



課題番号： 2009I007

研究責任者： 平野辰巳、(株)日立製作所 日立研究所

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C,12C,NW2A

利用期間： 2009年10月～2010年9月

## リチウム二次電池用正極材料の局所構造解析

### Local Structure Analysis of Positive Electrode Materials in Lithium Ion Battery

平野 辰巳、湯浅 豊隆、寺田 尚平、高松 大郊、日高 貴志夫

Tatsumi Hirano, Toyotaka Yuasa, Shohei Terada, Daikou Takamatsu, Kishio Hidaka

(株)日立製作所 日立研究所

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

リチウムイオン電池におけるリチウムイオンの移動に伴う正極材内部の現象解明を目的として、XAFSにより充放電における電極表面と内部の遷移金属元素の価数差異を評価した。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ における表面と内部の遷移金属元素の価数差異は、一相系と二相系の反応差異に起因する電極内部での電位勾配のモデルで説明できることがわかった。

We analyzed the valence of transition metals in the surface and inner regions of positive electrode materials of Lithium ion battery during the charge-discharge process using XAFS. It was found that the voltage gradient model in the positive electrode is a reasonable explanation for the valency difference between the surface and inner regions of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (one phase reaction) and  $\text{LiFePO}_4$  (two phase reaction).

**キーワード**：リチウムイオン二次電池、正極材、XAFS、価数

#### 1. はじめに

【背景】リチウムイオン二次電池(LIB)はラップトップ PC や携帯電話の民生用から車両搭載用に利用されつつある。特に、代替エネルギー、環境問題などから、高容量、長寿命、安全な産業用二次電池の開発が急務となっている。LIBの開発課題は、高容量化、長寿命化、高安全化、低コスト化であり、これらを兼ね備えた正極材料は開発されていない。本電池システムはリチウムイオンが電荷移動担体として機能していることから、正負極内のリチウムの状態及び量が重要な因子となる。

【目的】従来用いられている層状系(R-3m、 $\text{LiCoO}_2$ 等)に比べて、オリビン系(Pnma、 $\text{LiFePO}_4$ 等)はLIBの熱暴走時の酸素脱離が抑制され、熱的に安定とされている[1]。一方、リチウムイオンの伝導パスは、一次元方向(層状系：二次元)のため、低レート特性や高抵抗化などが問題となっている。このため、充放電における正極材粒子中のリチウム分布の評価が重要となる。更に、Ni組成が多い層状系正極材では、粒子表面に形成されるNi酸化物が劣化要因の一つ[2]と考えられており、オリビン系における劣化要因の評価も重要となる。そこで、リチウムイオンの移動に伴う正極材内部の現象解明を目的と

して、XAFSにより充電中における遷移金属元素の価数や、電極表面と内部の価数差異を評価した。

【目標】1) オリビン系正極材の各充電状態における表面および内部の価数差異の明確化と層状系正極材との比較。2) 高温貯蔵やサイクル試験により劣化したリチウム電池正極材の表面および内部の局所構造差異の明確化と各材料系との比較。

#### 2. 実験

【研究計画】1) モデル電池セルを用い、各充電状態(SOC: State of Charge)における遷移金属元素の価数評価、2) 各SOCにおける遷移金属元素の表面および内部の価数差異評価。

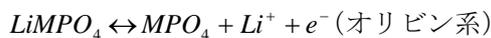
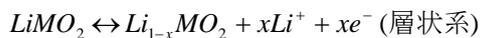
【実験の方法】モデル電池セルとして、X線透過窓(カプトン膜)を設けた簡易電池セルを作製した。正極/セパレータ/Li金属(負極側)の構成でセルを組立、1/3Cの電流で初期化した。1/3Cの定電流定電圧モードで所定のSOCに設定し、電圧が安定した後に回路状態で透過のQuick-XAFSを測定した。表面および内部の価数評価については、所定のSOCに設定した正極試料をArグローブボックス内でアルミラミネートで封止した。透過法での測定後に、アルミラミ

ネートから試料を取り出し、He転換電子収量法 (CEY法) で測定した。透過法 (CEY法) は、試料内部 (表面~100nm) の評価に対応する。価数が既知である標準試料を用い、測定試料の吸収スペクトルのエネルギー位置から各遷移金属元素の価数を算出した。

【試料】層状系正極材は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (LNMCO)、オリビン系正極材は $\text{LiFePO}_4$  (LFPO) を用いた。SOCは充電方向で設定した。オリビン系正極試料は、放電方向でもSOCを設定し、充電および放電方向での価数差異を評価した。

### 3. 結果および考察

層状系およびオリビン系の充電反応は、



で表され、M は遷移金属元素 (Mn、Fe、Co、Ni など) である。また右方向の反応が充電である。図1にモデル電池セルによる初期化時の充電曲線 ((a)、(b)) と各遷移金属元素の価数のSOC依存性 ((c)、(d)) を示す。LNMCOの充電曲線 (図1(a)) の電圧は、徐々に増加しており一相系反応であることが分かる。SOCが高くなると正極から負極にLiが移動し、正極にある遷移金属元素の価数は大きくなる。LNMCOの各遷移金属元素の価数変化は、 $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni}$  の順で大きく、Niの価数変化が一番大きい (図1(c))。即ち、正極からのLi脱離による電荷補償として、Niが主に担っていることになる。図1(b)に示したオリビン系の充電曲線では、電圧が一定となる領域が存在し、二相系反応であることがわかる。LFPOでは、SOCの増加とともに、Feの価数も増加し、FeがLi脱離による電荷を補償している。これから、充電曲線における電圧変化と各遷移金属元素の価数変化の対応が明らかになった。また、モデル電池セルを用いて充放電による価数のその場評価が実現できた。

図2にアルミラミネートした正極シートにおける表面および内部の各遷移金属元素の価数のSOC依存性を示す。塗りつぶし (●) は透過法による結果で試料内部の価数である。白抜き (○) はCEY法による結果でセパレータ側の試料表面の価数である。充電方向でSOCを調整したLNMCOでは、Mn、Co、Niの各遷移金属元素とも内部と表面で価数の差異はない (図2(a))。一方、LFPOでは、表面と内部でFeの価数が異なっている (図2(b))。SOCを充電方向で調整した場合 (赤色)、表面の価数は内部に比べて0.2程度大きく、表面には内部に比べて高価数の $\text{FePO}_4$ が多く存在する。一方、SOCを放電方向

で調整した場合 (青色)、SOC: 50%以上で表面の価数は内部に比べて0.1程度小さく、表面には低価数の $\text{LiFePO}_4$ が存在する。

充電による正極シート内でのLi分布のモデルを図3に示す。充電により正極から負極にLiイオンが移動するが、正極内での非一様な電位勾配によりセパレータ側である表面の方が内部に比べてLi脱離量が多いと考えられる。LNMCOの層状系は一相系反応のため、表面側のLi組成を $1-x$ 、アルミ集電体側のLi組成を $1-y$ とすると、 $x > y$ となる。層状系では、充電曲線が徐々に変化する (図1(a)参照)。SOC調整後に電流を切断すると、Li組成分布に起因して電極内部には電位勾配が存在する。この電位勾配によりLiイオンが拡散し、電位勾配が平坦になる。このため電極表面と内部におけるLi組成の差異はなくなると考えられる。一方、LFPOのオリビン系は二相系反応のため、充電中の正極内での非一様な電位勾配により表面側の $\text{FePO}_4$ の量が内部に比べて多くなる。オリビン系では、図1(b)に示すように充電曲線は一定であるため、SOC調整後に電流を切断しても電極内部の電位勾配がない。このため、Liイオンは移動せず、表面側の $\text{FePO}_4$ 量は内部に比べて多い状態で維持される。この結果、表面側のFe価数は内部に比べて高くなると考えられる。放電は、この現象の逆で、負極から正極にLiイオンが移動する。放電中の非一様な電位勾配により表面の $\text{LiFePO}_4$ の量が内部に比べて多くなる。充電と同様にSOC調整後に電流を遮断してもLiイオンの移動がないので、この状態が維持され、表面側のFe価数は内部に比べて低くなる。

以上、LNMCO、LFPOにおける表面と内部の遷移金属元素の価数差異は、一相系と二相系の反応差異に起因する電極内部での電位勾配によるものと考えられる。

### 4. まとめ

モデル電池セルを用いて、各SOCにおける遷移金属元素の価数が評価できることがわかった。更に、オリビン系正極材では、放電および充電で表面と内部で価数差異が存在する。これは、二相系反応に起因する電極内部での平坦な電位によるモデルで説明できる。以上の結果から、当初の目標1)を達成した。一方、充電および放電で、表面と内部で価数差異が存在するため、目標2)の高温貯蔵やサイクルの劣化による表面と内部の価数差異の評価が困難となることが判明した。LIBの実用化には、この劣化機構の解明と対策が必要となるが、本手法を適用するには、より詳細な基礎データの取得を必要とすることがわかった。

オリビン系正極は、熱的安定性に優れた材料系であるが、層状系に比べて導電率が数桁低い。これは、車載用に要望される高速充放電の障害となると予想される。この解決には、1) 高抵抗化要因の解明、2) 粒子内でのLiイオンの挿入脱離挙動の解明、3) 充放電におけるLi緩和現象の解明、4) 正極粒子の粒径最適化、添加元素の最適化などが必要となる。3) については、1秒以下で測定できるDXAFSが有効であり、今後の検討課題である。

### 参考文献

- [1] 山田淳夫他、日本結晶学会誌、**51** (2009) 175.  
 [2] 野中敬正、放射光、**21** (2008) 313.

### 成果発表状況

(本課題で実施した実験結果に関わる発表)

- (1) 小西宏明他、"Ni-Mn-Co 三元系正極材料の熱安定性の検討"、第50回電池討論会(2009)。  
 (2) 平野辰巳他、"XAFSによるLi正極材料の熱安定性の検討"、第27回PFシンポジウム(2009)。

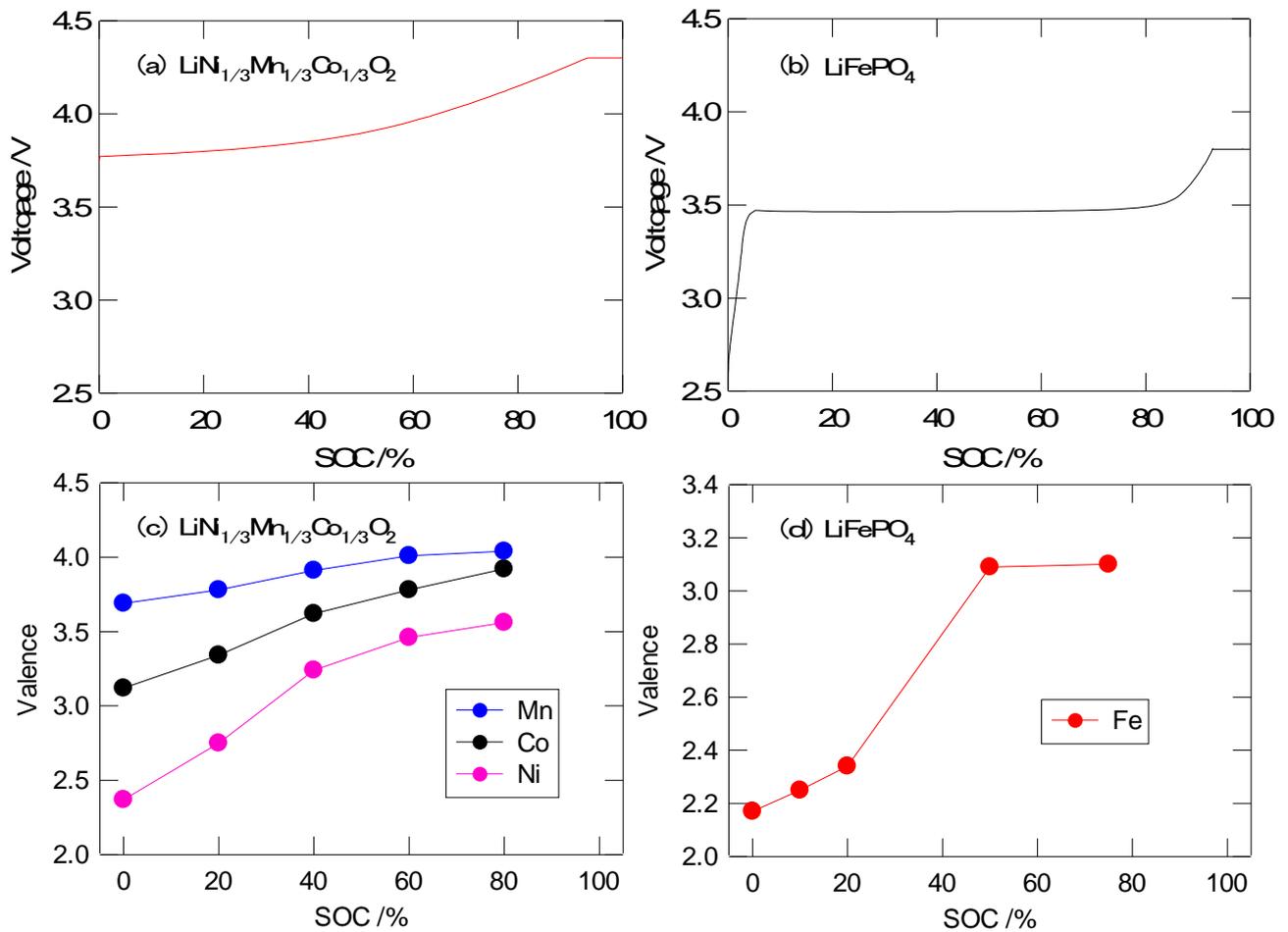


図1 モデル電池セルによる初期化時の充電カーブ((a)、(b))と遷移金属元素の価数のSOC(充電深度)依存性((c)、(d))。

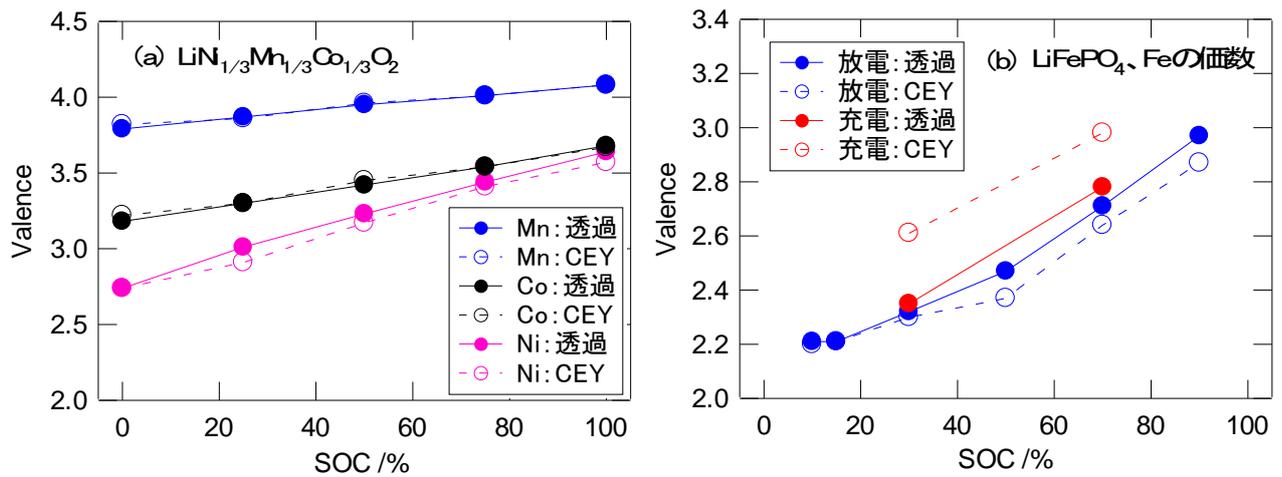


図2 アルミネートした正極シートにおける遷移金属元素の価数のSOC依存性。(a):  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、充電でSOCを調整。(b):  $\text{LiFePO}_4$ 、充電および放電でSOCを調整。塗りつぶし(●)は透過型電極内部の価数。白抜き(○)はCEY法でセレータ側電極表面の価数。

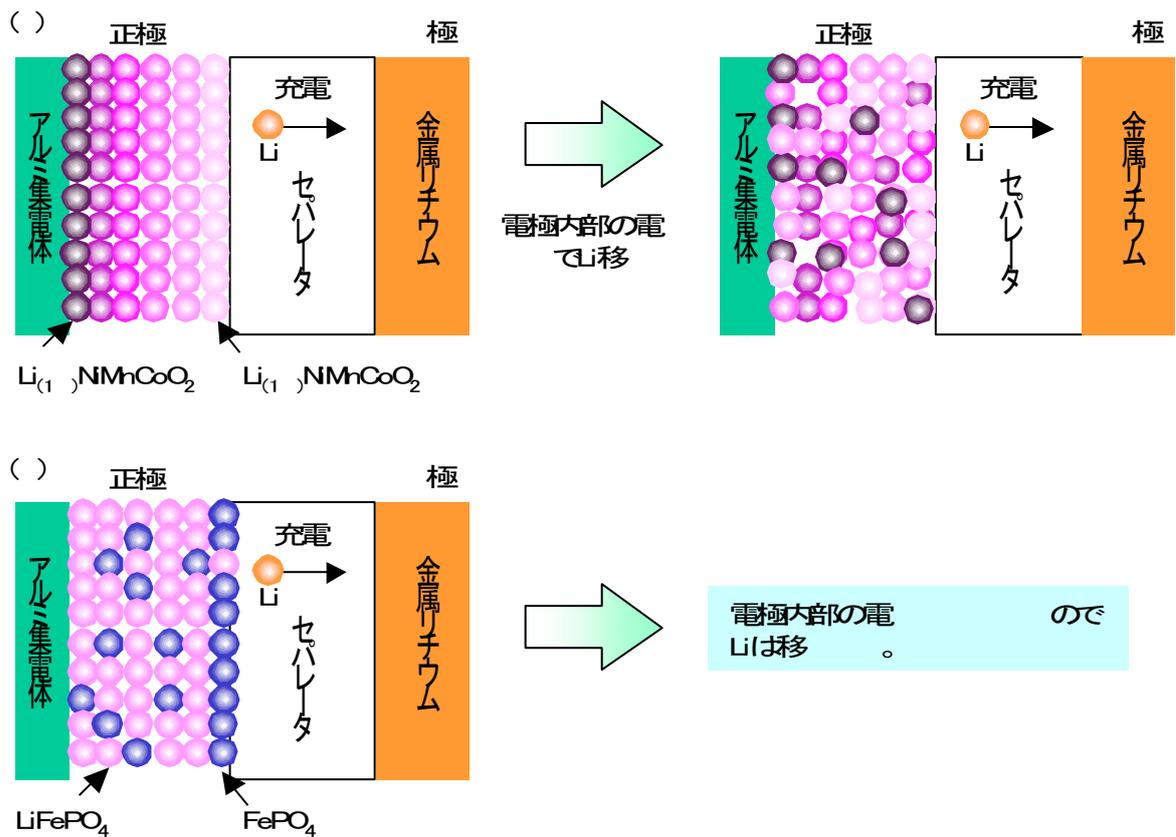


図 充電による正極内でのLi のモデル。( ):  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。( ):  $\text{LiFePO}_4$ 。