

Ni_{0.76}Co_{0.24}OOH_{0.2}Li_{0.8}/C 系リチウムイオン 二次電池の開発

Development of Ni_{0.76}Co_{0.24}OOH_{0.2}Li_{0.8}/C System Li-Ion Cells

安 富 実 希* 田 淵 徹* 片 山 禎 弘*
温 田 敏 之* 窪 田 善 之** 今 井 義 博**

Miki Yasutomi Toru Tabuchi Yoshihiro Katayama
Toshiyuki Nukuda Yoshiyuki Kubota Yoshihiro Imai

Abstract

Ni_{0.76}Co_{0.24}OOH_{1-x}Li_x (0 ≤ x ≤ 0.8) positive active material has been successfully synthesized by direct oxidation in LiOH solution from Ni_{0.76}Co_{0.24}(OH)₂ precursor. The process conducted at the low temperature below 100 °C is totally different from the expensive calcination process ordinarily applied to the production of existing active materials of Li containing transition metal oxide. The Ni_{0.76}Co_{0.24}OOH_{0.2}Li_{0.8} positive active material with low resistance has been applicable for high power use from AC impedance analysis. The novel Ni_{0.76}Co_{0.24}OOH_{0.2}Li_{0.8}/C system Li-ion cell was found out to show specific energy of 40.1 Wh kg⁻¹ (0.2 CmA, 3.9–2.0 V), specific power of 3100 W kg⁻¹ (at 72.2% SOC), and excellent discharge capacity retention of 92.8% even after 1000 cycles. Furthermore, the decrease in specific power for model type cell after cycling test has been attributed to the increase in charge transfer resistance corresponding to the positive electrode by the analysis of electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: Lithium-ion battery; Ni_{0.76}Co_{0.24}OOH_{0.2}Li_{0.8} positive electrode; High power use

1 緒言

近年、LiCoO₂、LiNiO₂ および LiMn₂O₄ の正極活物質とカーボンの負極活物質とを組み合わせた既存のリチウムイオン二次電池に代わる高出力用途の中大形リチウムイオン電池の研究開発が精力的に進められてい

る。オキシ水酸化ニッケル (NiOOH) は、良好なりチウムイオンの拡散が期待できる層状構造であり、1 電子反応によって 292 mAh g⁻¹ という大きな理論容量が得られるために、3 V 級リチウム電池の正極活物質の候補として検討されている^{1,2)}。しかしながら、この正極活物質とカーボン材料の負極活物質と組み合わせたりチウムイオン二次電池を作製するためには、放電状態の NiOOH・Li が必要であり、その合成が困難であることから NiOOH・Li/C 系リチウムイオン電池の

* 研究開発センター 第三開発部

** 関西電力(株)電力技術研究所 プロジェクト研究室

性能に関する報告例はほとんどない。これまでに、われわれは、Niの一部をCoで置換した $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}(\text{OH})_2$ を水酸化リチウム水溶液中で、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)を用いて酸化することによって、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 および LiMn_2O_4 等の正極活物質の合成に必要であった焼成工程を経ることなく、 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$)正極活物質を作製する方法を確立した³⁾。本研究では、この $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ の高出力用途の電極材料としての適用可能性を検討した。また、 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}$ を正極活物質に用いた新規 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{C}$ 系リチウムイオン二次電池を作製して、そのエネルギー密度、出力密度およびサイクル性能を調べた。さらに、モデルセルによる抵抗解析をおこなって、電池の出力密度の支配因子を調べたので、その結果を報告する。

2 実験

2.1 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$) 活物質の作製と評価試験

水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)のNiの一部をCoで置換した $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}(\text{OH})_2$ を80℃の水酸化リチウム(LiOH)水溶液中で、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)を用いて酸化した後、種々の濃度のLiOH水溶液で洗浄して、ろ過をおこない、65℃で12時間乾燥することにより、 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($x = 0, 0.15, 0.52, 0.66$ および 0.8) 活物質を得た。その作製工程をFig. 1に示す。なお活物質の結晶構造はX線回折(XRD)分析を用いて調べた。

これらの正極活物質を用いた電極は、つぎのようにして作製した。まず、活物質と、導電材としてのアセチレンブラック(AB)と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)との混合物(質量比80:5:15)にNMPを加えてペーストを得た。つぎに、そのペーストを、発泡Ni集電体に充填してから、150℃で乾燥して、さらに、定圧でプレスして、厚さを調整した。この電極の電気化学的特性を調べるために、対極および参照極に金属リチウム箔を、電解液にエチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)混合溶媒に 1 mol dm^{-3} の LiClO_4 を溶解したものを用いて、3電極式のガラスセルを作製し、室温中、Ar雰囲気下にて、充電は 0.25 mA cm^{-2} で4.2 V vs. Li/Li⁺まで、放電は同じ電流密度で1.5 V vs. Li/Li⁺までの試験をおこなった。また、試験電極の交流インピーダンス測定は、周波数が100000-0.03 Hzの範囲でおこなった。

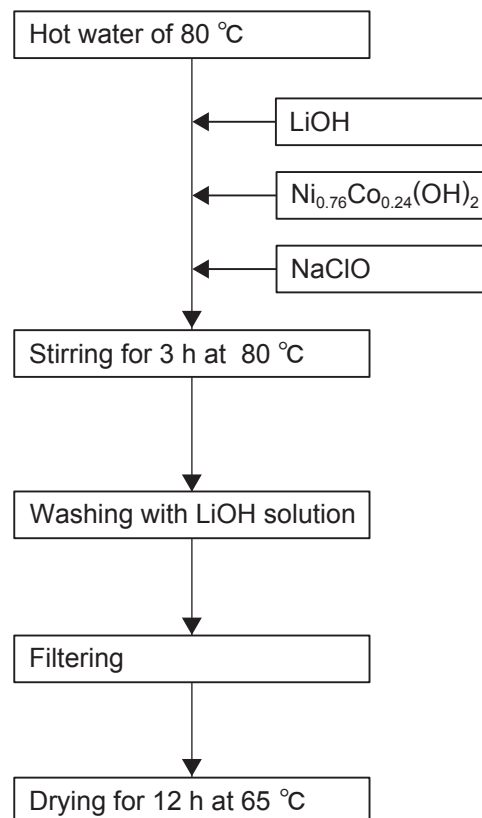


Fig. 1 Manufacturing process for the preparation of $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}$ powder.

2.2 120 mAh 級 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/$ ハードカーボン(HC)リチウムイオン二次電池の作製と特性評価

120 mAh 級 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/$ ハードカーボン(HC)リチウムイオン二次電池(120 mAh 級セル)は、つぎのようにして作製した。まず、正極活物質の $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}$ と、導電材としてのABと、バインダーとしてのPVdFとの混合物(質量比89:4:7)にNMPを加えて、ペーストを作製した。このペーストを厚さ $20 \mu\text{m}$ のAl箔集電体の両面に塗布したのち、130℃で14時間真空乾燥してから所定の厚さにプレスして正極を得た。つぎに、負極活物質のHCとバインダーとしてのPVdFの混合物(質量比94:6)にNMPを加え、ペーストを作製した。このペーストを、厚さ $10 \mu\text{m}$ のCu箔集電体の両面に塗布したのち、130℃で14時間真空乾燥してから所定の厚さにプレスして負極を得た。これらの極板をポリエチレン製の微多孔性セパレータを介して巻回したものと、EC/DEC混合溶媒に 1.2 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解した電解液とを用いてラミネートセルを作製した。

セルの放電性能試験は、室温で、充電は0.2 CmA

の定電流で、3.9 Vまで実施したのち定電圧で保持し、放電は同じ大きさの電流で2.0 Vまで実施した。出力特性試験は、充電深度(SOC)を3.9 VがSOC 100%として、2.48 V, 2.86 V, 3.24 V, 3.63 Vおよび4.01 Vとなるまで1.0 CmAで充電した後に、それぞれ、0.2, 1.0, 2.0 CmAで放電をおこなった。サイクル試験は、室温で、充電は10 CmAの定電流で、3.90 Vまでおこなったのち定電圧で保持し、放電は同じ電流で放電深度(DOD)を変化させておこなうという充放電を1000サイクル繰り返しておこなった。

2.3 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ モデルセルの作製と特性調査

対向面積を12 cm²としたこと以外は120 mAh級セルと同様にして $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ モデルセルを作製した。そのサイクル試験は、室温で、充電は1 CmAの定電流で、4.20 Vまでおこなったのち定電圧で保持し、放電は同じ電流で、2.00 Vまでという充放電を30サイクル繰り返すことによって、加速サイクル試験とした。このモデルセルのサイクル試験前後の交流インピーダンス解析を、負極を基準電極として、測定周波数は100000-0.03 Hzの範囲でおこなった。

3 結果および考察

3.1 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$) 活物質

$\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($x = 0, 0.15, 0.52, 0.66$ および 0.8) 活物質の結晶構造をXRDで調べた結果をFig. 2に示す。Xの値が0および0.15の場合には、 $2\theta = 19, 38$ および 67° に β -NiOOHの(001), (002)および(110)に帰属されるピークが観察されたが、Xの値が0.52以上では、これとは異なるピークが $2\theta = 18, 37, 44$ および 65° に出現していることから、その結晶構造は、Xの値が0.52より小さい範囲の場合と、0.52以上の場合とで異なっている。これらの活物質を用いた電極の放電特性をFig. 3に示す。Xの値が0.52以上の範囲の $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ 電極では、Xの値が0である $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}$ とは異なり、2段階の放電挙動を示すこともわかる。これは、Xの値が0.52以上の場合には、 β -NiOOHとは異なる結晶構造のLi含有生成物となり、充電によって、そのLi⁺イオンが脱離してニッケルの高次酸化物が生成し、放電によってLi⁺イオンが挿入して還元される反応がおこることによるものであると考えられる。つぎに、 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($x = 0.15, 0.52, 0.66$ および 0.8) 電極を4.3 V vs. Li/Li⁺まで充電した後に、3.6 V vs. Li/Li⁺まで放電

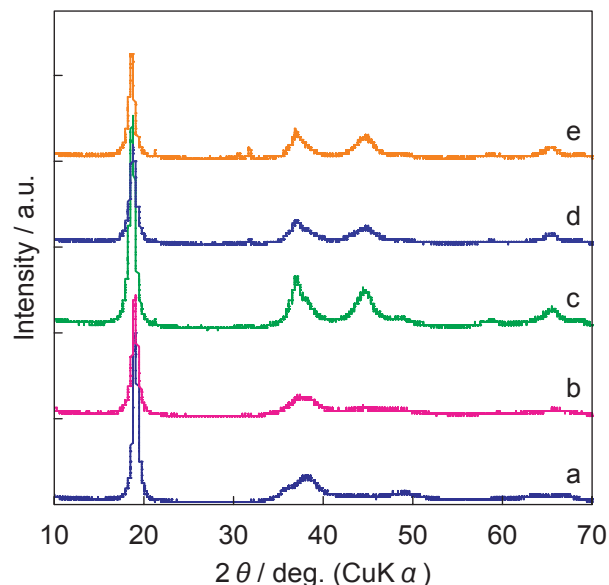


Fig. 2 XRD patterns of powder samples for $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ positive electrodes.
a: $x = 0$; b: $x = 0.15$; c: $x = 0.52$; d: $x = 0.66$;
e: $x = 0.8$

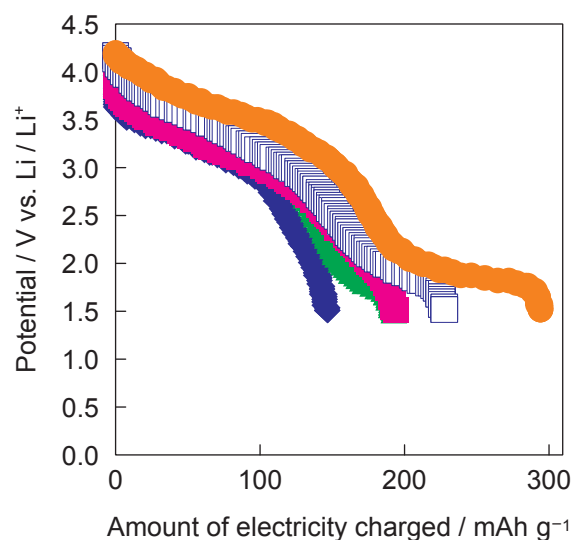


Fig. 3 Initial discharge characteristics for $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ positive electrode at room temperature.
◆: $x = 0$; ■: $x = 0.15$; ▲: $x = 0.52$; □: $x = 0.66$;
●: $x = 0.8$
Charge: 0.25 mA cm^{-2} to 4.2 V vs. Li / Li⁺.
Discharge: 0.25 mA cm^{-2} to 1.5 V vs. Li / Li⁺.
Counter and reference electrodes: Metallic Li.
Electrolyte: EC and DEC mixture in the volume ratio of 1 : 1 containing 1.0 mol dm^{-3} LiClO₄.

したのちの Nyquist plot を Fig. 4 に示す。Li 量が多い組成である $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}$ が最も抵抗が低く、電荷移動抵抗の小さい挙動を示し、高出力が期待できる正極材料であることがわかる。

3.2 120 mAh 級 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ リチウムイオン二次電池

120 mAh 級セルの代表的な充放電電位挙動を Fig. 5 に示す。その放電容量は 128 mAh、放電平均電圧は 3.13 V、質量エネルギー密度は 40.1 Wh kg^{-1} であった。このセルの放電深度 (DOD) を変化させて充放電サイクル試験をおこなったときの放電容量保持率の推移を Fig. 6 に示す。DOD 100%、50% および 25% の場合、サイクル試験終了後の放電容量保持率はそれぞれ、90.9、90.9 および 92.8% であり、良好なサイクル性能を示していることがわかった。その傾向は、放電終止電圧が高く DOD が浅いものほど、放電容量保持率が大きいことがわかる。この 120 mAh 級セルの 2 秒後の出力密度を求めて Fig. 7 に示す。3.9 V を SOC 100% とした場合で、SOC が 72.2% (3.626 V) の場合の 2 秒目の出力密度は 3100 W kg^{-1} と高い値が得られた。

3.3 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ モデルセル

120 mAh 級セルの出力支配因子を調べるために、モデルセルを作製して、SOC を変化させたサイクル試験前後の交流インピーダンス解析をおこなった。

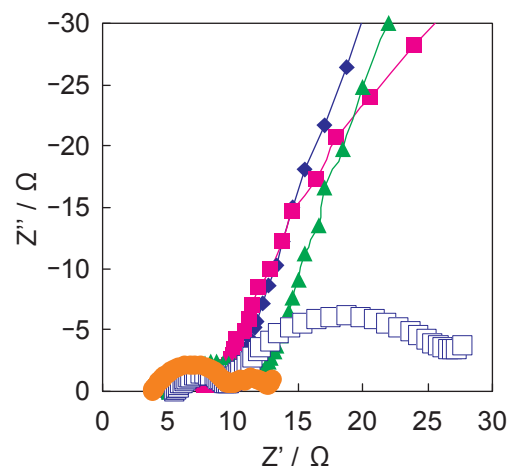


Fig. 4 Nyquist plots of $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ positive electrode at 3.6 V vs. Li/Li^+ at room temperature.

◆: $x = 0$; ■: $x = 0.15$; ▲: $x = 0.52$; □: $x = 0.66$;
●: $x = 0.8$

Counter and reference electrodes: Metallic Li.

Electrolyte: EC and DEC mixture in the volume ratio of 1:1 containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$.

その Nyquist plot を Fig. 8 に示す。SOC を変化させたいずれの電位においても、3つの円弧が観察され、SOC が変化すると低周波数側の円弧の大きさが大きく変化する。その低周波数側の円弧の大きさは、120 mAh 級セルの出力密度の大きさの変化と同様に、

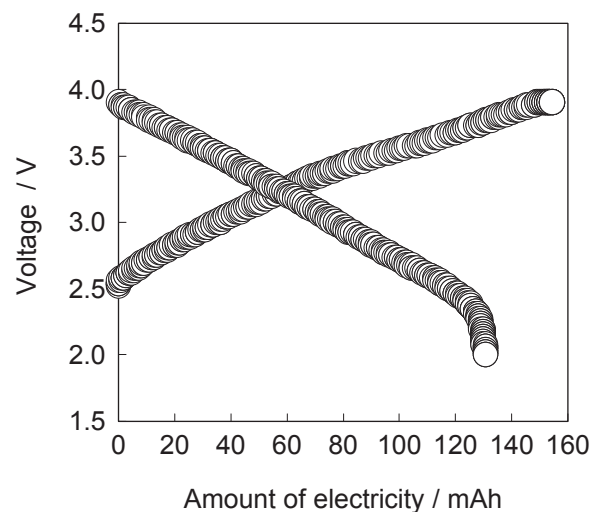


Fig. 5 Charge-discharge characteristics for 120-mAh class $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ Li-ion cell at room temperature.

Charge: 0.2 CmA to 3.9 V.

Discharge: 0.2 CmA to 2.0 V.

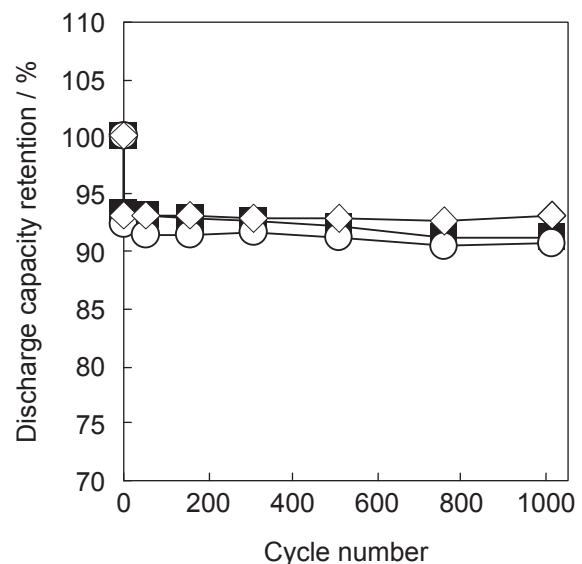


Fig. 6 Cycle performance for 120-mAh class $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ Li-ion cells at room temperature.

Charge: 1 CmA to 3.9 V.

Discharge: 10 CmA to DOD25% (◇), DOD50% (■), and DOD100% (○).

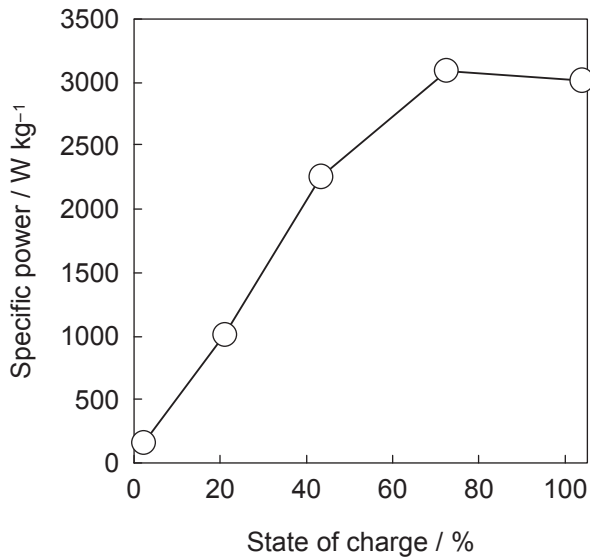


Fig. 7 Specific power after 2 sec. discharge of 120-mAh class $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ Li-ion cell with different states of charge.

SOC 70% のものが最も小さい傾向を示す. このことから, サイクル初期の抵抗の支配因子は, 電荷移動抵抗に起因すると考えられる低周波数側のものであることがわかる⁴⁾. サイクル試験(4.2 – 2.0 V, 30 サイクル)をおこなう前および後の SOC 70% における Nyquist plot の変化を Fig. 9 に示す. サイクル試験前後のいずれのセルも 3 つの円弧が観察され, 正極の電荷移動抵抗と考えられる低周波数側の円弧の直径の増大が顕著となる. このモデルセルは, サイクル試験後において, 出力が劣化する現象があったが, その原因の一つとして, 正極の電荷移動抵抗の増大が考えられる.

4 結言

$\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{1-x}\text{Li}_x$ ($x = 0, 0.15, 0.52, 0.66$ および 0.8) の高出力用途の電極材料としての適用可能性を検討したところ, $x = 0.8$ の $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}$ が最も抵抗の低い挙動を示し, 高出力が期待できる正極材料であることがわかった. また, $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}$ を正極活物質に用いた新規 120 mAh 級 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ リチウムイオン二次電池を作製して, そのエネルギー密度, 出力密度およびサイクル性能を調べた. その結果, エネルギー密度は 40.1 Wh kg^{-1} で, SOC 72.2% のとき 2 秒目の出力密度は 3100 W kg^{-1} , 1000 サイクル後の放電容量保持率は 92.8% という良好な値が得られた. さらに, そのモデルセルの抵抗解析をおこなって, 電池の出力密度の支配因子を調べたところ,

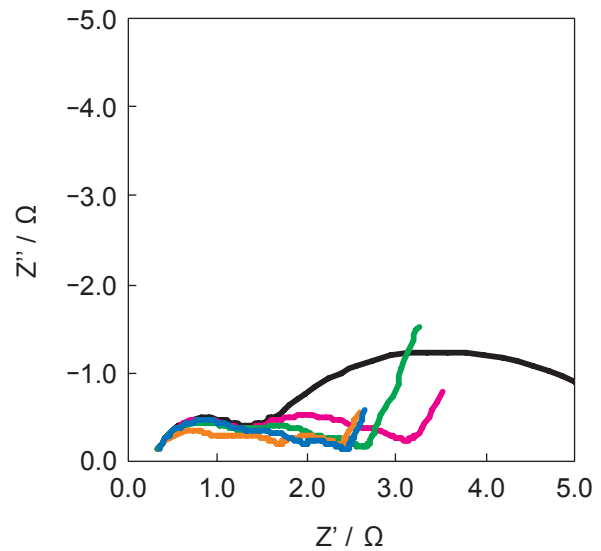


Fig. 8 Nyquist plots for $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ Li-ion model cell with SOC 10% (—), 30% (—), 50% (—), 70% (—), and 90% (—) before cycle test.

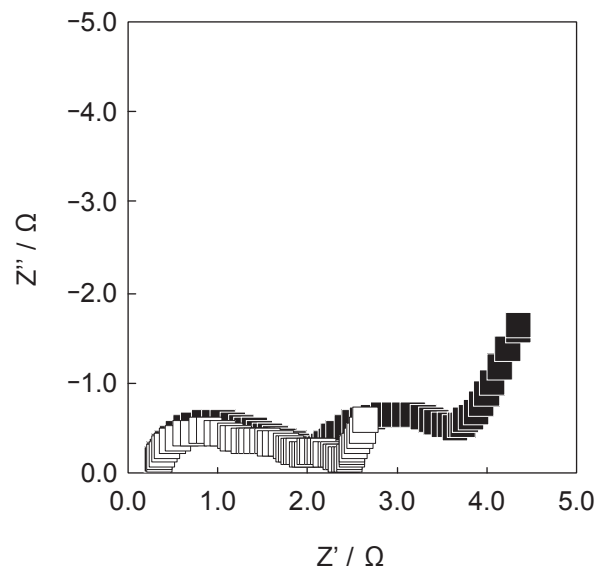


Fig. 9 Change in Nyquist plots for $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}_{0.2}\text{Li}_{0.8}/\text{HC}$ Li-ion model cell at SOC 70% after cycle test.

□ Before, ■ after

サイクル試験後において, 出力が劣化する原因の一つとして, 正極の電荷移動抵抗が増大することが明らかになった.

文献

- 1) J. Maruta, H. Yasuda, Y. Fujita, and M. Yamachi, *Proceedings of the Symposium on Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles*, PV97-18, p.151, The Electrochemical Society, Inc., (1997).
- 2) H. Sasaki, H. Yasuda, and M. Yamachi, *GS News Technical Report*, **60**, 12 (2001).
- 3) M. Yasutomi, T. Tabuchi, T. Inamasu, T. Nukuda, A. Tanaka, M. Horiguchi, and Y. Imai, *The 46th Battery Symposium in Japan*, p.252 (2005).
- 4) Kiyonami Takano, Ken Nozaki, Yoshiyasu Saito, Ken Kato, and Akira Negishi, *J. Electrochemical Society*, **147** (3), 922 (2000).