

NiCoMn 層状三元系正極材料の機能設計とコバルトフリー化による新展開

NiCoMn-Based Layered Positive Electrode Materials: Functional Design and Emerging Directions toward Cobalt-Free Systems

Key-words : Lithium-ion battery, Layered materials, Co-free, Lithium manganese oxides, Resource sustainability

牧村 嘉也・馬原 優治・鈴木 藍

Yoshinari MAKIMURA, Yuji MAHARA and Ai SUZUKI
(TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.)

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) の需要拡大に伴い、電池材料に使用される金属資源の消費量増大が予測されている^{1),2)}。そのため、資源使用量の削減と循環利用の重要性が一層高まっている。とくにニッケルとコバルトは代表的な正極材料である層状酸化物に広く用いられており、資源制約と性能を両立するための技術開発が求められている。本報では NiCoMn 層状三元系正極材料を中心に、化学組成と基本特性の関係を概説する。さらに、資源対策と高性能化を両立させるためのコバルトフリー化の取り組みと今後の展開について議論する。

2. 層状酸化物系正極材料

代表的な層状酸化物系正極材料である LiCoO_2 、 LiNiO_2 およびその類縁体は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型に分類される層構造をもつ。 LiMO_2 (M: Ni, Co など) では、立方密充填酸素格子内の八面体サイトにリチウムイオンと遷移金属イオンが半分ずつ配列して層構造を形成する (図 1(a))。電子状態に着目すると、形式酸化数 +3 の遷移金属イオンが酸化物イオンと共有結合を形成することで MO_2 層を構築し、それらの間にリチウム層が挟み込まれることで静電的相互作用により層構造が安定化される。

Ni, Co, Mn からなる層状三元系正極材料の代表例

である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) は、端成分とされる LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 の電子状態 $\text{Ni}^{3+}(\text{d}^7)$ 、 $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$ 、 $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$ とは異なり、特徴的な $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ 、 $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$ 、 $\text{Mn}^{4+}(\text{d}^3)$ の電子状態を取る。遷移金属イオン間の相互作用により、層内では Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} が秩序配列し、図 1(b) に示す $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}] \text{R}30^\circ$ の超格子構造を形成する^{3)~5)}。

一方、結晶構造を MO_6 八面体で表現すると LiMO_2 層構造の MO_2 層とリチウム層の二次元的関係が可視化できる (図 1(c))。層構造は二次元的なりチウムイオンの通り道を持っているため、固相酸化還元反応に伴い結晶の基本骨格を変えることなくリチウムイオンを可逆的に出し入れすることができる。このような反応様式をトポクティブ反応と呼び、リチウムイオン二次電池が繰り返し充放電に強い長寿命が実現できるのはこの反応様式に由来する^{5),6)}。

層状三元系正極材料 NCM111 の充放電曲線を図 2 に示す。リチウム金属を対極に用いた二極式電気化学セルで評価した。充電に伴い正極材料から電子が引き抜かれて酸化されると、電荷補償のため結晶格子からリチウムイオンが放出される。すべてのリチウムイオンが引き抜かれて一電子反応で充電反応が進行したと仮定すると、算出される容量は 278 mAh g^{-1} となる。この容量は化学原理とファラデーの法則に基づき算出される値であり、理論容量と呼ばれる。図 2 に示すよ

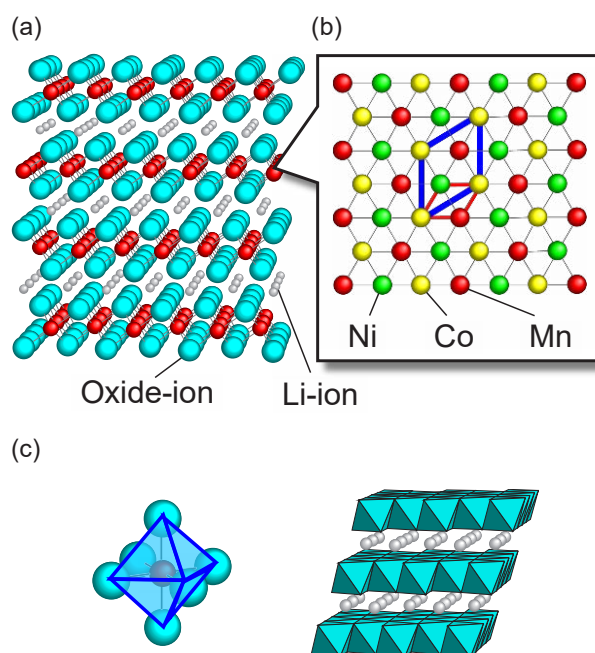


図 1 LiMO_2 (M: 遷移金属イオン) の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層構造。(a) 単位格子の繰り返しで描かれた層構造, (b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の遷移金属規則配列, (c) MO_6 を八面体で描いた多面体表記。

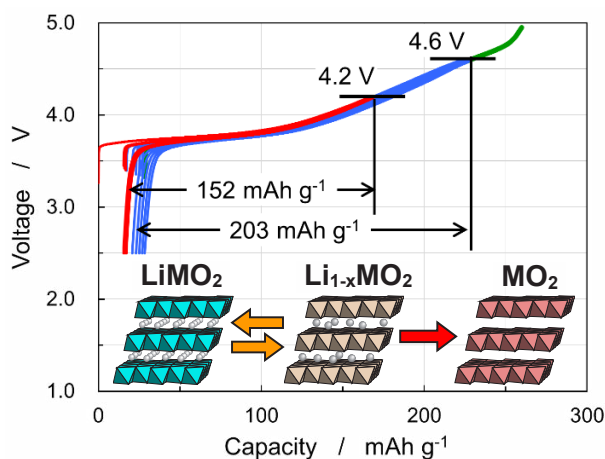


図2 層状酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の充放電曲線と Li 引抜様式. 充電終止 4.2, 4.6, 4.9 V の挙動を重ねて表記.

うに、充電終止電圧を Li 基準 4.9 V に設定した場合には理論容量に近い充電容量が得られる。しかし、4.9 V 充電後に放電させた場合にはリチウムの過剰引き抜きによる抵抗上昇のため可逆性が低下する。充電終止電圧を 4.2 V に設定して充放電を行うと、充電曲線と放電曲線がほぼ一本に集約されるほど抵抗が小さくなり、不可逆容量と呼ばれる初回の容量損失の後 150 mAh g^{-1} の容量で安定して充放電させることが可能である。LIB は電圧、温度、電流を一定の範囲に制限することで優れた特性、充放電サイクル寿命を示すことが知られている。一方、NCM111 は遷移金属イオン間の相互作用と、それによる特徴的な電子状態の結果、充電終止電圧を 4.6 V に設定した場合でも 200 mAh g^{-1} を超える高容量で安定に充放電させることが可能である^{4),5)}。多くの正極材料は高い充電終止電圧で高容量充放電させた場合に急激に劣化が進むことから、この高電位、高容量充放電が NCM111 の魅力の一つであり、電池正極材料として注目を集めた理由である。

層状酸化物におけるコバルトの必要性は、 LiCoO_2 に固有の結晶学的要因に起因する層構造の高い安定性に由来し、その結果として長寿命化と低抵抗化が実現される点にある⁷⁾。一方、 LiNiO_2 は Ni^{2+} がリチウム層に混入するカチオンミキシングが起きやすく、構造安定性、電気化学特性が損なわれることが知られている^{8),9)}。そこで LiCoO_2 との固溶体 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) を形成することで層構造の安定性を向上させ、高容量かつ低抵抗のニッケル系正極材料とする材料改質が広く利用されている^{10)~12)}。この知見は層状三元系正極材料 NCM の材料設計でも生かされている。新たに材料化に成功し、2001 年に報告された $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ は結晶中のニッケルとマンガンの強い

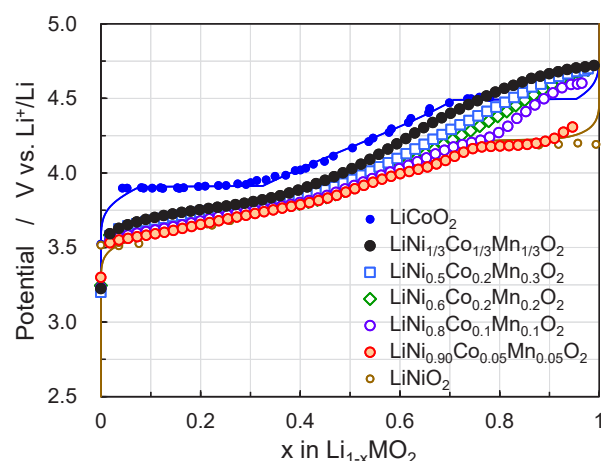


図3 層状三元系正極材料の Ni/Co/Mn 組成と可逆電極電位. LiCoO_2 と LiNiO_2 の結果を比較として示す¹¹⁾.

相互作用に起因する合成上の困難を克服するため、当時としては新しい手法であった水酸化物共沈法を導入して合成された¹³⁾。 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ は LiNiO_2 と LiMnO_2 の固溶体から推察される Ni^{3+} と Mn^{3+} ではなく、ニッケルとマンガンの特徴的な相互作用の結果、 Ni^{2+} と Mn^{4+} からなる安定化合物であることが明らかとなった⁵⁾。そこで $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の特長を維持しながら結晶相の形成を促進するためにコバルトを導入することで、化学組成と結晶構造の両面からバランスのとれた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ としたのが層状三元系正極材料の始まりである³⁾。したがって、 LiNiO_2 - LiCoO_2 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ を端成分とする固溶体として NCM が材料化されるため、幅広い化学組成の中で電池性能を最適化することが可能となる。図3に一連の NCM の可逆電極電位を示す。この電位は、充放電後に休止して測定した開回路電圧であり、可逆挙動が確認されたことから可逆電極電位と定義した。合成材料が Ni^{2+} と Mn^{4+} からなる NCM111 が一連の NCM の中で最も高い電位を示し、NCM の可逆電極電位は LiNiO_2 と LiCoO_2 の間に位置していることが分かる。NCM は 4.4 V 以上の高電位領域で LiCoO_2 と類似した電極電位を示し、NCM111 からコバルト割合を低減することによりこの領域の電位が低下する傾向が認められる。一方、3.5~4.3 V の範囲の NCM の電極電位は NCM111 と LiNiO_2 の間に位置し、遷移金属の化学組成に依存して電極電位が変化することが分かる。ニッケルとマンガンの相互作用が酸化還元反応に影響を及ぼしていることが示唆される。このことから、ニッケルとマンガンの電子状態変化を反映した Ni/Mn 比率と、それとは独立した Co 割合の二軸で NCM の化学組成を制御することで電池要求性能に応じた最適化学組成

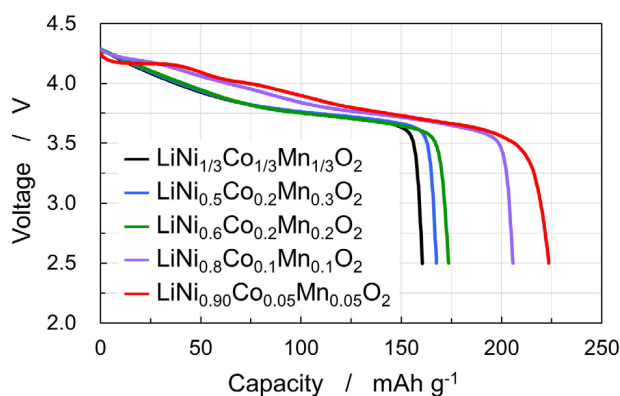


図4 層状三元系正極材料のNi/Co/Mn組成と放電容量。

を決定することができる。

LIBの高エネルギー密度化とコバルト資源対策の両面から、層状三元系正極材料のニッケル割合の増大、いわゆる高ニッケル系正極材料の開発が活発である。電解液の副反応抑制の観点から充電終止電圧を制限した条件での高容量化が検討されており、図3の可逆電極電位が化学組成決定に有用となる。図4に代表的な層状三元系、高ニッケル系正極材料の4.3 V充電後の放電曲線を示す。LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂の放電容量160 mAh g⁻¹からLiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂では225 mAh g⁻¹に増大することが分かる。高ニッケル系正極材料は、特に高性能電池用途で精力的に開発されている¹⁴⁾。

3. 三次元骨格を持つ正極材料

層状酸化物系正極材料は結晶構造中に多くのリチウムイオンを含むため高容量化が期待できるものの、二次元骨格であるために深い充放電では構造劣化が進行しやすい^{14), 15)}。このため、電解液分解抑制と合わせて、実用上は充電終止電圧を制限し、高容量と長寿命の両立を図っている。しかし、外部制御の不具合により過充電状態に至った場合には、層状酸化物系正極は依然としてリチウムを脱離し得るため、電池の不安定化を招く可能性がある¹⁶⁾。この問題を回避するため、三次元骨格を有する正極材料も広く検討されてきた。代表的な構造として、スピネル型(LiMn₂O₄)とオリビン型(LiFePO₄)が挙げられる(図5(a)(b))^{17), 18)}。これらではリチウムイオンが一次元あるいは三次元のトンネルを介して移動する。三次元骨格はリチウムを完全に脱離した状態でも結晶が安定に保たれるため、図5(c)に示すようにLiFePO₄とLiMn₂O₄類縁材料(Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O₄, LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄)では充電末期に電位の立ち上がりが観察される¹⁹⁾。これは電子とリチウムイオンが限界まで引き抜かれることで絶縁体化する現象に対応しており、三次元骨格正極が過充電耐性

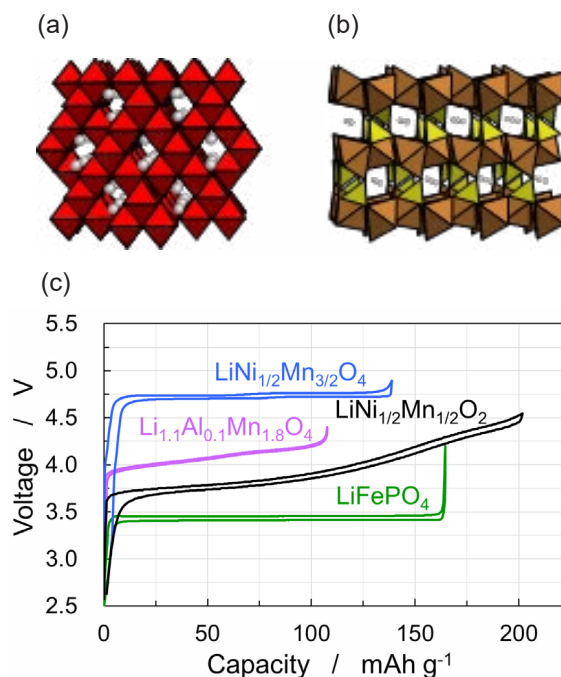


図5 三次元骨格を持つ正極材料の結晶構造：(a)スピネル型構造、(b)オリビン型構造。(c)コバルトフリー正極材料の充放電曲線。

を有することを示している。

なお、層状酸化物では層構造の安定化にコバルト導入が有効であるのに対し、三次元骨格では安定化、活性化の機構が異なるため、コバルトによる補強は不要である。特にLiFePO₄は鉄資源の豊富さ、廉価、低環境負荷の観点から注目され、大型電池用途で広く実用化されている。

4. 持続可能な社会の実現に向けた技術革新

LiMn₂O₄類縁材料Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O₄は4 V付近で110 mAh g⁻¹の容量を示し、LiFePO₄は3.4 Vで165 mAh g⁻¹を示す。いずれも層状酸化物に比べてエネルギー密度が低く、その要因はLiMn₂O₄類縁材料では低容量、LiFePO₄では低電位であることに起因する。コバルトフリー正極材料が低エネルギー密度とされるのは、低容量の三次元骨格、低電位の鉄系材料を用いているためである。

一方、図5(c)に層構造をもつコバルトフリー正極材料LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄の充放電曲線を示す。合成条件を工夫することでNCM111に匹敵する性能を示し、将来的にNCM系を超える可能性を有する正極材料である²⁰⁾。近年では層状高ニッケル系正極のさらなる性能向上を目指し、コバルトフリーのLiNiO₂の開発も進められている。LiNiO₂は1993年に高活性正極材料の合成条件が提案され、高容量動作のメカニズムが解

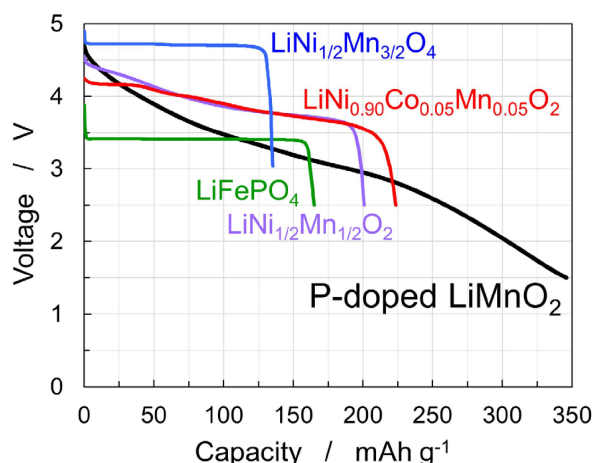


図6 コバルトレス、フリー正極材料の放電曲線。

明された⁹⁾。以降、長年にわたり材料の本質理解と性能向上に関する研究が精力的に進められてきた^{21)~24)}。層状酸化物の完成形ともいえる $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を経たのち、コバルト低減と高容量化を目的として、30年の時を経て再び LiNiO_2 が注目されている。

層状 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ とスピネル型 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ はともに Ni^{2+} と Mn^{4+} からなる酸化物であるものの、前者は3.7 Vで高容量 200 mAh g^{-1} 、後者は高電位4.7 Vで 135 mAh g^{-1} の容量を示す。このように結晶構造の違いが正極特性に影響を及ぼす例は数多く知られており、層状・スピネル・オリビン型がその典型である。これらとは異なる枠組みの試みとして、無秩序岩塩型正極材料が注目されている²⁵⁾。我々は特に、広い酸化状態(+2 - +7)、多様な結晶多形、強固なサプライチェーンを備えたマンガン系材料に着目してきた^{26)~28)}。無秩序岩塩型リチウムマンガン酸化物 $\text{Li}_{0.90}\text{Mn}_{0.84}\text{P}_{0.04}\text{O}_2$ は、図6に示すように LiMnO_2 に特徴的な傾斜状の放電曲線形状で 346 mAh g^{-1} の高容量を示す²⁶⁾。 LiMnO_2 へのPドーピングで高容量、Bドーピングで優れた充放電サイクル寿命が得られる²⁸⁾。リサイクルの観点からも複数の遷移金属を含む複合系に比べて単独系は工程を簡素化できる。非金属元素導入はマンガン系酸化物に有効な戦略であり、次世代技術開発、持続可能な電池技術実現に寄与することが期待される。

5. おわりに

大型電池には、高エネルギー密度に加え、高出力・急速充電特性、長寿命および高い安全性を兼ね備えることが求められる。これらは一般にトレードオフの関係にあるが、電池開発によりそれらの両立が追求されている。正極材料の研究は金属元素の制約を出発点と

し、系統的な探索を通じて元素間の組み合わせ効果が明らかにされてきた。その結果、化学組成、結晶構造、粒子形態制御により優れた材料が創出されている。今後は、省資源化と循環利用の要請を背景に「単一金属系材料の高度利用」への回帰が進むと考えられる。そのため、材料の反応空間を精密に制御し、反応メカニズムと粒子形態の両面から最適化を図ることが、電池・電極設計において一層不可欠となる。カーボンニュートラルの達成やサーキュラーエコノミーの実現に向けたパラダイムシフトは、新たな材料体系の開拓と次世代電池技術の発展を促し、電動化社会の持続的発展に寄与すると期待される。

文 献

- 1) IEA, Global supply chains of EV batteries (2022).
- 2) X. Zeng, M. Li, D. Abd El-Hady, W. Alshitari, A. S. Al-Bogami, J. Lu and K. Amine, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900161 (2019).
- 3) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642-643 (2001).
- 4) N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 171-174 (2003).
- 5) T. Ohzuku, K. Ariyoshi, Y. Makimura, N. Yabuuchi and K. Sawai, *Electrochemistry (Tokyo)*, **73**, 2-11 (2005).
- 6) T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, **69**, 201-211 (1994).
- 7) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783-789 (1980).
- 8) J. R. Dahn, U. von Sacken and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, **44**, 87-97 (1990).
- 9) T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862-1870 (1993).
- 10) A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **90**, 83-90 (1996).
- 11) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Res. Chem. Intermed.*, **32**, 507-521 (2006).
- 12) Y. Makimura, T. Sasaki, T. Nonaka, Y. F. Nishimura, T. Uyama, C. Okuda, Y. Itou and Y. Takeuchi, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8350-8358 (2016).
- 13) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 744-745 (2001).
- 14) W. Li, E. M. Erickson and A. Manthiram, *Nat. Energy*, **5**, 26-34 (2020).
- 15) W. Li, H. Y. Asl, Q. Xie and A. Manthiram, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5097-5101 (2019).
- 16) H. Oka, T. Nonaka, Y. Kondo and Y. Makimura, *J. Power Sources*, **580**, 233387 (2023).
- 17) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769-775 (1990).
- 18) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188-1194 (1997).
- 19) Y. Makimura, K. Niitani, I. Goto, A. Tsujiko, H. Oka, T. Nonaka and T. Abe, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 12239-12251 (2022).
- 20) Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 156-160 (2003).
- 21) H. Li, N. Zhang, J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2985-A2993 (2018).
- 22) M. Bianchini, M. Roca-Ayats, P. Hartmann, T. Brezesinski and J. Janek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 10434-10458 (2019).
- 23) H. H. Sun, U.-H. Kim, J.-H. Park, S.-W. Park, D.-H. Seo, A.

- Heller, C. B. Mullins, C. S. Yoon and Y.-K. Sun, *Nat. Comm.*, **12**, 6552 (2021).
- 24) I. Konuma, N. Ikeda, B. D. L. Campéon, H. Fujimura, J. Kikkawa, H. D. Luong, Y. Tateyama, Y. Ugata, M. Yonemura, T. Ishigaki, T. Aida and N. Yabuuchi, *Energy Storage Mater.*, **66**, 103200 (2024).
- 25) N. Yabuuchi, *Chem. Rec.*, **19**, 690-707 (2019).
- 26) Y. Mahara, Y. Makimura, H. Oka, H. Nakano, S. Tajima, T. Nonaka and T. Sasaki, *J. Power Sources*, **497**, 229788 (2021).
- 27) Y. Mahara, N. Nagasako, H. Oka, Y. Kondo, S. Kosaka, H. Nakano, T. Nonaka and Y. Makimura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 24321-24331 (2022).
- 28) Y. Mahara, H. Oka, T. Nonaka, S. Kosaka, N. T. Takahashi, Y. Kondo and Y. Makimura, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2301843 (2023).

筆者紹介



牧村 嘉也 (まきむら よしなり)

株式会社豊田中央研究所 二次電池研究領域 研究領域リーダー, 博士 (工学), 2004 年大阪市立大学大学院工学研究科後期博士課程修了, Université de Picardie Jules-Verne (Amiens, France), University of Waterloo (Ontario, Canada) 博士研究員を経て現職, 専門分野は, 固体化学, 電気化学, 電池システム工学.
[連絡先] 〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1 株式会社豊田中央研究所
E-mail : ymakimura@mosk.tytlabs.co.jp



馬原 優治 (まはら ゆうじ)

株式会社豊田中央研究所 二次電池研究領域 研究員, 博士 (工学), 2018 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 日本学術振興会特別研究員 (DC) を経て現職, 専門分野は, 触媒化学, 電気化学, 材料化学.
[連絡先] 〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1 株式会社豊田中央研究所
E-mail : yuji-mahara@mosk.tytlabs.co.jp



鈴木 藍 (すずき あい)

株式会社豊田中央研究所 二次電池研究領域 研究員, 2022 年岡山大学大学院自然科学研究科修士過程修了. 専門分野は, 物性物理, 固体化学.
[連絡先] 〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1 株式会社豊田中央研究所
E-mail : ai.suzuki.km@mosk.tytlabs.co.jp