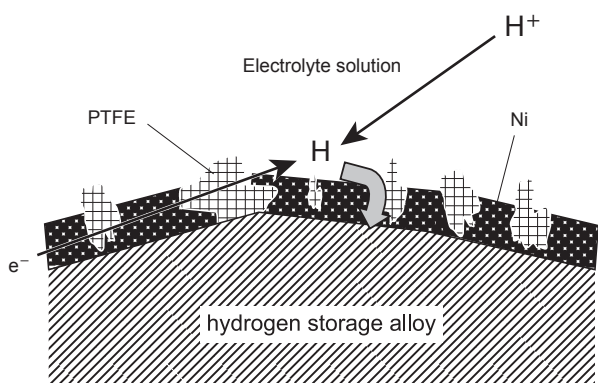


Fig. 1 Illustration of the cross section near the surface of Ni-PTFE plated hydrogen storage alloy in nickel-hydrogen battery.

にモデル図を示したが、Ni-PTFE 複合めっき皮膜を水素吸蔵合金粒子表面に形成することで、腐食抑制による高導電性実現と複合膜の撥水性、分子隙間を利用した高効率物質輸送を実現できると考えられ、これらが放電容量増加やハイレート特性改善といった電池特性の向上につながるものと考えられる。実際、Fig. 2 に示すように、Ni-PTFE 複合めっき皮膜付き水素吸蔵合金については、ハイレート特性の改善を達成している。

一方、リチウムイオン電池についても、表面改質に関する多くの研究がなされている。現在市販されている一般的なリチウムイオン電池では、リチウム含有複合酸化物へのリチウムイオンの挿入・脱離を正極反応に、黒鉛等の炭素材料へのリチウムイオンの挿入・脱離を負極反応に利用していることが多い。リチウム含有複合酸化物としては、ソニー(株)により1991年に商業用電池として最初に市場投入された際に使われたLiCoO₂を皮切りに⁴、LiCoO₂と同じ層状岩塩型結晶構造のLiMO₂ (MはCo,Ni,Mn等の複合) やスピネル型結晶構造のLiMn₂O₄、オリビン型結晶構造のLiFePO₄等、多くのリチウム含有複合酸化物が活物質として研究されてきた。そのほとんどは電気伝導度が比較的低いセラミックス材料であることから、内部抵抗を電池の使用目的に合わせて必要なレベルに低減するため、常にアセチレンブラックのような導電材を添加して正極を作製している^{5,6}。表面改質という意味では、活物質を導電性物質でコーティングすることは、導電性を向上させるための他のアプローチの一つであり、特にLiFePO₄の系統の化合物に適用されてきた。この場合、単純に電子伝導性を付与するだけではなく、電極と電解液の界面を介したLi⁺の移動は阻

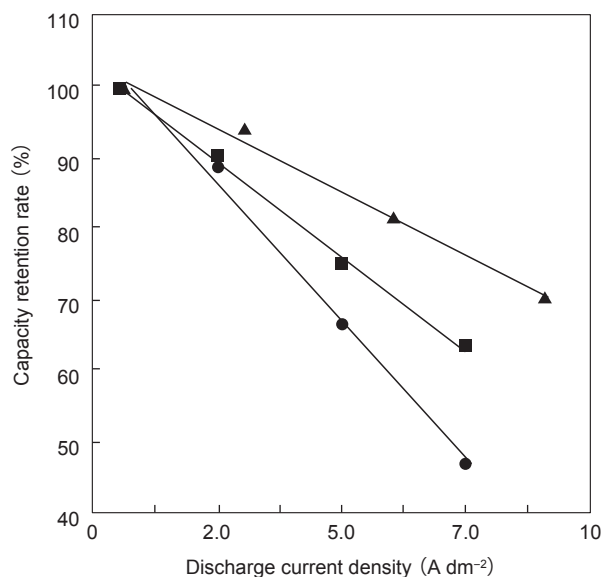


Fig. 2 High rate performance of MmNi₅ in MH battery. (▲ : untreated, ■ : alkaline treated, ● : Ni-PTFE plated)

害されないことが必要となることは明らかであり、導電材料の連続的な層が存在するのではなく、微細な構造を持つ隙間の多い複合状態として配置している。また、LiMn₂O₄の電気化学的特性を向上させるために、アーク放電を用いたナノ厚のカーボンコーティングが有効であることも報告されている⁷。この場合、カーボンコーティングは電極の電気伝導度の向上には寄与していない。しかし、サイクル特性はカーボンコーティングによって改善されている。これは、活物質上にナノ厚の炭素膜が存在することで、電極と電解液間のリチウムイオン移動に影響を与え、活物質表面での電解液の分解や電解液との親和性を制御していることを意味すると考えられる。電解液の分解抑制に関しては、Endoらがダイヤモンドライクカーボンコーティングによって分解を抑制できることを報告している⁸。ただし、この場合、カソードの内部抵抗が非常に大きくなってしまふ。

筆者らはフッ素ガスや三フッ化窒素、三フッ化塩素等のインターハロゲン化合物といった、常温でガスの酸化的フッ素化剤を用いた機能性材料の作製をテーマとしてきた。これらの酸化的フッ素化剤ガスを用いることで、より微細なスケールでリチウムイオン電池電極材料の表面改質ができることから、その電池特性に与える影響を評価し、高性能化の指針作りや電極過程の解明に資する情報収集を行ってきた事例を紹介する。

2 電極活物質の表面フッ素修飾

正極活物質表面のフッ素修飾に関する概念図を Fig. 3 に示した。この時のフッ素修飾では、フッ化物層で正極活物質が覆われてしまうようなものではなく、充放電に際してリチウムイオンが正極活物質そのものの表面にアプローチできる程度の、フッ素修飾部と酸化物表面の複合的な状態にすることを想定している。活物質表面に存在する遷移金属やリチウム、さらには酸素との相互作用が生じているような、部分的にフッ素が化学吸着様の状態となっている表面を精密なフッ素修飾で作製する。フッ素は単体で酸素を超える酸化力を有する唯一の元素であり、反応活性が高い分、制御が困難であるが、十分に水分を排し、フッ素ガス等の活量を低く保つことで、室温程度の比較的低い温度において表面の性質を変化させることができる。表面を精密に改質することのできるガス圧は対象となる物質により大きく異なるが、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 といった物質については、数 kPa から十数 kPa 程度である。表面のみをフッ素化改質できていることは、XPS や SEM, XRD を用いて確認している。これらの測定結果から、通常は、表面に導入されたフッ素がリチウム及び遷移金属と相互作用のある状態となっており、特に、遷移金属と相互作用しているフッ素を効率的に導入できると、電極特性の改善につながる可能性が高いことがわかっている。これは、Fig. 3 中に示したように、フッ素が遷移金属イオンと相互作用することで、その高酸化状態を安定化して電解質の分解等を抑制するとともに、表面の極性を増して溶媒との親和性を向上させ、リチウムイオンの円滑な移動を実現していることによると推測している。

Fig. 4 に、 NF_3 を用いて表面フッ素修飾を行った LiCoO_2 についてのサイクリックボルタモグラムの示した。 F_2 や ClF_3 等のフッ素化剤ガスも同様のアプ

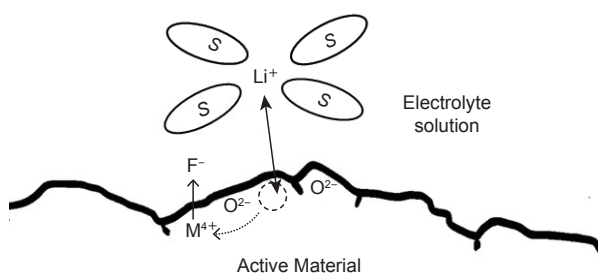


Fig. 3 Illustration of the fluorinated surface of the active material in LIB.

ローチに利用できるが、ここでは最も反応性がマイルドで取り扱いが容易である NF_3 を用いた場合の結果を示している。 LiCoO_2 は 1.3 kPa の NF_3 と 1 時間、所定温度で反応させた。未処理 LiCoO_2 と比較して、室温および 100°C で NF_3 と反応させたものは、サイクリックボルタモグラム中のアノードックおよびカソードックピークの両方について、シャープかつピーク電流値の増加が見られている。 200°C で反応させた LiCoO_2 は、未処理試料と同等のピーク電流値を示した上で、プロファイルのブロード化が観測されている。また、室温および 100°C で NF_3 と反応させた LiCoO_2 では、室温で反応させた試料の方が、ピークプロファイルがシャープであった。充放電サイクル特性も 100°C で NF_3 と反応させた LiCoO_2 が最も改善が見られたことから、Fig. 3 に関連して述べたような機構に基づき、表面への適切な量のフッ素の導入により、活物質バルクの性質を変えずに、電池特性の改善にアプローチできると考えられる。

付加的な話題として、フッ素ガスなどのフッ素化剤ガスを利用せず、原料合成時に LiF 等のフッ化物を添加、焼結することで、フッ素を活物質に導入し、表面状態と合わせて制御して高性能活物質を作製しようとする取り組みもある。この場合大抵は、フッ素が活物質の結晶格子に割り込んだり、表面に露出して電池性能の改善に寄与することを期待するが、焼成時に LiF 等フッ化物がフラックスとして働き、活物質の結晶性に大きく影響を与え、これが電池特性の改善により大きな効果を持つことが多いため注意が必要である⁹⁾。

前述の LiCoO_2 へのアプローチは、基本的には層状岩塩型構造を持つ複合酸化物系についても同様に有効である。例えば、より大容量を期待されている LiNiO_2 についても F_2 ガスで表面を改質することにより、放電容量の増加やサイクル安定性の向上が可能である。Fig. 5 に LiNiO_2 の放電容量増加に関連して調査した、充電時に活物質粒子内に残存するリチウムイオン量に関するデータを示す。いくつかの状態の活物質粒子の断面について、オージェ電子分光法により、リチウムイオンのマッピングを行ったところ、未処理の LiNiO_2 は、表面をフッ素ガスで改質したものに比べて、充電終了時にリチウムイオンの残存量が多いことが示されている。また、放電によりいずれの試料もリチウムイオンは充電前の状態まで活物質内に戻っていた。即ち、表面フッ素修飾による活物質表面でのリチウムイオン移動の円滑化により、同じレートでの充放電においては、活物質内のリチウムイオンの均一な

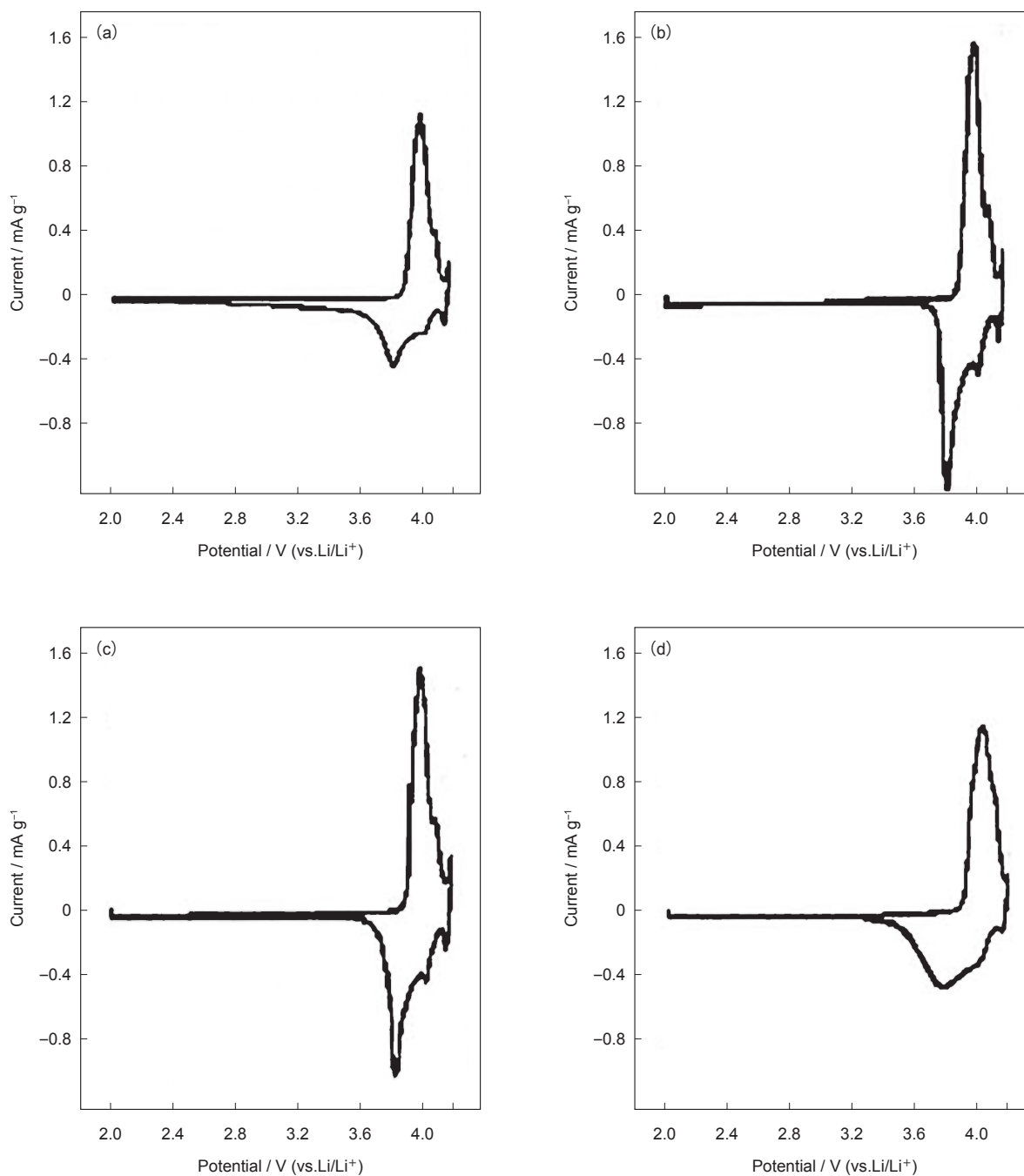


Fig. 4 Cyclic voltammogram of LiCoO_2 fluorinated using 1.3 kPa- NF_3 . (untreated (a), fluorinated at room temperature (b), 100°C (c), 200°C (d))

利用が可能となることで放電容量の増加につながったと考えられる。さらに、Fig. 5を詳細に見ると、未処理および 6.67 kPa- F_2 で表面フッ素修飾した試料において粒界部分が際立つようにリチウムイオンの残存が確認できることから、フッ素化による改質は、活物質粒子内部へと続いている結晶粒界もある程度含まれることが示唆されている。ガス種によっては粒界への侵入性が異なることから、表面及び粒界のフッ素修飾に関する情報を得ることで、さらに詳しく、電池性能を

向上させるための指針が得られることが期待できる。

スピネル型化合物である LiMn_2O_4 についても、表面フッ素化を意識的に制御することで、ある程度の優位性を得ることができる⁹。しかし、層状岩塩型構造の LiCoO_2 等に比べて、スピネル型構造の LiMn_2O_4 においては、特に充放電容量の増加に関しては、表面フッ素化の影響は小さい傾向がある。室温で 1.3 kPa の F_2 ガスを用いて表面フッ素化することによる LiMn_2O_4 の放電容量の増加はほとんどないが、これは

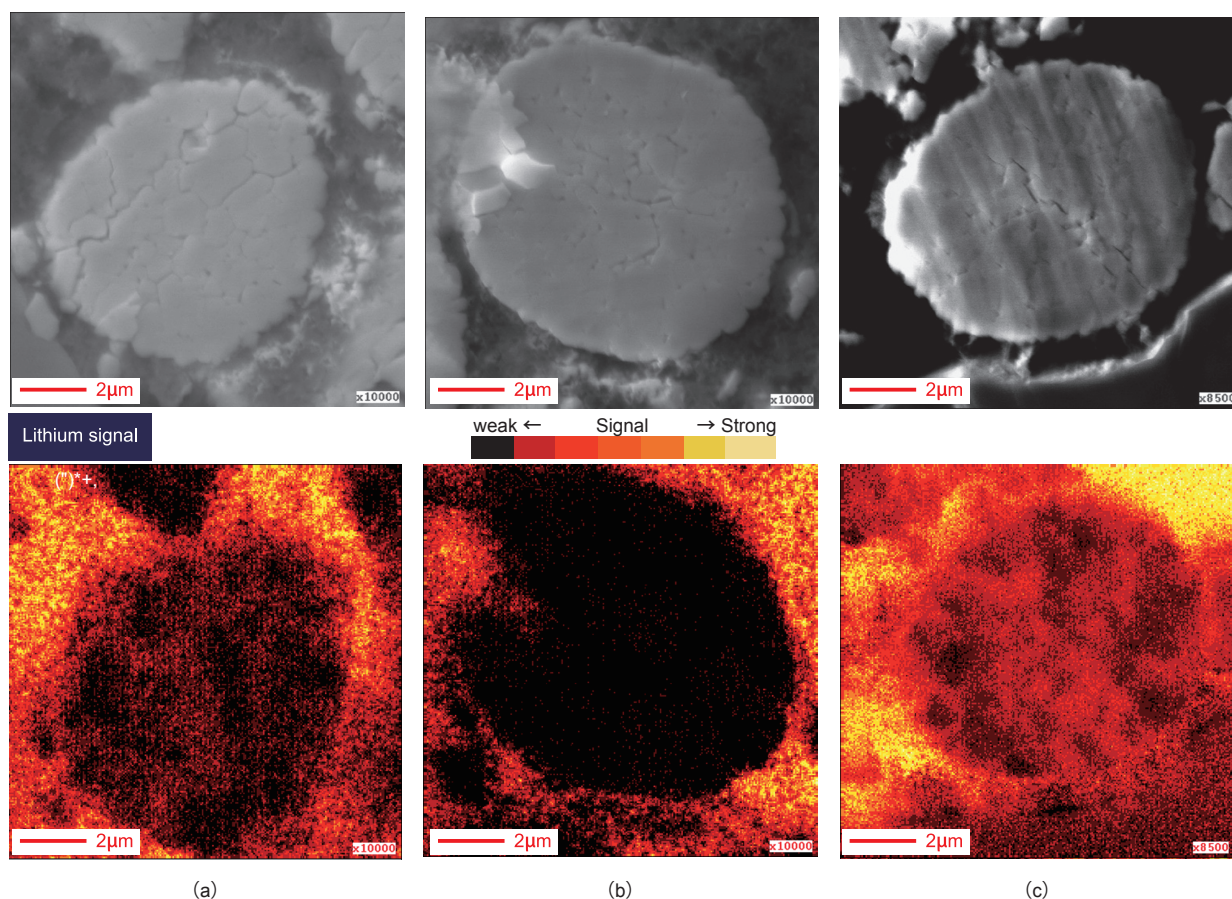


Fig. 5 Cross section image of various LiNiO_2 particles charged at 4.2 V. (untreated (a), fluorinated in 1.33 kPa- F_2 (b), 6.67 kPa- F_2 (c), upper: SEM images, lower: Li mapping image).

LiCoO_2 等に比べて LiMn_2O_4 の結晶性が高く、表面積が小さい傾向にあることによると考えられる。一方で、50 サイクル後の放電容量低下については、表面フッ素修飾した LiMn_2O_4 については 2% 程度に抑制されたのに対し、未処理のものでは 13% の放電容量低下を示した。200 °C、1.3 kPa F_2 のような過剰なフッ素化処理では、初期放電容量が低下し、50 サイクル後の放電容量低下も大きくなった (Fig. 6)。フッ素は表面のみに導入し、その量を注意深くコントロールすることが重要であると考えられる。

LiMn_2O_4 については、ナノ厚炭素被覆技術と表面フッ素修飾技術を組み合わせると、さらなる電気化学特性向上の可能性もあることも報告されている^{7,11}。さらに、スピネル型 LiMn_2O_4 については、Mn を Ni で置換した、4.5 V(vs.Li) 付近に放電平坦部を持つ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、いわゆる 5 V 級活物質についても表面フッ素修飾による電極特性向上の可能性を研究し、 ClF_3 ガスの利用により、放電容量の増加や一層のサイクル安定性が得られることが示されている¹²。

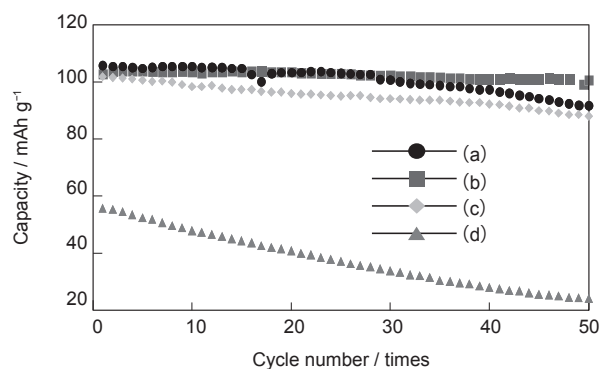


Fig. 6 Change in the discharge capacity along the cycle number of LiMn_2O_4 untreated (a) and after fluorinating the surface by F_2 gas at room temperature (b), 100 °C (c), 200 °C (d).

3 電極活物質合成原料の表面フッ素修飾

リチウムイオン電池用正極活物質には、一般にリチウムとニッケル、マンガン、コバルトなどの遷移金属との複合酸化物粒子が用いられている。この複合酸化物粒子を製造する際には、リチウム源として炭酸リチ

ウム、水酸化リチウム、酸化リチウムなどのリチウム化合物の粒子が、遷移金属源として遷移金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩などの遷移金属化合物の粒子が用いられている。リチウム源と遷移金属源とを混合、焼成して活物質微粒子材料を作製する、いわゆる固相合成法が一般的に使われる。LiNiO₂やLiCoO₂等の酸化物セラミックス系リチウムイオン電池正極活物質については、活物質としての性能向上のために、結晶化の促進と粒成長の抑制が求められる。しかし固相合成法においては、焼成を経ることから、一定以上の結晶化促進と粒成長抑制は背反し、そのバランスを変えることは困難である。このバランスを制御する方法の一つにフラックスの使用が考えられる。しかし、後の電池材料としての利用を考えた場合は、不純物含有の原因となるなどの不都合もある。ここでは、正極活物質のうち比較的放電容量の大きなLiNiO₂について、原材料であるNi(OH)₂の表面をフッ素化することで、焼成・焼結の場にフッ素を導入することを試み、焼成過程における結晶化促進と粒子成長抑制について、そのバランスを制御することを試みた例を紹介する¹³。

フッ素ガス圧力6.67 kPaとし、25℃で1時間、水酸化ニッケル粒子のフッ素修飾を行った。その後750℃で焼成してフッ素含有NiO(F)を得た後、リチウム源としてのLi₂CO₃とモル比2.00:1.05で混合し、650~700℃程度で焼成を行い、活物質材料を得た。XRD等により、原料である水酸化ニッケル微粒子材料の表面をフッ素化を経て最終的に得られるLiNiO₂の結晶構造はほぼ同一かつ不純物をほぼ含まないことを確認し、同時に、微粒子材料の緻密性や、結晶性、配向性等については差が見られることを見出

した。

Fig. 7に、NiO(F)を用いて作製したLiNiO₂粒子の断面SEMイメージを示した(Fig. 7(b))。Fig. 7(a)はフッ素化原料の利用に関する対照データである。原料表面をフッ素化してから作製したLiNiO₂粒子の方が(Fig. 7(b))が、空孔の少ないより緻密な焼結体となっていることがわかる。また、Fig. 7(b)には、コントラストの異なる領域が、海(明部) - 島(暗部)に観測された。この暗部領域は、数十nmから1μm程度のサイズであり、粒界だけではなくその周辺部にも広がっている。コントラストの異なる領域において電子線を固定して試料透過電流を測定したところ、明部と暗部とで10 pA程度の差があることが確認され、暗部は周囲に比べて電子線の透過が円滑、即ち導電性の高い領域であると考えられた。これらの試料を用いて充放電試験を行った結果をFig. 8に示した。焼成時間を20時間および30時間のいずれにおいても、原料表面をフッ素化してから作製したLiNiO₂の方が放電

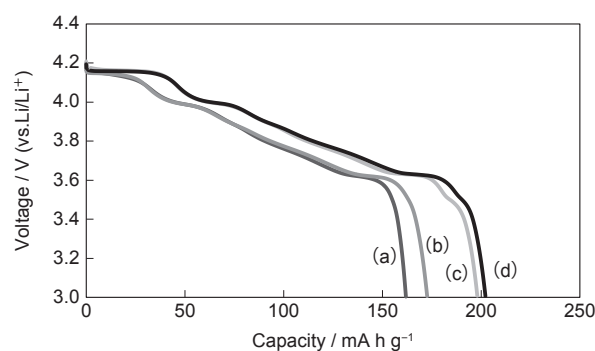
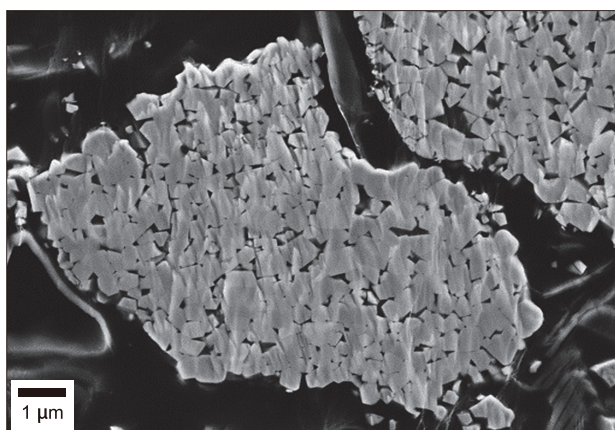
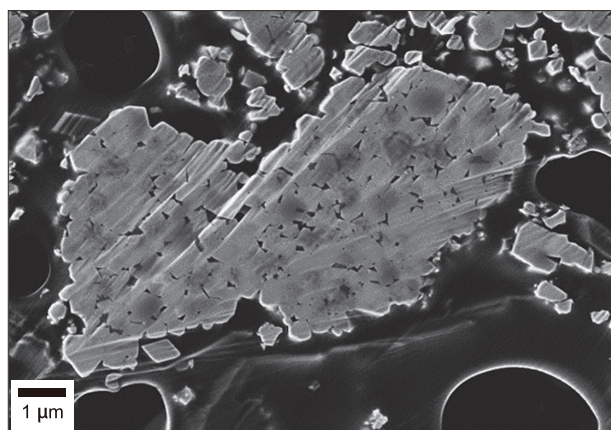


Fig. 8 Discharge curves of (a) LiNiO₂ (20 h, 700°C), (b) LiNiO₂ (30 h, 700°C) (c), LiNiO₂ (2 h, 700°C, NiO (F)) and (d) LiNiO₂ (30 h, 700°C, NiO (F)).



(a)



(b)

Fig. 7 Cross section SEM images of LiNiO₂ prepared using NiO (a) and NiO(F) (b) at 700°C in 20 hours.

容量が20%程度大きくなっている。また、原料表面をフッ素化してから作製したLiNiO₂の放電容量については、焼成時間が20時間でも30時間でもほとんど差がないことから、20時間でも十分焼成は進行していると考えられる。対照試料の結果と合わせ、焼成時に原材料の表面にフッ素を導入することで、焼結過程がより円滑、迅速に進行すると考えられる。これらは、焼結に伴う結晶粒の成長と結晶化の進行についての従来のバランスを崩すことが可能であることを示しており、活物質合成時の最適化手法として利用できることと期待される。また、放電容量が増加したことは、Fig. 7の結果と合わせて、原料表面をフッ素化してから作製したLiNiO₂粒子の方が対照の試料に対し、緻密かつ導電性に優れることによると考えられる。Li₄Ti₅O₁₂についても、同様のアプローチが可能であり、この場合は原料であるTiO₂微粒子に対して表面フッ素修飾を行い、炭酸リチウムと混合して用いることで、より低温、短時間の焼成で容量の大きいLi₄Ti₅O₁₂を作製できること、および、通常は利用しにくいルチル型TiO₂を原料に利用できること等が明らかになっている^{14,15}。

4 活物質以外の電極材料・部材の表面フッ素修飾

電極活物質以外にも、電極材料としては集電体としての金属箔や導電助剤としてのアセチレンブラック等がある。本来これらは電気化学的な活性を持たないことから、電極特性の向上には寄与しないと考えられる。しかし、リチウムイオン電池のように、活物質と

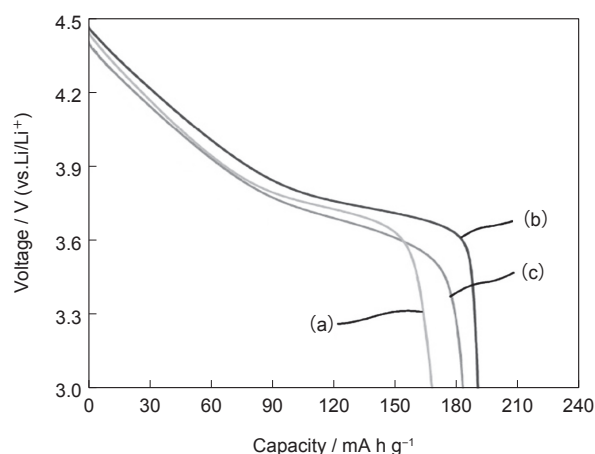


Fig. 9 Discharge curves of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ mixed with acetylene black untreated (a) and fluorinated in 1.33 kPa-F₂ (b) and 59.7 kPa-F₂ (c).

導電助剤、バインダーを混合・混練し、スラリー状にしたものを集電体上に塗工、乾燥、必要に応じてプレス加工を施して、電極としている場合、スラリーの均一性や粘度、乾燥時の凝集挙動等が電極特性に大きな影響を持つ。ここでは話題の提供に留めるが、アルミ箔の表面をフッ素修飾することで集電体の腐食を防ぎつつ、電池特性を改善できる可能性や、導電助剤のアセチレンブラックの表面をフッ素修飾することでスラリーの分散性を改善し、塗工性と乾燥性を両立した工程を実現して、放電容量も増加させる (Fig. 9) といったことも可能である^{16,17}。

References

1. (株)ユアサコーポレーション(押谷ら), 蓄電池用ニッケル活物質及びその製造法, 特開昭63-152866.
2. M.Oshitani, H.Yufu, K.Takashima, S.Tsuji, Y.Matsumaru, *J.Electrochem.Soc.*, **136**, 1590 (1989).
3. 伊部壽夫, 松村勇一, 上野俊英, 清川肇, 米沢晋, 高島正之, 日本化学会誌, 7, pp.387-391 (2001).
4. ソニー(株)(西ら), 日本国特許, 非水電解液電池, 番号2674793.
5. D.Aurbach, M.D.Levi, E.Levi, H.Teller, B.Markovskiy, G.Salitira, U. Heider, L. Heider, *J.Electrochem.Soc.*, **145**, 3024 (1998).
6. Y.C. Chang, H.J. Sohn, *J.Electrochem.Soc.*, **147**, 50 (2000).
7. M.Takashima, S.Yonezawa, M.Ozawa, *Mol.Cryst. & Liq.Cryst.*, **388**, pp.153-159 (2002).
8. E. Endo, T. Yasuda, A. Kita, K. Yamamura, K. Sekai, *J.Electrochem.Soc.*, **147**, 1291 (2000).
9. S. Yonezawa, T. Okayama, H. Tsuda, M. Takashima, *Journal of Fluorine Chemistry*, **87**(2), pp.141-143 (1998).
10. S.Yonezawa, M. Yamasaki, M.Takashima, *J. Fluorine Chem.*, **125**, pp.1657-1661 (2005).
11. S.Yonezawa, M.Ozawa, M.Takashima, *Tanso*, **205**, pp.260-262 (2002).
12. Y. Shimizu, J.H. Kim, S. Yonezawa, M. Takashima, *20th International Symposium on Fluorine Chemistry 2012, Book of Abstracts*, p.305 (2012).
13. M. Hata, T. Tanaka, D. Kato, J.H. Kim, S. Yonezawa, *Electrochemistry*, **89**(3), pp.223-229 (2021).

14. (株)田中化学研究所, 福井大(米沢ら), 日本国特許, フッ素含有リチウム化合物粒子, 番号 6730828.
15. J.H. Kim, A. Yasukawa, S. Yonezawa, *Materials Today*, **20**(3), pp.311-319 (2020).
16. 福井大学(井上), 日本国特許, 非水電解質二次電池, 特願 2017-183256.
17. (株)田中化学研究所, 福井大学(米沢ら), 日本国特許, フッ素含有炭素粒子, 特願 2022-13379.