

リチウムイオン電池正極材料の非平衡な相変化挙動を 世界で初めて観察

京都大学大学院 人間・環境学研究科
折笠 有基

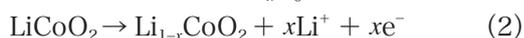
Abstract

結晶構造・電子構造変化をリアルタイムで観測可能な「時間分解 X 線吸収分光法」「時間分解 X 線回折法」をリチウムイオン電池動作環境で適用させ、高速充放電時における電極材料の相変化挙動解明を試みた。SPring-8の高輝度放射光は、充放電反応中の構造情報を連続的に取得することを可能にした。高速充放電可能な正極材料である LiFePO_4 は、充放電反応中には熱力学的に安定な二つの相の間で反応することが知られている。高速充放電中の結晶構造を「時間分解 X 線回折法」により解析した結果、安定な二相に加え、中間の格子定数を有する中間相 Li_xFePO_4 相が生成していることを初めて発見した。 Li_xFePO_4 相の出現量は反応速度に比例し、定常状態では消滅することから、準安定な相であることが判明した。準安定な Li_xFePO_4 相は、高速反応時に生成し、二相の歪みを緩和することで、 LiFePO_4 の高速充放電特性を発現していると考えられる。

1. はじめに

エネルギーを蓄えるデバイスとして蓄電池やキャパシタが挙げられるが、中でも高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池が高い注目を集めている。リチウムイオン電池は1991年に実用化されて以来、エネルギー密度やエネルギー変換効率の高さから、高性能蓄電池としてモバイル機器の電源などに広く用いられ、社会の発展に貢献してきた。近年、環境・エネルギー問題の観点から、電気自動車用電源、電力消費の負荷平準化などの更なる需要が生まれ、性能向上を目指し熾烈な研究開発が行われている。社会からの需要は極めて高いものの、リチウムイオン電池の反応機構は未だにブラックボックスな点を残しており、その解明による発展の余地が大きく残っているといえる^[1]。

リチウムイオン電池は充電時に正極から Li^+ が脱離し、電解質中を拡散し、負極に挿入されることで酸化還元反応のエネルギーが蓄えられる。放電時には逆の反応が起こり、電子の流れから電気を取り出すことが出来る。正極に LiCoO_2 、負極に黒鉛を用いるときの充電反応は次式で表される。



リチウムイオン電池の充放電反応では、複数の時間スケール、空間スケールにまたがってそれぞれの反応が平行して進行している。この反応に伴う階層構造を Fig.1 に示す。まず、充放電に伴い電極/電解質界面における Li^+ の相間イオン移動の反応が起こる。相間イオン移動過程は非常に短い時間に小さい空間領域で起こるため、 Li^+ 移動反応のメカニズムは未解明な部分が多く、その解明により二次電池の性能向上が期待できると考えられる。

界面を通過した Li^+ は電極活物質内を拡散する。

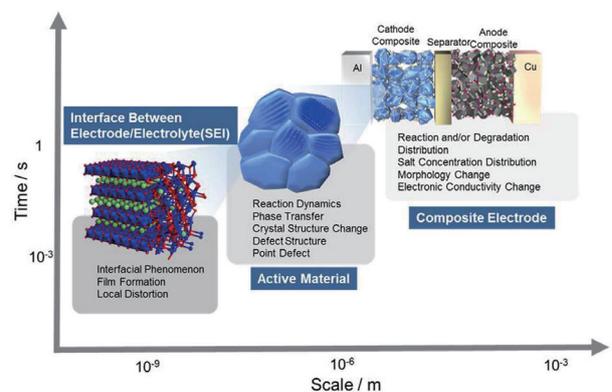


Fig.1 リチウムイオン二次電池の反応における時間・空間スケール模式図

結晶内の Li 量変化は電極材料の構造変化を引き起こす。インターカレーション電極では、 LiCoO_2 のように相転移せずに材料の格子定数が連続的に変化する固溶反応系電極と、 LiFePO_4 のように Li-rich な相と Li-poor な相に相分離する二相反応系電極に大別される。実際の電池作動下においてはこのような変化が連続して起こるため非平衡状態の活物質の構造変化を把握する事は重要であるが、これまでの反応解析は平衡状態をベースにしたものがほとんどであり、十分な知見は得られていない。

活物質の粒は実際には導電剤、結着剤と混合して合材電極として用いられることから、更に大きな合材電極のスケールで考えることも必要である。例えば電極の面方向や深さ方向に反応が起こりやすい場所の分布が生じる可能性が考えられる。同じ粒ばかりが反応に使われてしまうと、劣化が進行し、電池の寿命が縮まってしまう。

リチウムイオン電池の性能向上のためには、このようなマルチスケールの現象を統合的に理解することが重要である。SPring-8 で使用可能な高輝度放射光は、上記の異なるスケールに対応した現象解明に有効なツールである。本研究では、上記で述べた階層構造のうち、活物質相変化の非平衡挙動解明に注目した。

相変化挙動を解析するための活物質として、 LiFePO_4 を選択した。 LiFePO_4 は比較的安価な Fe を主成分としている点から、低コストであること、 PO_4 骨格による結晶構造の安定性が高く、サイクル特性、安全性に優れている利点を有している^[2]。本材料は報告された当初、低い電子伝導性のため、出力特性が不十分である問題があったが、微粒子化^[3]、炭素被覆^[4] のプロセスにより、既存の LiCoO_2 系を上回る出力特性が実現可能となっている。 LiFePO_4 は充放電反応において、Li-rich 相 (LFP 相) と Li-poor 相 (FP 相) に相分離し、二相の割合のみが変化する事で全体の Li 量に変化することが報告されている^[5]。二相共存反応における LFP 相/FP 相の相転移機構は、様々なモデルが考案されている。 LiFePO_4 を正極材料として最初に報告した Padhi らは、 LiFePO_4 結晶子の表面で核生成が起こり、Li の挿入脱離が等方的に進行しながら相境界が粒内部に進行する、shrinking core モデルを提案した^[2]。しかし、 Li^+ 拡散が一次元方向に異方的に進行することが報告されると^[6]、反応が等方的に進行する shrinking core モデルは疑わしくなった。また球

の表面で核生成が起こる場合、二相の境界面積が大きくなり、歪みエネルギーが大きくなってしまふことから shrinking core モデルは考え難い。そこで shrinking core モデルに変わる、異方性のある反応機構モデルが提案された。Chen らは Li を脱離させた鱗片状の LiFePO_4 を *b* 軸方向から TEM 観察し、二相の相境界から *b* 軸方向に Li が拡散しながら相境界が *a* 軸方向に移動するという異方的な新たなモデルを提案した^[7]。Delmas らはこのモデルを拡張し、核生成速度よりも核成長速度の方が圧倒的に速いと考え、一度核が生成すると相境界が速やかに移動して結晶全体が相転移するという“Domino-cascade”モデルを提案した^[8]。このモデルは有望な反応機構モデルとして高い支持を集めているが、引き続き新たなモデルが提案され続けている^[9-11]。

このように LiFePO_4 の相転移挙動は明確でなく、今もなお新たなモデルが考案され続けているのが現状である。相転移挙動が解明されていない理由は、今まで挙げられたモデルのほとんどが平衡状態の測定から、もしくは計算から、非平衡状態を推測しているためである。実際の充放電反応でどのように相が変化するかを知ることは新規材料の設計指針を得るためにも重要であり、問題の解決が待たれている。本研究では放射光を用いた高速時分割測定の適用により二相共存系正極 LiFePO_4 における未知の相転移挙動を直接観測することで、高速充放電特性を有する正極材料の特徴を明らかにした^[12-14]。本研究では今まで計算や定常状態の測定からの推測でしか議論されてこなかった非平衡状態の相挙動について解明し、二相共存系電極の一般的な特性解明に繋がる見識を得られる点で重要である。

2. 実験方法

水熱法により 1000 nm の粒径を有する LiFePO_4 を作製した。活物質、導電材、結着剤を重量比 75:15:10 で混合したものを集電体の Al 箔上に塗布して電極を作製し、負極、参照極に Li 金属、電解液に 1 mol LiPF_6 (ethylene carbonate:ethyl methyl carbonate = 3:7 vol) を用い、放射光測定可能な三極式のラミネートセルを作製した。放射光時間分解測定として、X 線吸収分光測定 (XAS)、X 線回折測定 (XRD) を行った。それぞれの測定におけるセットアップ模式図を Fig.2 に示す。時分割 XAS は BL01B1、BL28XU にて行った。測定は透過法にて Fe K-edge を測定した。ラミネートセルと測定

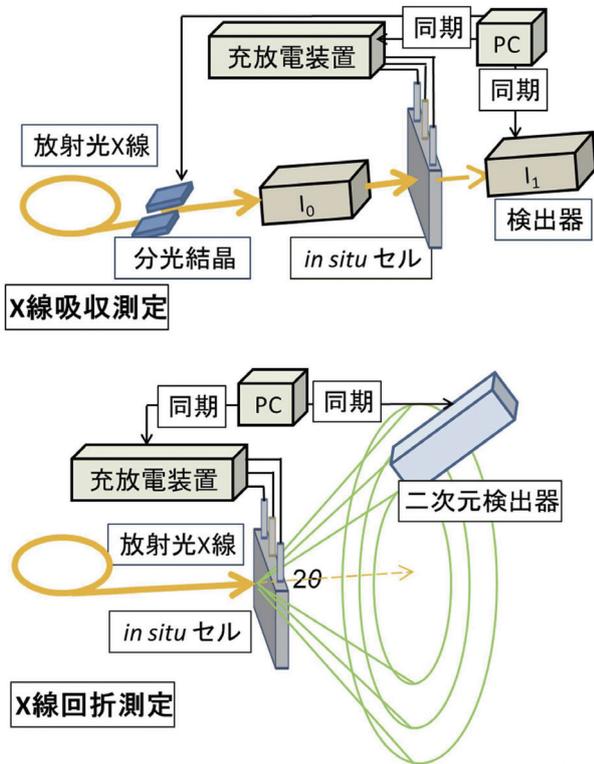


Fig.2 時間分解 X 線吸収分光法および X 線回折測定のセットアップ模式図

系を同期させ、充放電反応とスペクトル取得を同時に行った。充放電レートは6分での充放電に対応する 10 C レート（全容量を1時間で充電もしくは放電する電流量を 1 C レートと言い、その何倍かを n C レートで表記）に設定した。1 スペクトルあたりの計測時間は7秒であり、15秒に1スペクトルの XAS 測定を連続的に行った。時分割 XRD は BL28XU、BL46XU で行った。回折計の中心にセルをセットし、二次元検出器 PILATUS にて回折線を測定した。波長 0.9995 Å、露光時間0.5秒で、XRD 測定を行った。露光時間以外はシャッターで X 線を遮断することでセルダメージの影響を排除した。LiFePO₄ は二相領域の外側に単相反応の領域が存在する^[5]。この影響を取り除くため、本実験においては、あらかじめ放電状態から 3.35 V まで充電反応を進行させた上で、

測定を開始した。充放電反応の上限電位は 4.3 V、下限電位は 2.0 V とし、5 サイクルの充放電サイクル中に XAS、XRD 測定を行った。

3. 結果と考察

Fe K-edge の XAS スペクトルは Fe の平均価数を反映する。LiFePO₄系に時分割 XAS を適用する事で、LiFePO₄(Fe²⁺) から FePO₄(Fe³⁺) への変化を観測する事ができる^[15]。粒径 1000 nm の LiFePO₄ の 10 C 充放電反応中 XAS スペクトルを Fig.3 に示す。充電反応に伴い吸収端が高エネルギー側へシフト、放電時に低エネルギー側へのシフトが観測された。これは充放電にともなうリチウムの挿入脱離により、



の反応が進行していることに由来する。各スペクトルは LFP 相と FP 相のスペクトルの足し合わせで表すことができる。レート 10 C で充放電反応を 5 サイクル繰り返し、15 分間緩和させた間の各スペクトルにおける二相の割合を Fig.4 に示す。XAS から算出した値（プロット）と電流量からの求めた値（点線）は非常に良い一致を示した。つまり、電気化学的に制御される電子のやりとりは即座に活物質中の価数状態に反映されることを意味している。また、電流量と Fe 中の価数変化量に対応していることから、セル中において副反応が起こっておらず、正常な充放電反応が進行していることを示すものである。

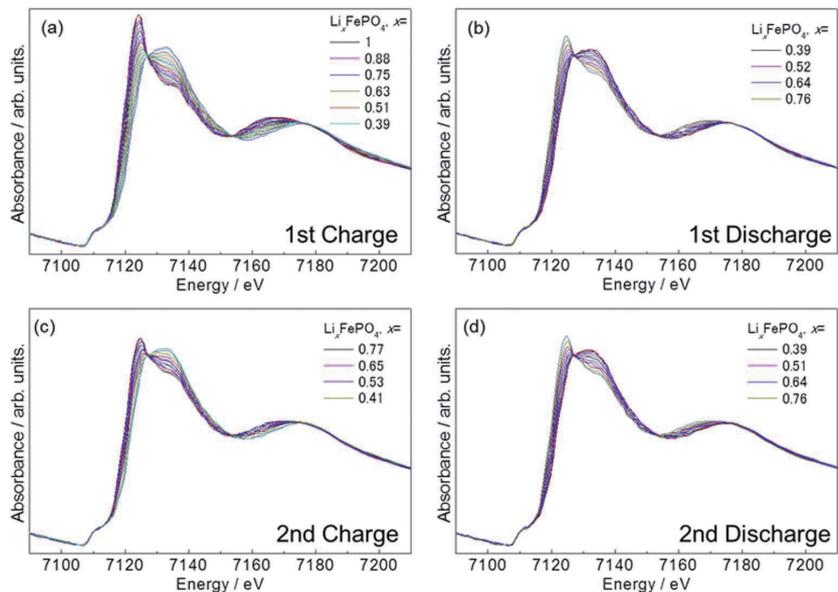


Fig.3 10 C レートにて充放電サイクル中の Fe K-edge XAS スペクトル^[13]

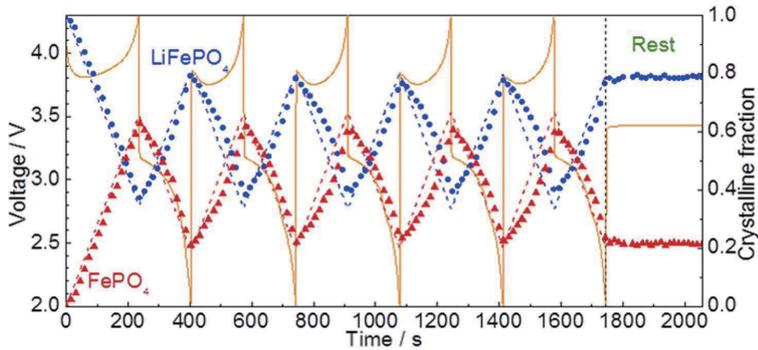


Fig.4 10 C レートにて充放電サイクル中の X 線吸収スペクトルから算出した LiFePO_4 、 FePO_4 相の割合 (プロット) と電気量から推定される相変化量 (点線)。橙線は充放電プロファイル^[13]

一方で結晶相の変化は熱力学的に想定される二相反応とは全く異なる挙動を示した。レート 10 C で充放電反応を 5 サイクル繰り返し、15 分間緩和させた間の時間分解 XRD プロファイルを図 5 に示す。19.15° 付近のピークが LFP 相の 211 面、020 面に、

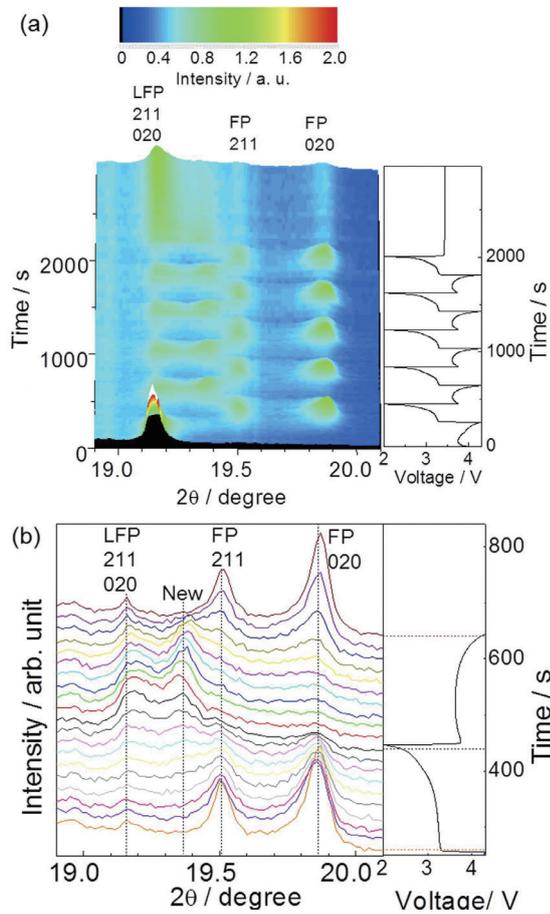


Fig.5 レート 10 C において充放電サイクル中の時間分解 XRD パターンおよび充放電曲線^[13]

19.5° 付近のピークが FP 相の 211 面に、19.85° 付近のピークが FP 相の 020 面に相当する。充電反応進行に伴い LFP 相のピークが減少し、FP 相のピークが増加することから、二相共存反応が進行していることが分かる。これに加えて、19.35° 付近に LFP 相、FP 相由来ではない新相のピークが出現した。新相ピークは最初の充電過程では出現しないが放電過程において成長し、続く充電過程で消滅する。

1 本の回折線からでは新たに出現したものが何であるかの議論は困難である。

そこで、10 C 充放電中、他の角度範囲においても時分割 XRD 測定を行った。200、301 回折線について測定した、反応開始から 2nd 充電終了までの時分割 XRD を Fig.6 に示す。200、301 回折線においても放電時に同様の新相生成が確認できた。020、200、301 面の新相のピークが LiFePO_4 と同じ斜方晶であると仮定して格子定数を算出したところ、 $a=10.21 \text{ \AA}$ 、 $b=5.945 \text{ \AA}$ 、 $c=4.750 \text{ \AA}$ となり、新相は LFP 相、FP 相の間の格子定数をとることが判明した。以後この Li_xFePO_4 相を $L_x\text{FP}$ 相と定義する。本研究で発見された $L_x\text{FP}$ 相の格子定数は、高温 XRD の結果として報告されている固溶相 Li_xFePO_4 ($x=0.6\sim 0.75$) の値に極めて近くなった^[16-17]。したがって、高温において安定に見られる固溶相 Li_xFePO_4 ($x=0.6\sim 0.75$) が室温における電気化学反応中の非平衡状態においても生成すると考えられる。

この $L_x\text{FP}$ 相の生成は速度依存性が存在する。

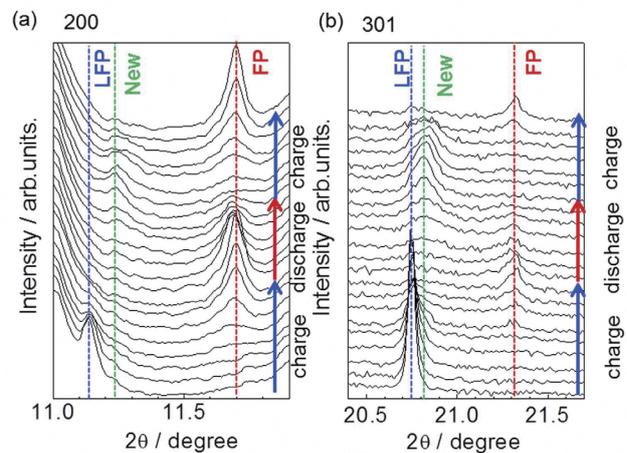


Fig.6 LiFePO_4 の 10 C 充放電サイクル中における 200、301 の XRD パターン^[13]

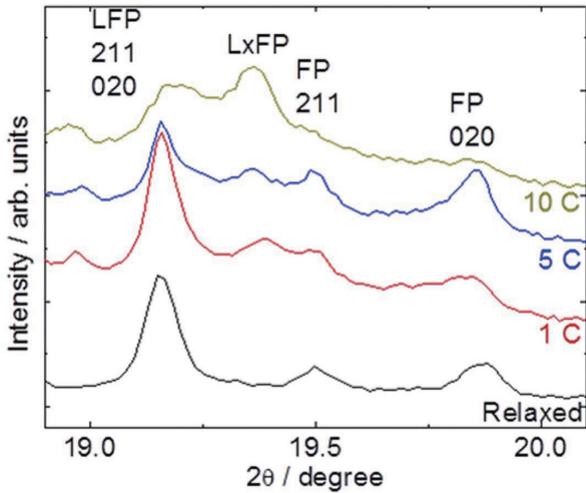


Fig.7 L_xFP 相生成の充放電速度依存性^[13]

Fig.7は異なる充放電レートにて同様の実験を行った際、最も L_xFP 相が生成する初期充放電直後のXRDパターンをプロットしたものである。 L_xFP のピークは充電レートが増加するにつれて明確に確認できるようになる。同組成の状態では24時間以上緩和した場合のXRDパターンでは L_xFP のピークは全く見られなくなった。以上から、 L_xFP 相は充放電速度が速い場合に優先的に成長し、平衡状態では観測することができない準安定相であることが判明した。

時間分解測定の結果をもとに $LiFePO_4$ の相転移モデルを Fig.8 に整理する。FP 相から LFP 相への相転移について、反応電位が FP/LFP の平衡電位を下回る時、FP から LFP への転移が起こる (Fig.8(b)A の領域)。電流が小さい場合はこの準静的な過程、つまり熱力学的に推定される二相共存反応により相転移が進行する。 $LiFePO_4$ 系の反応の律速過程は核生成であることが示唆されている^[8]。FP

／LFP 二相の格子定数ギャップは b 軸で 3.6%、c 軸で 1.8% と大きいため、核生成に伴う界面エネルギーが大きくなる。したがって FP から LFP に直接転移する反応では大きな電流は得ることが難しい。大きな出力つまり、大電流での反応を進めるためには準安定相 L_xFP 相の存在が有意となる。 L_xFP 相は熱力学的に準安定であるため、FP/ L_xFP の反応電位は FP/LFP の反応電位よりも低くなる (Fig.8(b) B の領域) が、充放電過程では電気化学的にその過電圧分を補うことが可能である。FP と L_xFP の格子ミスマッチは b 軸で 2.5%、c 軸で 0.66% と LFP の場合より小さいため、 L_xFP 相の核生成が起こりやすくなる。このようにして、核生成律速である $LiFePO_4$ において、パス A で示すような中間相 L_xFP を経由した核生成が起こることで反応が滞りなく進行することが可能となる。本現象は、リチウムイオン二次電池作動条件下でのみ観測されるユニークな現象であり、 $LiFePO_4$ が優れた高速充放電特性を示す理由の一つであると推定される。

4. まとめと今後の展望

本研究では $LiFePO_4$ の高速充放電中において二相の中間の格子定数を有する新相 Li_xFePO_4 相が生成することを初めて発見した。 Li_xFePO_4 相の出現量は反応速度に比例し、二相の歪みを緩和する Li_xFePO_4 相が二相の中間に生成する事で反応が滞りなく進行する事が、 $LiFePO_4$ が高速充放電特性を有する要因であると考えられる。時間分解測定による $LiFePO_4$ の相転移挙動の研究は、今まで計算や定常状態の測定からの推測でしか議論されてこなかった非平衡状態の相挙動について直接的な観察を行い、未知の相転移現象を明らかにしたものであり、新規二相反応系電極の設計指針の構築に端緒を与える

結果を得られた点で重要である。

SPring-8には蓄電池解析にターゲットを絞り、産官学共同で研究開発を進めるためのビームライン BL28XU が運用されている。これまで定常状態解析、解体分析を主としていた蓄電池解析は、実際の

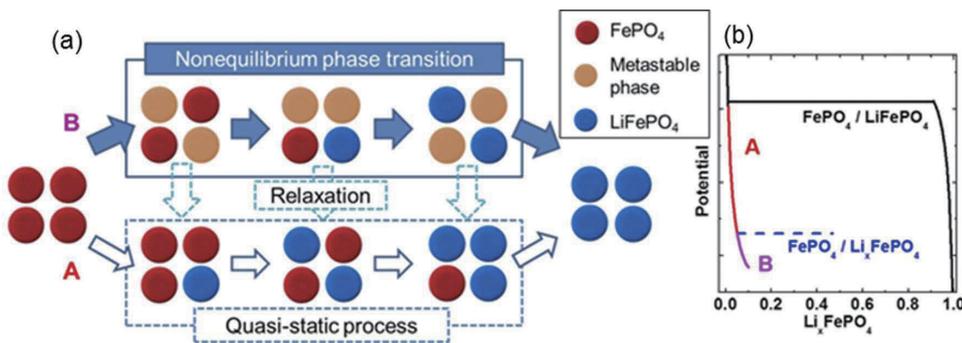


Fig.8 (a) 高速充放電中の相変化メカニズムのモデル図 (b) 相変化とエネルギーの関係^[13]

充放電条件下で直接的に状態観測する方向へ向かっており、蓄電池の理論性能を最大限発揮するための解析手法が、SPring-8では世界にさきがけて整備されている。本研究で確立された解析スキームは、産業界の蓄電池解析へ適用されており、蓄電池産業の更なる発展に貢献するものと期待される。

謝辞

本研究はNEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING)」の一環として行われました。共同研究者である京都大学の小久見善八教授、内本喜晴教授、松原英一郎教授、荒井創教授、小山幸典准教授、谷田肇准教授、福田勝利准教授、村山美乃助教にこの場を借りて深く御礼申し上げます。放射光実験は、SPring-8 BL01B1、BL28XU、BL46XU (課題番号2012A7601、2011B1034、2011B1908、2011A1014、2010B1896にて実施)にて実施されたものです。

参考文献

- [1] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359-367.
- [2] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1188-1194.
- [3] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A224-A229.
- [4] S. Y. Chung, J. T. Bloking and Y. M. Chiang, *Nat. Mater.*, **1** (2002) 123-128.
- [5] A. Yamada, H. Koizumi, S. I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura and Y. Kobayashi, *Nat. Mater.*, **5** (2006) 357-360.
- [6] D. Morgan, A. Van der Ven and G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7** (2004) A30-A32.
- [7] G. Y. Chen, X. Y. Song and T. J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** (2006) A295-A298.
- [8] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras and F. Weill, *Nat. Mater.*, **7** (2008) 665-671.
- [9] N. Meethong, Y. H. Kao, W. C. Carter and Y. M. Chiang, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1088-1097.
- [10] R. Malik, F. Zhou and G. Ceder, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 587-590.
- [11] P. Bai, D. A. Cogswell and M. Z. Bazant, *Nano Lett.*, **11** (2011) 4890-4896.
- [12] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *Chem. Mater.*, **25** (2013) 1032-1039.
- [13] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 5497-5500.
- [14] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, T. Minato, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A3061-A3065.
- [15] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer and E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 5200-5207.
- [16] G. Y. Chen, X. Y. Song and T. J. Richardson, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A627-A632.
- [17] C. Delacourt, P. Poizot, J. M. Tarascon and C. Masquelier, *Nat. Mater.*, **4** (2005) 254-260.

折笠 有基 ORIKASA Yuki

京都大学大学院 人間・環境学研究所
〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町
TEL : 075-753-6850
e-mail : orikasa.yuuki.2a@kyoto-u.ac.jp