科学研究費助成事業

研究成果報告書

平成 2 9 年 6 月 9 日現在

機関番号: 56203 研究種目: 基盤研究(B)(一般) 研究期間: 2014~2016 課題番号: 26289376 研究課題名(和文)リチウムイオン二次電池電極材料の緩和解析

研究課題名(英文)Relaxation Analysis of Electrode Materials for Secondary Lithium Ion Battery

研究代表者

八尾 健 (YAO, Takeshi)

香川高等専門学校・その他部局等・校長

研究者番号:50115953

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文):リチウムイオン二次電池電極材料からグラファイト、LiNiO2、LiNiO.5Mn1.504および メカノケミカル処理を施したLiMn204を取り上げ、電気化学的にリチウムを挿入あるいは脱離した後の経時変化 をX線リートベルト解析により調べた。速度論的に有利な充放電時の構造から熱力学的平衡状態へと至る構造緩 和を明らかにし、サイクル特性などの電池性能について議論した。 また -Fe203については、これまでのX線回折に加え、XAFS、磁化率測定、およびNMRにより緩和挙動を包括的に 調べ、充放電および緩和挙動の詳細を明らかにした。緩和解析が、充放電機構や電極性能の評価に、極めて有効 であった。

研究成果の概要(英文): Crystal Structural changes after the termination of lithium insertion and/or extraction have been investigated on graphite, LiNi02, LiNi0.5Mn1.504¬ and mechanochemically activated LiMn204 of anode or cathode materials of lithium ion batteries by means of X-ray diffraction coupled with the Rietveld analysis. We clarified the structural relaxation process from the kinetically favorable structure at the charge-discharge state toward the equilibrium one to discuss battery performance as cyclability.

We also performed the relaxation analyses comprehensively on -Fe203 by using XAFS, SQUID and NMR in addition to precedent XRD to make clear the lithium insertion, extraction and relaxation behaviors accompanied by the site migration of Fe ions. It has been shown that the relaxation analysis is a powerful technique to evaluate the charge-discharge mechanism or battery performance.

研究分野: 材料電気化学

キーワード: 緩和解析 リチウムイオン二次電池 電極材料 結晶構造 X線回折 リートベルト解析 拡散 平衡状 熊

1. 研究開始当初の背景

ハイブリッド自動車や電気自動車用電源あ るいは再生可能エネルギーの電力平準化用電 源への応用のために、優れた蓄電システムの 需要が高まっている。高い電力密度とエネル ギー密度を兼ね備えたリチウムイオン二次電 池は優れたな蓄電デバイスであり、さらなる 性能向上に向けて研究開発が精力的に進めら れている。電極材料の構造や物性の評価は平 衡状態での解析のみならず、充放電中の動的 状態や、さらにはその過渡的状態の解析も重 要な情報を与える。リチウムイオン二次電池 負極材料 γ-Fe₂O₃ に電気化学的にリチウムを 挿入すると、挿入停止後も長時間に渡って緩 やかな電位上昇を示す。これは研究者の間で は知られていたが、詳細な機構は明らかにさ れていなかった。我々はこの電位変化を結晶 構造変化に結びつけ、γ-Fe₂O₃にリチウム挿入 後の様々な経過時間で X 線構造解析を行い、 結晶構造の変化を調べた。その結果 y-Fe₂O₃に リチウムを挿入すると、スピネル型構造中で 鉄の占有率は8aサイトで減少し16cサイトで 増加するが、リチウムの挿入を停止すると、 鉄の16cサイト占有率は減少して8aサイト占 有率が増加することがわかった。すなわち、 リチウムは挿入時には鉄を 16c サイトに追い 出して優先的に 8a サイトを占め、リチウムの 挿入を停止するとより安定な状態に向かって、 リチウムは徐々に 16c サイトに移動して鉄は 8a サイトに戻ることが明らかになった。(S. Park, M. Oda, T. Yao, "Relaxation Structure Analysis of Li Inserted y-Fe₂O₃", Solid State Ionics, 203, 29-32 (2011).)

このようにして、充放電停止後に電極材料 の状態解析を行うことにより、リチウムの挙 動を解析することが可能であることが初めて 示された。我々はこの解析を「緩和解析」と名 付け、電極材料の動的な状態の研究に重要な 知見を与える画期的な手法と位置づけ、挑戦 的萌芽研究(平成24年度~25年度)「電極材料 の緩和解析」(研究代表者 八尾 健)において、 γ-Fe₂O₃や LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiCoO₂等の酸 化物系リチウムイオン二次電池電極材料に対 して緩和解析を行った。

研究の目的

先行的に行った挑戦的萌芽研究では、いく つかの酸化物系リチウムイオン二次電池電極 材料に対して緩和解析を適用し、この手法が 電極材料の動的状態と平衡状態の両方の情報 を得る強力な方法であることを明らかにして きた。そこで本研究ではこれを継続発展させ、 (1)さらに様々なリチウムイオン二次電池電極 材料に対して緩和解析を適用し、リチウムの 挿入脱離過程とその充放電特性との関係を明 らかにすること、および、(2)X線構造解析ば かりでなく相補的な他の様々な手法も用いて、 X線回折のみでは十分得られなかった緩和挙 動の詳細を明らかにすることを目的とした。 以下にそれぞれの項での目的を記載する。 (1)本研究では、負極材料として広く用いられている層状構造を示すグラファイト、電気自動車やプラグインハイブリッド車用の電源として有望な高容量4V級のLiNiO₂およびLi(Ni,Co,Al)O₂カソード材料、5V級カソード材料のLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、サイクル特性向上のためメカノケミカル処理を施したLiMn₂O₄カソード材料といった、応用的観点からも極めて重要ないくつかの電極材料をとりあげ、緩和解析による詳細な充放電機構の解明しサイクル特性などの電池性能について議論することにした。またグラファイトについては、実験結果と第一原理計算を用いたシミュレーションを比較して、グラファイトのステージ構造の変化についても議論を行う。

(2) 緩和過程において他のイオンのサイト 遷移を伴う大きな構造変化を示した γ-Fe₂O₃ に着目し、その挙動を XAFS 測定、磁化率測 定ならびに NMR 測定を用いて詳細に調べる ことにした。

研究の方法

リチウムイオン二次電池用正極および負極 材料の γ-Fe₂O₃、グラファイト、LiNiO₂、 Li(Ni,Co,Al)O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄あるいは LiMn₂O₄は、市販の試料を購入、あるいは固相 反応法やメカノケミカルな手法で合成した。 これらの活物質を導電剤・結着剤とともに集 電体上に成形して試験極とし、対極(および参 照極)には金属リチウムを用いて、ガラス製ビ ーカーセルあるいは金属セルを作成した。そ れぞれの電極活物質に電気化学的にリチウム を挿入あるいは脱離し、電流停止後直ちに電 池を解体して試験極をアルゴンガスで置換し たグローブボックス内で取り出し、緩和解析 に供した。以下、(1) 各種リチウムイオン二次 電池電極材料のX線回折による緩和実験およ び、(2)X線回折以外の様々な手法を用いた緩 和解析の実験方法についてそれぞれ記述する。 (1) 各種リチウムイオン二次電池電極材料の 緩和解析

取り出した試料はアルゴンガス雰囲気下で 気密試料台にセットし、X線回折実験を所定 の時間おきに測定した。得られた回折パター ンは RIEVEC コードを用いて Rietveld 解析を 行い、構造パラメータを得た。

① グラファイト負極については、Li 挿入後あ るいは脱離後のステージ構造の変化と層間距 離に着目して解析を行い、リチウムの配列に ついて議論した。また、ステージ構造の安定 性については、Advance/PHASEパッケージを 用いてDFT計算を行うことにより実験結果と あわせて考察した。

 LiNiO₂系正極材料では、200 mAhg⁻¹を越える領域でH2相とH3相の2相共存下での緩和 過程を測定し、電極構造安定性について知見を得た。

③ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ は高電位領域で緩和解析を 行い、Li-rich 相と Li-lean 相の変化について論 じた。 ④ メカノケミカル処理を施した LiMn₂O₄は、 サイクル特性向上のメカニズム解明を主眼に 置いて緩和解析を行った。

(2) 様々な測定法を用いたリチウム挿入 γ-Fe₂O₃の緩和解析

γ-Fe₂O₃ にリチウムを電気化学的に挿入し、 挿入直後の試料と十分時間の経過した試料に 対して XAFS 測定、磁化率測定、および NMR 測定を行い、様々な観点から γ-Fe₂O₃の構造緩 和挙動を明らかにした。XAFS 測定では Al 集 電体ごと吸収スペクトルを測定し、磁化率、 NMR 測定ではリチウム挿入後 γ-Fe₂O₃ 合剤を

Ni メッシュ集電体から取り出して測定した。 ① XAFS測定はあいちシンクロトロンBL5S1 ラインを使用し 6800~8200 eV の領域で吸収 データを収集した。解析は Athena コードおよ び Artemins コードを用いて行った。

 2 磁化率測定は東京工業大学フロンティア 材料研究所の共同利用により、SQUID (Quantum Design, MPMS)を用いて行った。10³ Oeの外部磁場を印加し300Kで磁化率の経時 変化を観測した。

③ NMR 測定は、東レリサーチセンター所有の Bruker Biospin 製 AVANCE400 を用いて、
 ⁷Li-NMR(155.6500000 MHz)シグナルをシング

ルパルスおよびハーンエコー法で、それぞれ スピンおよび static 状態で観測した。

4. 研究成果

(1) 各種リチウムイオン二次電池電極材料の 緩和解析

 ステージ構造を示すグラファイト負極の 緩和解析

グラファイトにリチウムを電気化学的に挿 入すると、ステージ1とステージ2の2相の 回折ピークが現れ、モル分率は緩和過程にお いては図1のように、ステージ1が減少して ステージ2が増加した。またステージ2の2 種類の層間距離 Dwおよび Dn は図 2 のような 緩和挙動を示した。ステージ2の2種類の層 間が、リチウムの濃度の高い広い層間 Dwとリ チウム濃度の低い狭い層間 Dn からなると考 えると、リチウム挿入時は多くの欠陥を含み ながらリチウムは均一にグラファイト層間を 占めてステージ1を過剰に形成し、挿入停止 後は最安定状態に向かってリチウム占有率の 高い層間と低い層間からなるステージ2 に変 化することがわかった。また欠陥をもつステ ージ1よりもステージ2を形成した方が安定 であることは、DFT による第一原理計算から も確認した。さらにリチウム挿入速度の違い について調べると、低い電流密度で挿入した 場合は、挿入直後の構造がより熱力学的安定 状態に近く、緩和時の構造変化も小さいこと が明らかになった。

ー方リチウムを挿入したグラファイトから リチウムを電気化学的に引き抜くと、挿入方 向での結果と同様に、脱離時にはステージ1 が過剰に生成し、緩和過程でステージ1の一 部がステージ2に変化した。このことからい



図 1 リチウム挿入後のグラファイトのステージ1のモル分率の緩和時間における変化。



図 2 リチウム挿入後のグラファイトのステージ2における2種類の層間距離の変化。

ずれの方向でも、リチウムの挿入・脱離は速 度論的に有利なランダムにリチウムが配置し たステージ1で優先的に行われ、挿入・脱離 を停止すると熱力学的に安定なステージ構造 の分率に向かって変化することが明らかにな った。

グラファイトは現在主要なリチウム二次電 池負極材料であり、充放電メカニズムについ ては詳細に調べられているが、緩和挙動につ いてはあまり知られていない。本研究で得ら れた知見は、基礎的なインターカレーション の観点からも実用材料の観点からも大きな意 義を持つ。

② 高容量 LiNiO₂ 系正極材料の緩和挙動と
 H2-H3 相転移

LiNiO₂は 200 mAhg⁻¹を越える充放電容量を 持つものの、深い放電を行うと H2 相から c 軸 長が大きく異なる H3 相に変化し、構造安定 性の面から好ましくない。一方 Ni の一部を Co と Al で置換した Li(Ni,Co,Al)O₂系では高温安 定性や電気化学的特性が向上することが報告 されている。そこで Li_xNiO₂ および Li_x (Ni,Co,Al)O₂の組成式で $x \le 0.12$ の領域までリ チウムを引き抜き、その緩和挙動について Co および Al による置換の効果を比較した。

いずれの系でも a 軸長はほとんど変化せず、 c軸長に大きな差異が見られた。図3にLiNiO₂ の c 軸長の緩和による変化を示す。H2 相の c 軸長は緩和時間が経過してもほとんど変化せ ず、またリチウム濃度によらずほぼ一定値を 示した。これに対し、H3相では緩和時間とと もに c 軸長は低下した。リチウム量 x が少な いほど c 軸が短いことを考慮すると、充電時 には速度論的に有利なH3相を過剰に形成し、 脱離を停止すると周囲の H3 相からリチウム を集めて H2 相に転移することがわかった。 一方 Li(Ni,Co,Al)O2 では H2 相の c 軸長も平均 リチウム量 x によって変化するが、緩和によ る *c* 軸長の変化は H2、H3 相とも LiNiO₂に比 べて小さい (図 4)。多相解析から H3 相から H2 相への転移が生じていることは明らかで あるが、c 軸長のデータから x の値によって H2 相の組成も変化していると考えられ、 Li(Ni,Co,Al)O2 では H3 相が H2 相に転移する のに必要なリチウム量が少なく、残存 H3 相 の緩和時のリチウム濃度変化も少ないと言え る。このような Li(Ni,Co,Al)O2の性質が良好な 電池特性をもたらすと考えられた。



図 3 充電後の LiNiO₂における H2 および H3 相の 緩和に伴う c 軸長の変化。

③ 5V 級 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄系正極材料の緩和解 析

スピネル型構造を示すLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O4系は高い 放電電位を示すことから注目されている。 Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O4の組成式で $x = 0.1 \sim 0.2$ までリ チウムを引き抜き、充電停止後の構造緩和を 観測した。図5にLi-rich 相とLi-lean 相の2相 共存で解析したモル分率の変化を示す。Lilean 相の割合は緩和時間に伴い緩やかに低下 することから、充電中のリチウム脱離時には 平衡状態に比べてLi-lean 相が過剰に生成する ことがわかった。Li-rich 相とLi-lean 相では格 子定数には大きな差異は認められなかったが、 Li-lean 相の方がLiO4四面体のサイズが大き くLi サイトに空孔が多いことから、速度論的 にはリチウムの脱離に有利であるため、充電 時にはLi-lean 相が多く生成するものと考えら



図 4 充電後の Li(Ni,Co,Al)O₂ における H2 および H3 相の緩和に伴う *c* 軸長の変化。

れた。また、電流密度が大きいほど Li-lean 相 のモル分率の変化が大きく、高速充電時には Li の拡散を促進するために、より多くの Lilean 相を形成したと考えられる。



図 5 充電後の LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の Li-lean 相のモル 分率の変化。

④ メカノケミカル処理を施した LiMn₂O₄の
 緩和解析

LiMn₂O₄正極材料は安価で安全性が高く、 良好な放電電位かつ容量を示すものの、とく に高温でサイクル劣化が顕著であるという短 所をもつ。我々はメカノケミカルな処理を施 すことにより LiMn₂O₄のサイクル特性が向 上することを見いだし、合成条件の最適化に より極めてサイクル安定性の優れたLiMn₂O₄ を開発してきた。本研究ではこの物質につい てX線緩和解析を適用し、サイクル特性向上 のメカニズムに関する知見を得ることにした。 2 相共存を仮定して解析を行ったところ、 リチウム脱離後はメカノケミカル処理を行っ たLiMn₂O₄でも通常の試料と同様に、緩和時 間とともに Li-rich 相のモル分率が増加し、充 電時にリチウムの拡散に有利な Li-lean 相が 過剰に生成することがわかった。しかし緩和 に伴うモル分率の変化は通常の試料に比べて 少なく、メカノケミカル処理を行った

LiMn₂O₄ではリチウム脱離が平衡状態に近い 構造で行われると考えられた。またリチウム 挿入方向でも同様の緩和過程が観測され、さ らにメカノケミカル処理を行った LiMn₂O₄ では大きな格子定数を維持するという結果が 得られた。メカノケミカル処理を施した試料 では、平衡状態に近い構造での充放電と大き な格子定数のため、スムーズに充放電を行う ことができ、サイクル特性が向上するものと 考えられる。

(2) 様々な測定法を用いたリチウム挿入 γ-Fe₂O₃の緩和解析

① XAFS測定による鉄イオンの緩和挙動の観 測

γ-Fe₂O₃に Li_{1.5}Fe₂O₃ まで電気化学的にリチ ウムを挿入し、挿入直後の試料と十分緩和し た試料に対して XAFS 解析を行った。図6に XANES 領域のスペクトルを示す。Fe₂O₃と比 較すると、Li₁,Fe₂O₃は鉄の平均価数が低下す るため、ピークが低エネルギー側にシフトす る。メインピーク B は Fe1s→4po 遷移に相当 すると考えられる。Li1.5Fe2O3では緩和中に平 均価数が変化しないので、緩和した試料で見 られた吸収端の高エネルギー側へのシフトと メインピークの強度低下は、局在性が強くイ オン半径の小さい四面体サイトへの鉄イオン の移動として説明できる。またスペクトル中 のC位置に特徴的なピークが出現しないこと から、四面体サイトへ移動した鉄は Fe2+では なく Fe³⁺と推測できる。プリエッジ領域 A を 拡大して図7に示す。7112eVのピークは、四 面体サイトの Fe³⁺の 1s→3d 遷移に由来するピ ークと考えられる。緩和時間の経過により 7109.5 eV 以下の強度が低下する一方で 7112 eV の強度が増加することからも、緩和過程で 四面体サイト中に増加したのは Fe²⁺ではなく Fe³⁺と考えられた。



図 6 緩和過程前後の γ-Li_{1.5}Fe₂O₃ の XANES スペ クトル。

② 緩和過程における磁化率の変化

緩和過程においてスピネル型構造中で鉄が サイト移動することから、SQUIDを用いて磁 化率の変化を調べた。図8にγ-Fe₂O₃にリチウ ムを電気化学的に挿入した後の磁化率の緩和 時間変化を示す。リチウムを挿入しない試料



図 7 緩和過程前後の γ-Li_{1.5}Fe₂O₃の XAFS プリエ ッジ領域。

ではこのような磁化率の時間変化を示さない ことから、確かに鉄の結晶サイト間の移動を 伴う緩和現象であることがわかる。

X線回折で求めた8aサイトおよび16cサイ トの占有率を適当なパラメータを用いて線形 結合でフィットさせると図8の□のプロット のようになる。詳細な議論をするにはスピン の計算をする必要があるが、緩和過程は鉄の サイト占有率の変化とおおよそ類似した傾向 を示すことがわかった。

③ NMR を用いた緩和解析

Li 挿入直後の γ -Li_{1.5}Fe₂O₃ と十分緩和した γ -Li_{1.5}Fe₂O₃ について、いくつかの NMR 手法を 駆使してリチウム周囲の環境の変化を観測し た。両者の NMR シグナルは極めて類似した ものであったが、それでもハーンエコー static の NMR データでは、1400 ppm のシグナルに 対して 800 ppm のピークが緩和時間とともに



図 8 γ-Fe₂O₃ のリチウム挿入後の磁化率の経時変 化。

相対的な増大し、緩和過程でスピネル型構造 中でのリチウムイオン周囲の環境が変わって いることがわかった。鉄が16cから8aサイト に戻るにつれてリチウムが8aから16cサイト へ移動する構造モデルと比較すると、リチウ ムの八面体配位の増加が800 ppmのピークの 増大をもたらすと考えられた。

以上のように緩和解析は、通常の Ex-situ 実

験とも Operando 測定に代表される In-situ 実 験とも異なり、平衡状態からの変化やその速 度論的な知見を得る強力な手法である。本研 究によって正極および負極材料の充放電特性 に関する挙動を明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) K. Yamada, <u>S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao,</u> "Relaxation Analysis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 5V Cathode Material by Means of the Rietveld Refinement", *Electrochemistry*, **84**, 808-811, (2016).

② A. Tamura, <u>S. Takai, T. Yabutsuka, T.Yao</u>, "Relaxation Analysis of Li_xNiO_2 and $Li_x(NCA)O_2$ in the Deeply Lithium Extracted Region (x \leq 0.12)", *J. Electrochem. Soc.*, in press.

〔学会発表〕(計8件)

① T. Kitamura, S. Park, <u>S. Takai, T. Yao</u>, "Relaxation Stage Analysis of Inserted Graphite by Meansb of One-dimensional Rietveld Method", the 225th Electrochemical Society Meeting, 2014.05.13, Orland, FL, USA.

(2) T. Kitamura, <u>S. Takai, T. Yao</u>, "Relaxation Rietveld Stage Analysis of Li Inserted Graphite", the 226th Electrochemical Society Meeting, 2014.10.07, Cancun, Mexico.

(3) <u>S. Takai</u>, H. Kawaji, A. Tamura, <u>T. Yabutsuka</u>, <u>T. Yao</u>, "Relaxation Behavior of Magnetization for Electrochemically Lithium Inserted Gamma-Fe₂O₃", the 228th Electrochemical Society Meeting, 2015.10.13, Phoenix, AZ, USA.

(4) Akihiro Tamura, <u>S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao</u>, "Relaxation Structure Analysis of Li_xNiO_2 (x=0.09) after Li-Extraction", the 228th Electrochemical Society Meeting, 2015.10.13, Phoenix, AZ, USA.

 K. Yamada, <u>S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao</u>, "Rietveld Relaxation Analysis on Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (x=0.1, 0.2) 5V Cathode Material", 2016.05.31, the 229th Electrochemical Society Meeting, 2016.05.31, San Diego, CA, USA.

(6) <u>S. Takai</u>, A. Tamura, S. Kaji, <u>T. Yabutsuka, T. Yao</u>, "Difference of Relaxation Behavior Between LiNiO₂ and Li(Ni, Co, Al)O₂ after Lithium Extraction", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016), 2016.10.05, Honolulu, HI, USA.

M. Yamamoto, H. Okano, K. Yamada, S. Takai,
 T. Yabutsuka, T. Yao, "Relaxation Analysis of

Electrochemically Lithium Inserted γ -Fe₂O₃ By Using a Solid-State Li NMR", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016), 2016.10.05, Honolulu, HI, USA.

(8) <u>T. Endo, H. Okano, T. Kitamura, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao,</u> "Lattice Energy Calculation for Li Inserted Graphite at Relaxation Process", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016), 2016.10.05, Honolulu, HI, USA.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)○取得状況(計0件)

〔その他〕 ホームページ等 http://www.kagawa-nct.ac.jp/ http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/

研究組織
 研究代表者
 八尾 健(YA0 Takeshi)
 香川高等専門学校・校長
 京都大学名誉教授
 研究者番号:50115953

(2)研究分担者
 岡野 寛 (OKANO Hiroshi)
 香川高等専門学校・教授
 研究者番号: 60342565

相馬 岳 (SOUMA Takeshi) 香川高等専門学校・准教授 研究者番号: 60508266

遠藤 友樹 (END0 Tomoki) 香川高等専門学校・准教授 研究者番号: 60448024

山本 雅史(YAMAMOTO Masashi) 香川高等専門学校・助教 研究者番号: 60448024

高井 茂臣 (TAKI Shigeomi)
 京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
 准教授
 研究者番号: 10260655

 薮塚 武史 (YABUTSUKA Takeshi)
 京都大学・大学院エネルギー科学研究科・
 助教
 研究者番号: 20574015