

高容量Liイオン二次電池用 正極活物質の結晶構造解析

第3回MLFシンポジウム

2012年1月20日@ばらき量子ビームセンター

¹ 渡邊 学、² 茂筑高士、¹ 伊藤 淳史、¹ 真田 貴志、
¹ 大澤 康彦、¹ 千葉 啓貴、¹ 秦野 正治、¹ 堀江 英明

日産自動車（株）総合研究所¹
（独）物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット 材料開発グループ²

本日のアウトライン

➤ 背景

- ✓ 高容量リチウムイオン二次電池の研究開発

➤ 目的

- ✓ 固溶体系正極活物質とその課題

➤ 実験結果と解析

- ✓ 結晶構造解析(X線、電子線、中性子線)
- ✓ 「組成－結晶構造－電気化学特性」の相関

➤ まとめ

➤ 今後の予定

- ✓ 積層欠陥を導入した結晶構造モデルの構築
- ✓ 充放電過程での結晶構造モデルの構築

CO₂排出量削減の取り組み:NGP2010 → NGP2016

■ あらゆる市場を見据え、多様な技術を開発

エンジンとトランスミッションの進化



直噴ガソリンエンジン
(DIG)



VVEL
(バルブコントロール)



クリーンディーゼル



FFV
(バイオエタノール車)



ハイブリッド



CVT



NISSAN
GREEN PROGRAM

電動車両の投入・普及



EV



FCV



リチウムイオン電池



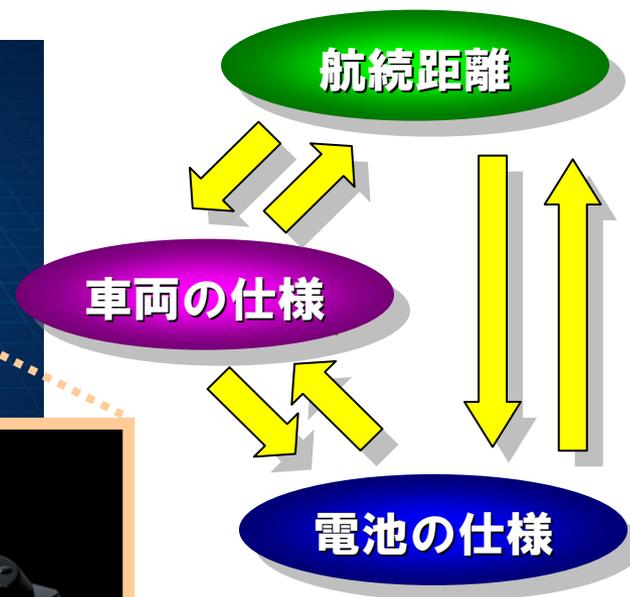
モーター



インバーター

電動車両 LEAF のスペック

■ バッテリーの性能がEVの性能に直結



例えばLEAFの場合、

- 搭乗可能人数: 5人
- **航続可能距離**(US LA4) : 160 km以上
- **モーター** : 80 kW, 280 Nm
- **バッテリー** : 24 kWh Li-ion (produced by AESC)

リチウムイオン二次電池への要求性能

- 高エネルギー密度化 = 電池内部での可動リチウムイオン量の増加

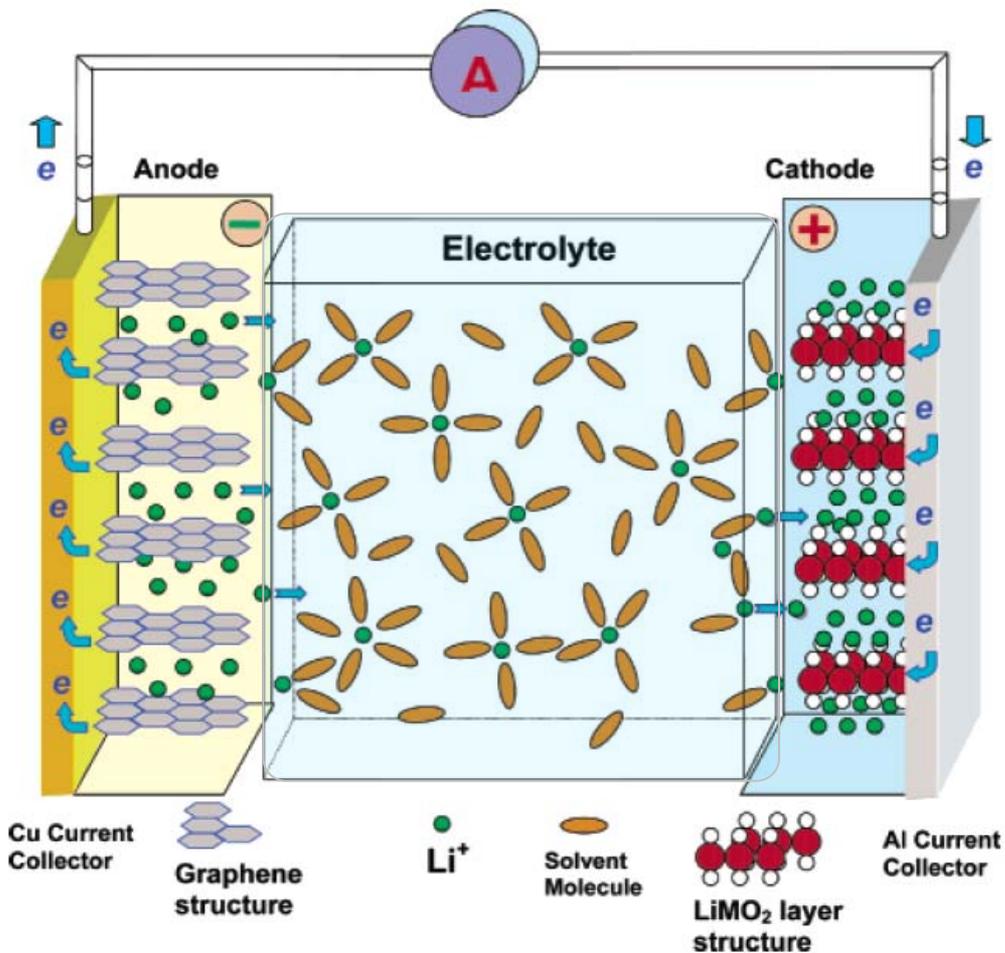
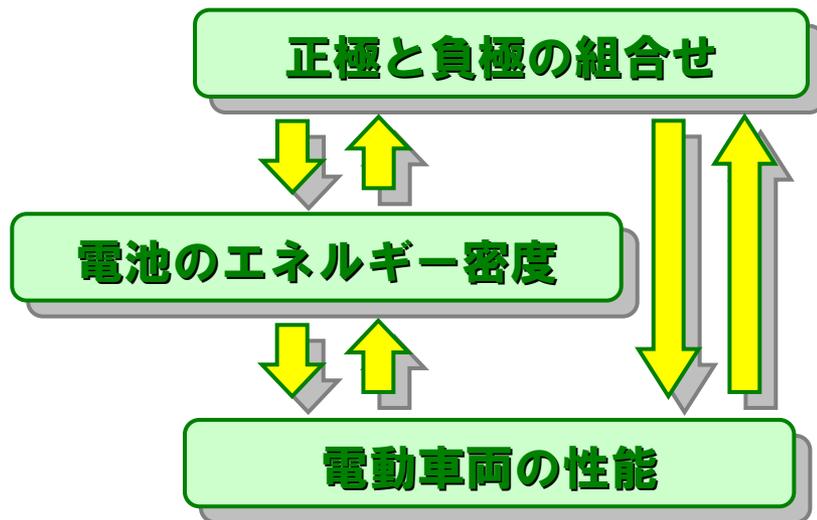


図. リチウムイオン二次電池内部の模式図



次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発： Li-EADプロジェクト

■ 日産は2007年より同プロジェクトに参画

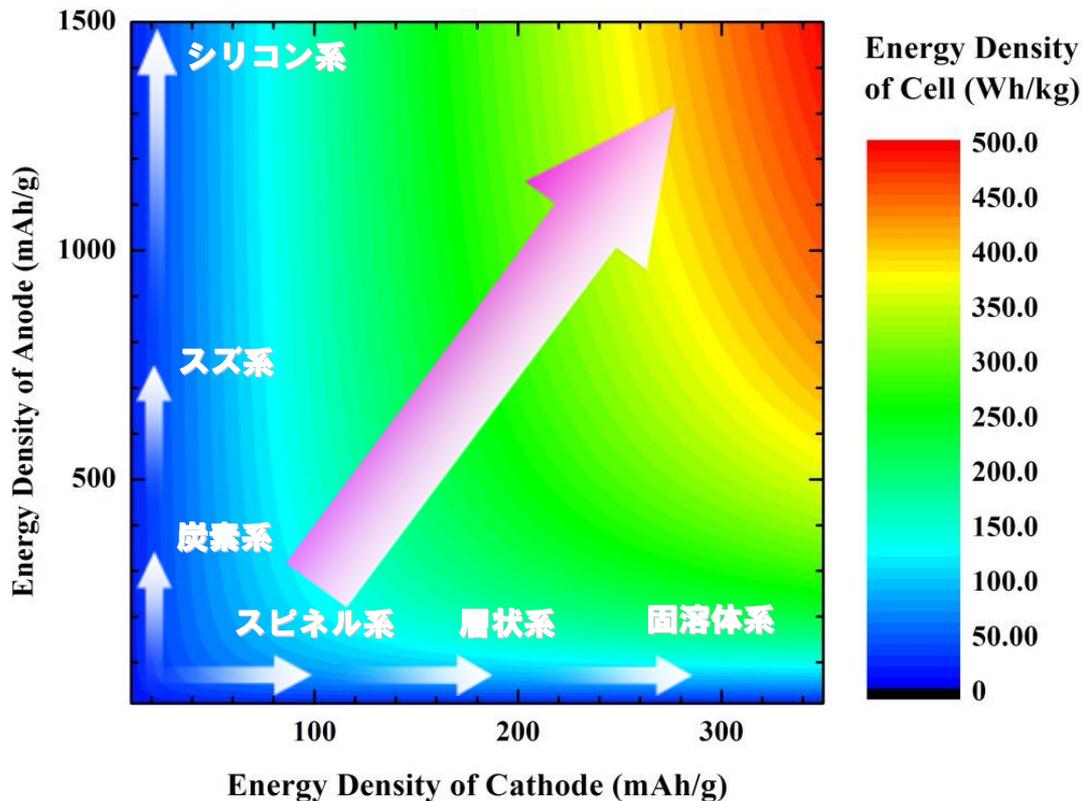
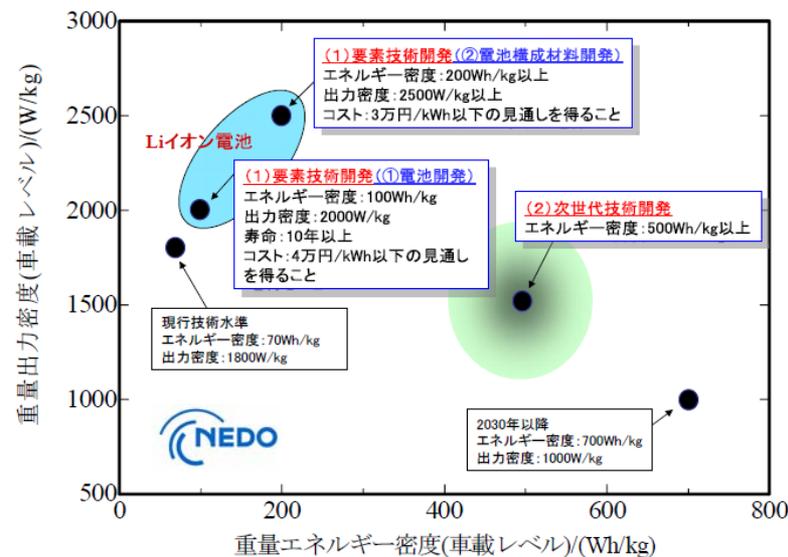


図. 電極のエネルギー密度と単セルのエネルギー密度のシミュレーション



高容量活物質の研究開発が必須
正極材料候補：固溶体系
負極材料候補：シリコン系

固溶体系正極活物質

■ 従来の正極材料を大幅に超える充放電容量を有する

【材料のコンセプト】

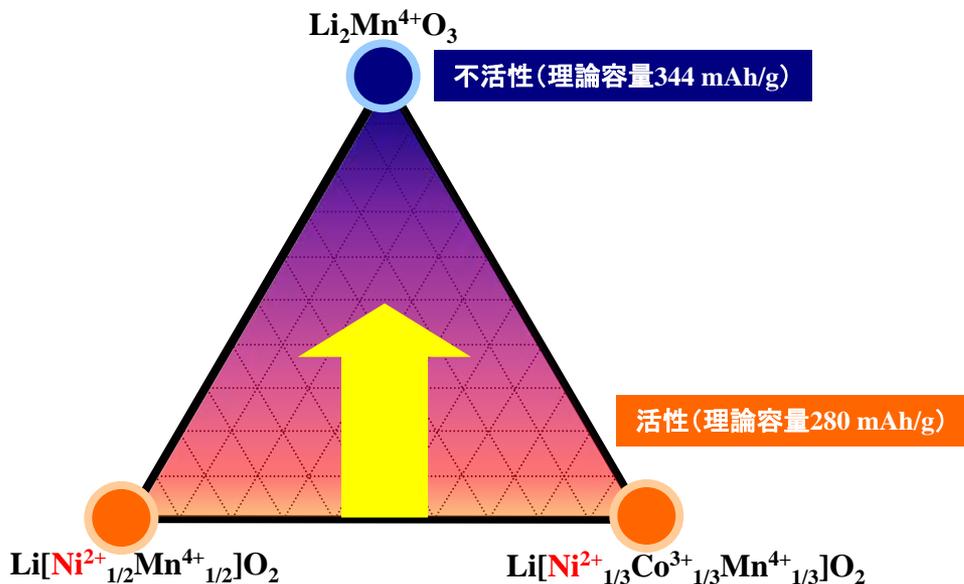


図. Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ で構成される組成図.

Niの2電子反応を利用し、
不活性な Li_2MnO_3 を
活性化させる

【充放電容量】

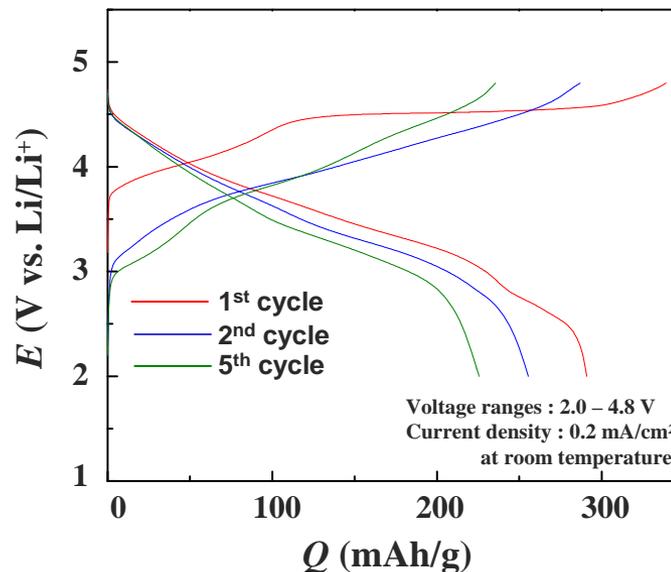


図. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ の充放電特性

LiMO_2 型活物質の理論値
を越えた高容量(約330
mAh/g)を示す

固溶体系正極活物質の課題

■ 初期構造の同定と、構造・組成・電気化学特性の相関把握

【組成式と結晶構造】

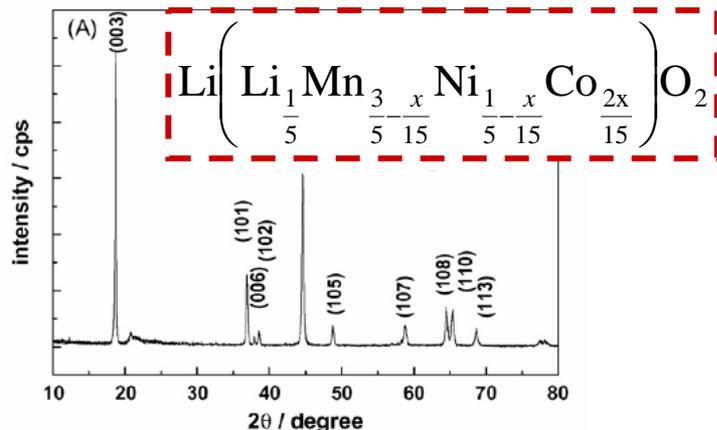


図. 固溶体系正極活物質のX線回折パターン

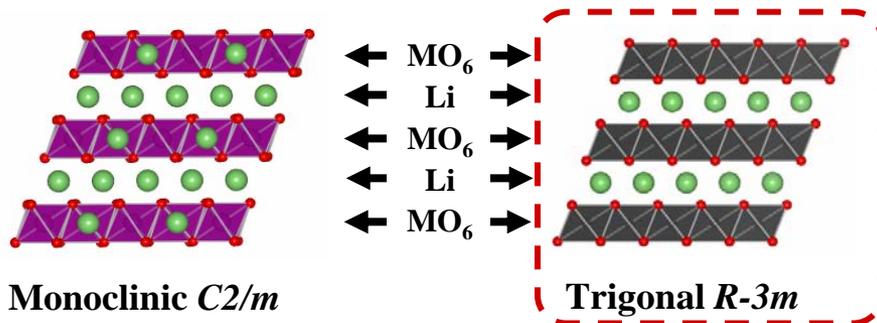


図. 固溶体系正極活物質の構造モデル

初期構造を把握する必要がある

【反応機構と結晶構造】

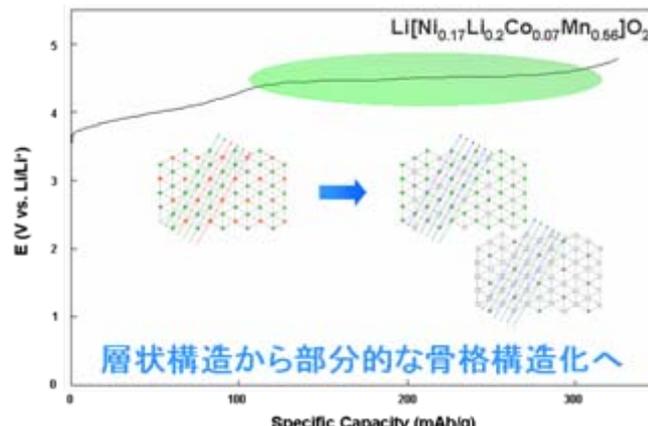


図. 1サイクル目の充電カーブ

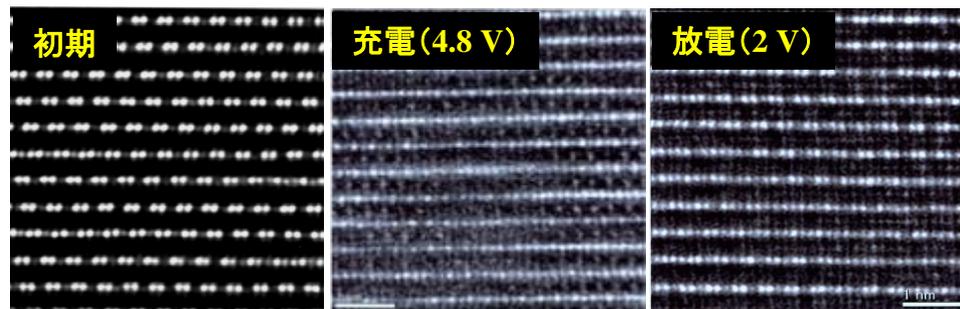
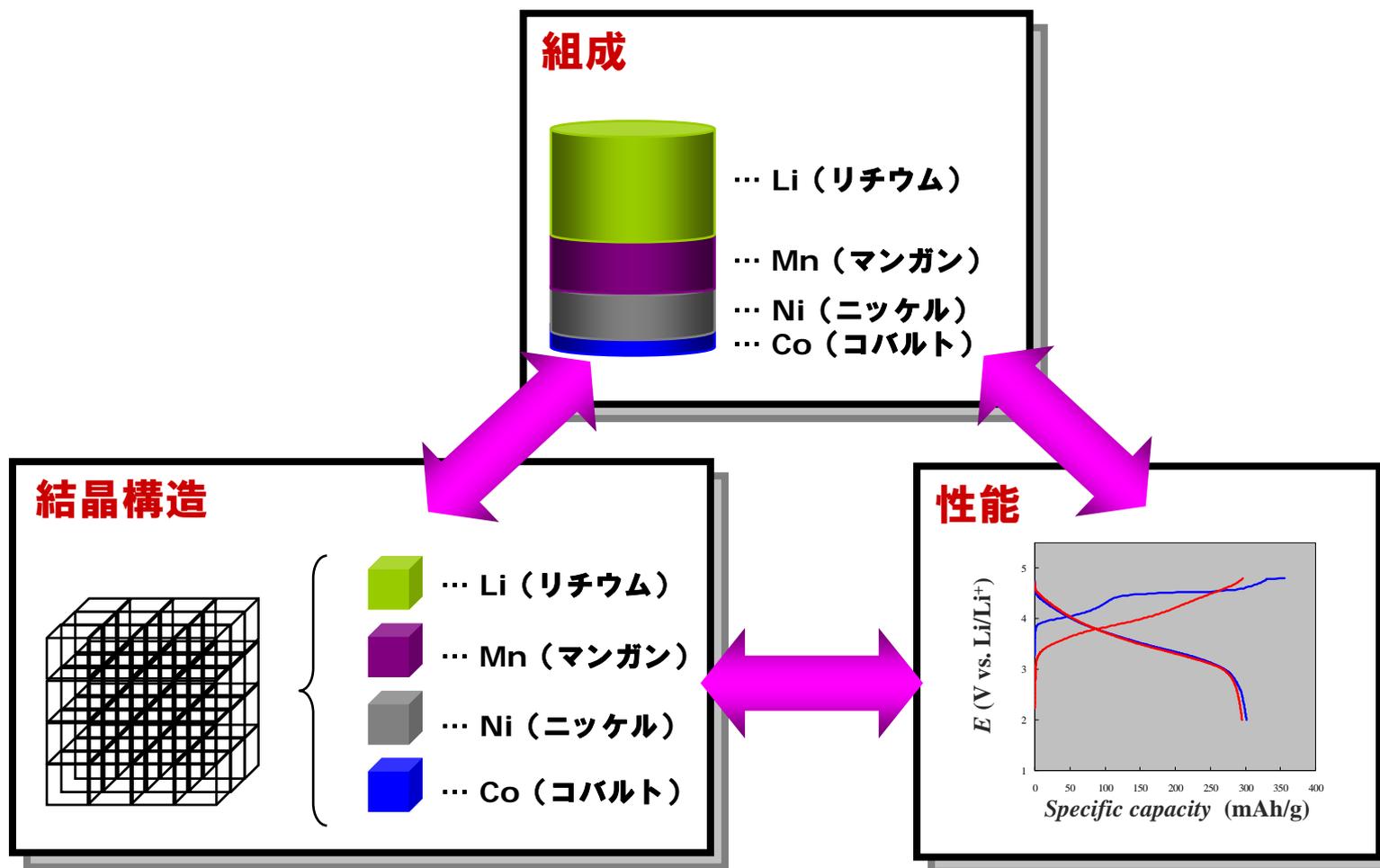


図. 充放電過程でのCs-TEM像

反応機構を把握する必要がある

本研究の目的

- 初期結晶構造の同定
- 組成・結晶構造・電気化学特性の相関を調べる



全ての構成元素を含めた結晶構造解析

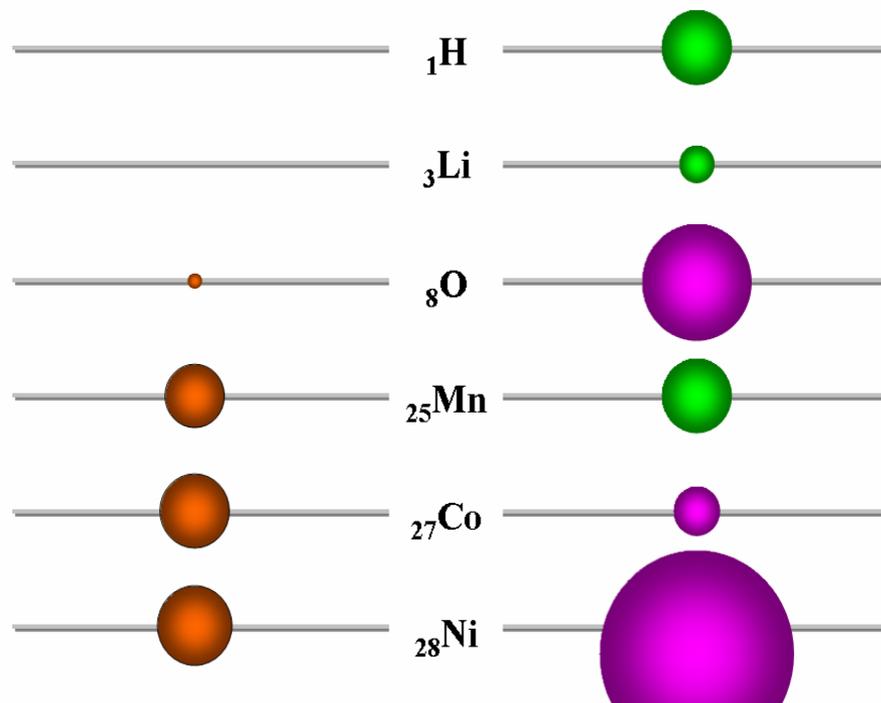
■ X線、電子線、中性子線を相補的に用いる

表. 線源による回折測定の特徴

ビーム種類	放射光/実験室X線	中性子線
相互作用	電子	原子核
ビーム強度 (1サンプルの測定時間)	◎ (数分程度)	◎ (30分程度)
物質との相互作用	軽元素	◎
	重元素	○
透過能	軽元素	△
	重元素	◎
実験施設	 SPring-8 (兵庫県)	 J-PARC (茨城県)

X-Ray Scattering Cross Section

Neutron Scattering Cross Section



(※1) 球の大きさが、X線及び中性子線それぞれの感度を表す
(※2) オレンジ、ピンクは正の散乱能。グリーンは負の散乱能

図. 元素ごとの散乱長の模式図

実験結果：X線回折測定による平均構造の把握

■ 置換量xによる大幅な構造変化は認められない

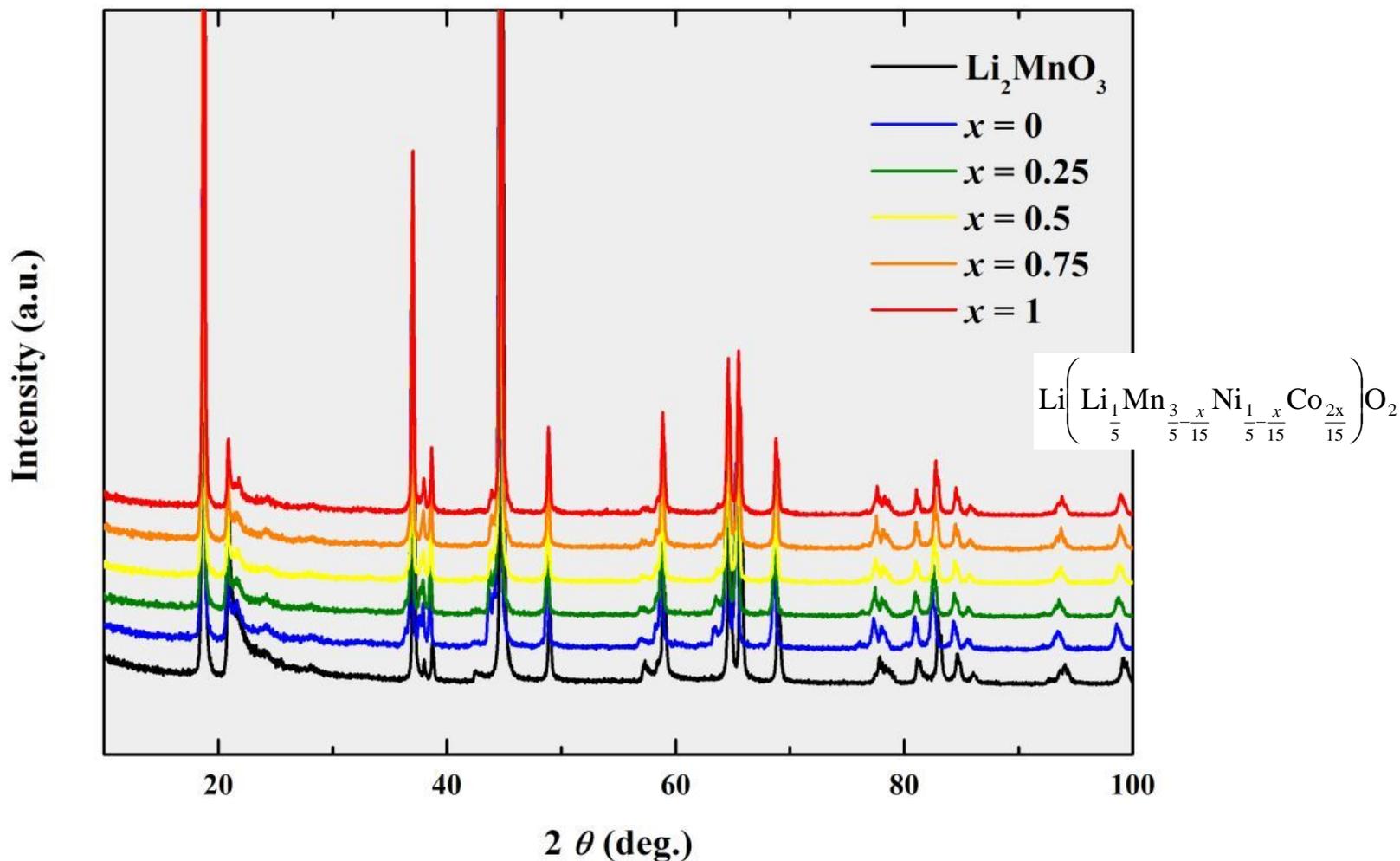


図. 固溶体系正極活物質と母物質 Li_2MnO_3 のX線回折パターン

実験結果：X線回折測定による平均構造の把握

■ $P3_112$ と $C2/m$ は類似した回折ピークを有する

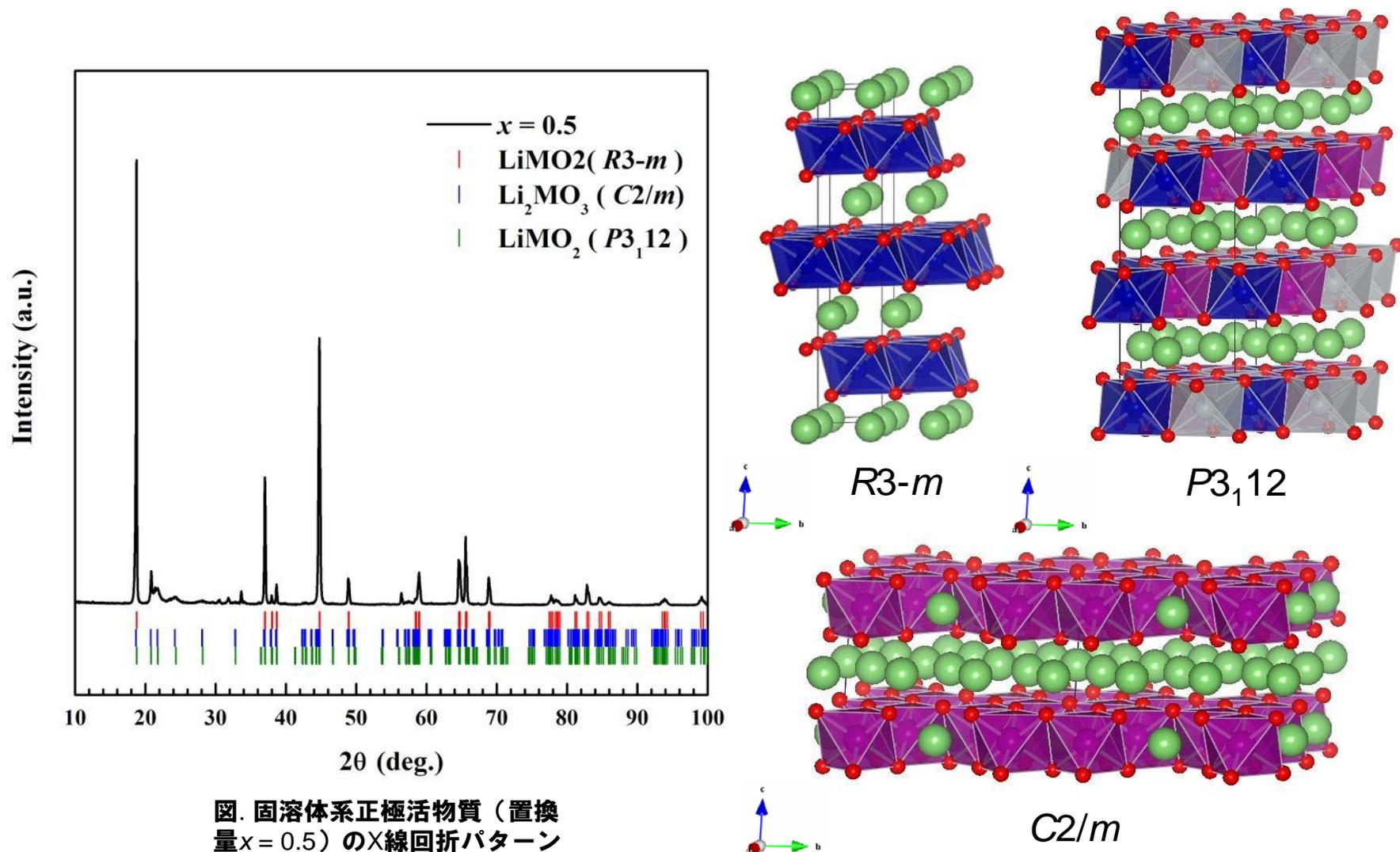


図. 固溶体系正極活物質（置換量 $x = 0.5$ ）のX線回折パターン

(参考)
結晶構造の作図には門馬氏のVESTAを用いた。

実験結果：X線回折測定による平均構造の把握

■ 異なる結晶モデルを用いても解析結果に大きな差はない

【装置】 RINT-2000
【結晶モデル】 C2/m

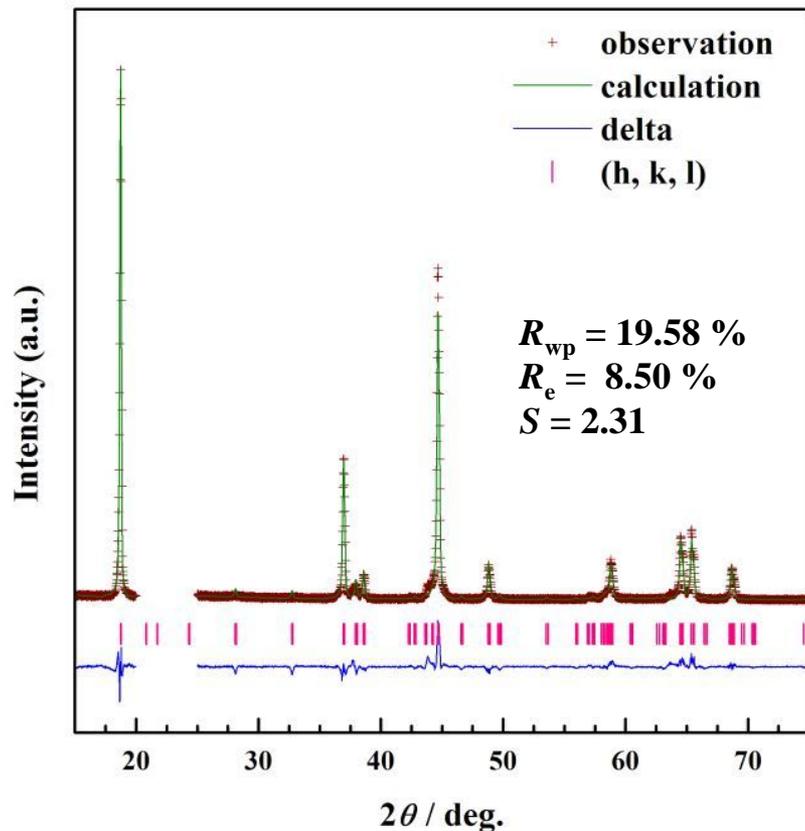


図. X線(Lab)回折パターンとRietveld解析結果

【装置】 SPring-8
【結晶モデル】 P3₁12

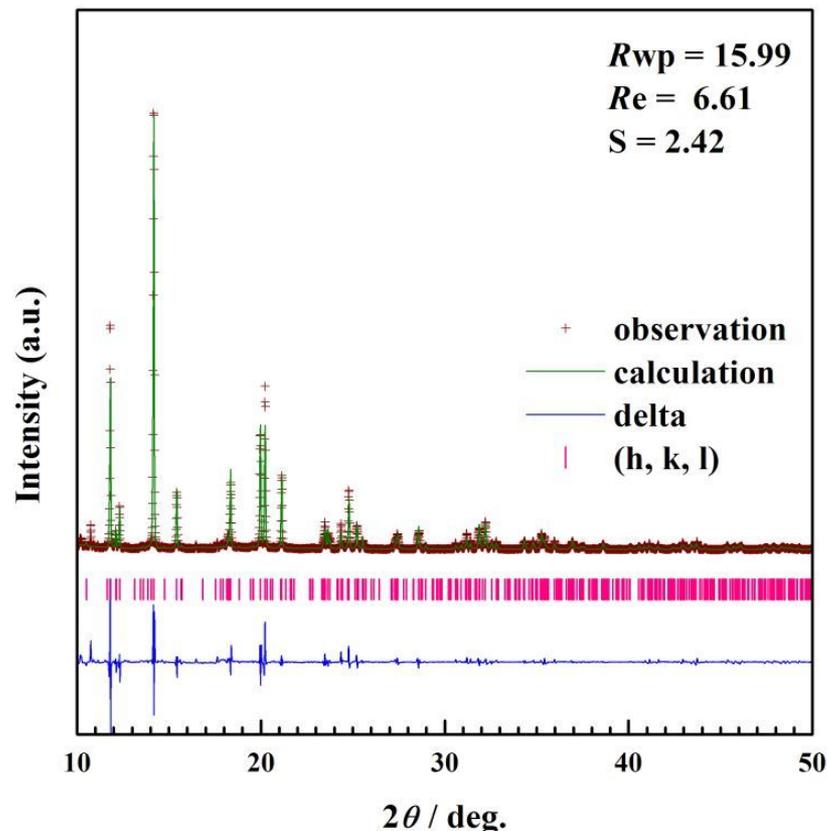
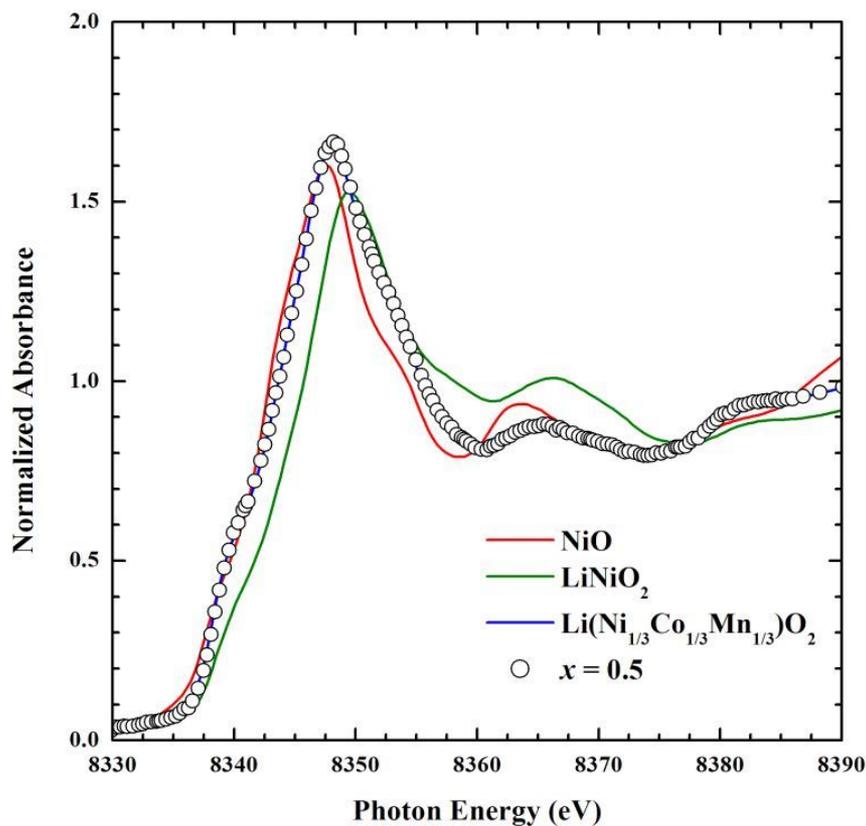


図. X線(SPring-8)回折パターンとRietveld解析結果

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

■ 固溶体系正極活物質でのNi価数は2価の状態に近い

Ni-K edge



組成式からの価数見積

● NiO

Ni → Ni²⁺

● LiNiO₂

Ni → Ni³⁺

● Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂

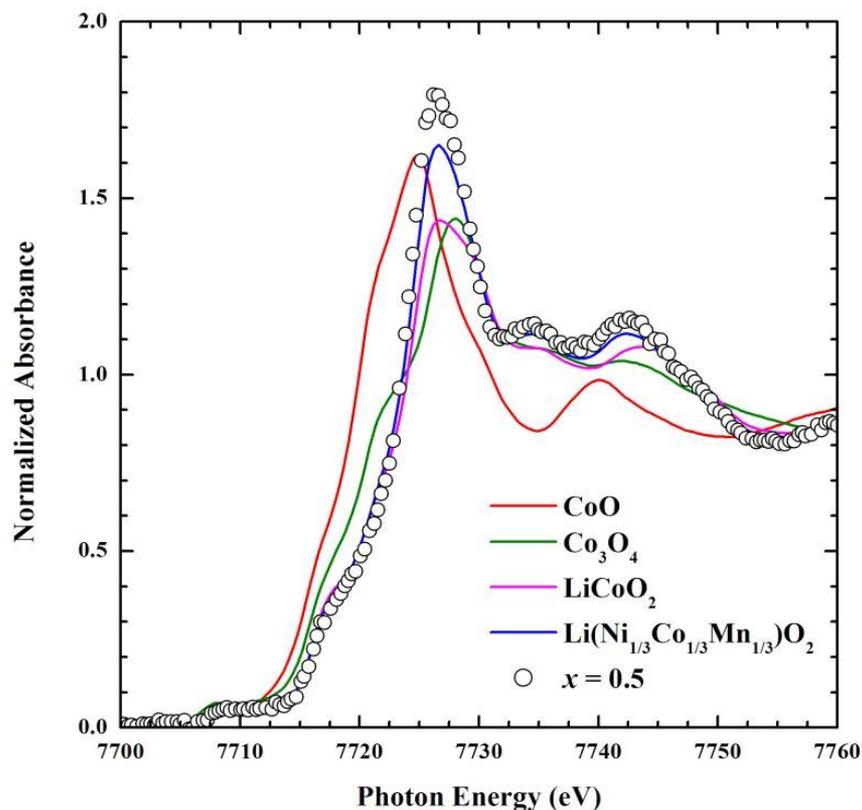
Ni → Ni²⁺

図. 固溶体系正極活物質のXANESスペクトル

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

■ 固溶体系正極活物質でのCo価数は3価の状態に近い

Co-K edge



組成式からの価数見積

● CoO



● Co₃O₄



● LiCoO₂



● Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂

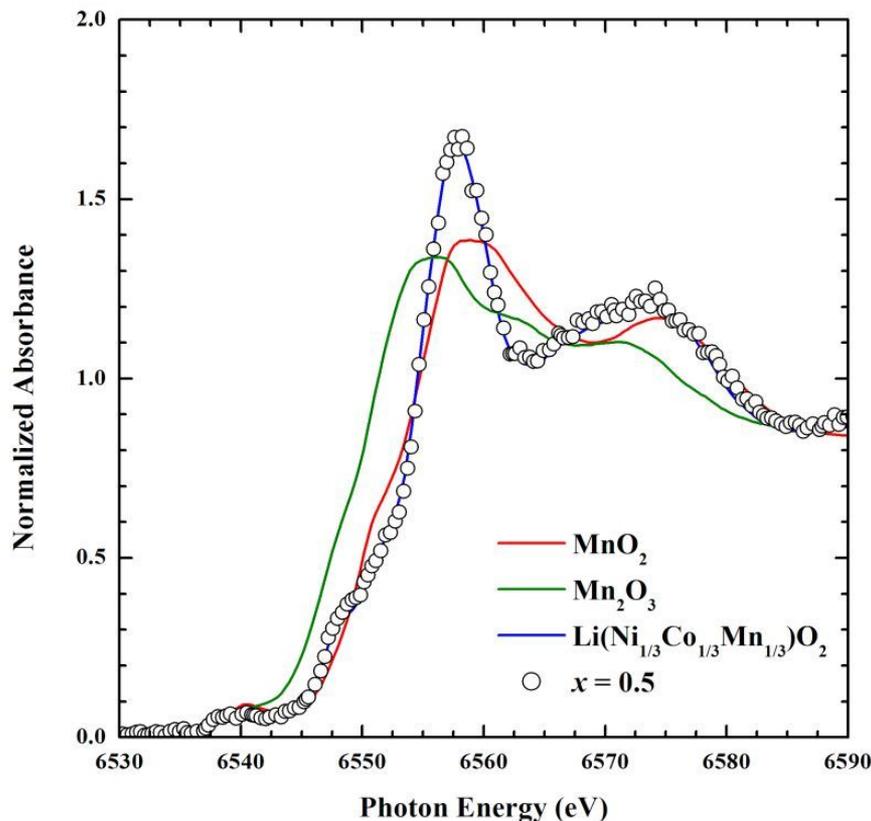


図. 固溶体系正極活物質のXANESスペクトル

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

■ 固溶体系正極活物質でのMn価数は4価の状態に近い

Mn-K edge



組成式からの価数見積



図. 固溶体系正極活物質のXANESスペクトル

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

- Ni周辺の局所構造は、三元系正極活物質のものに近い
→ NiとLiが固溶していることを示唆

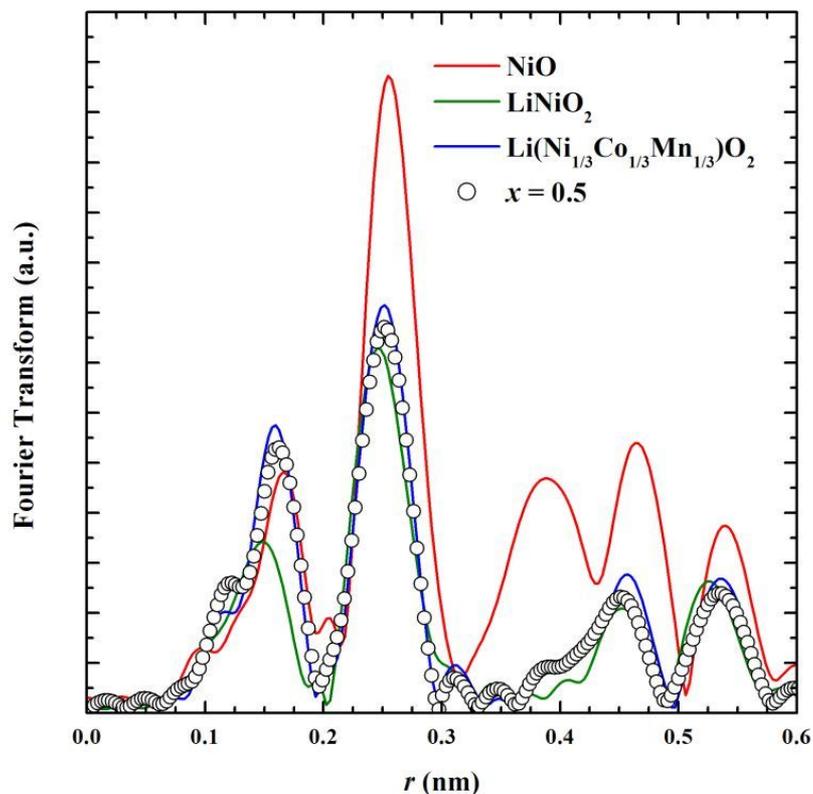


図. EXAFS振動

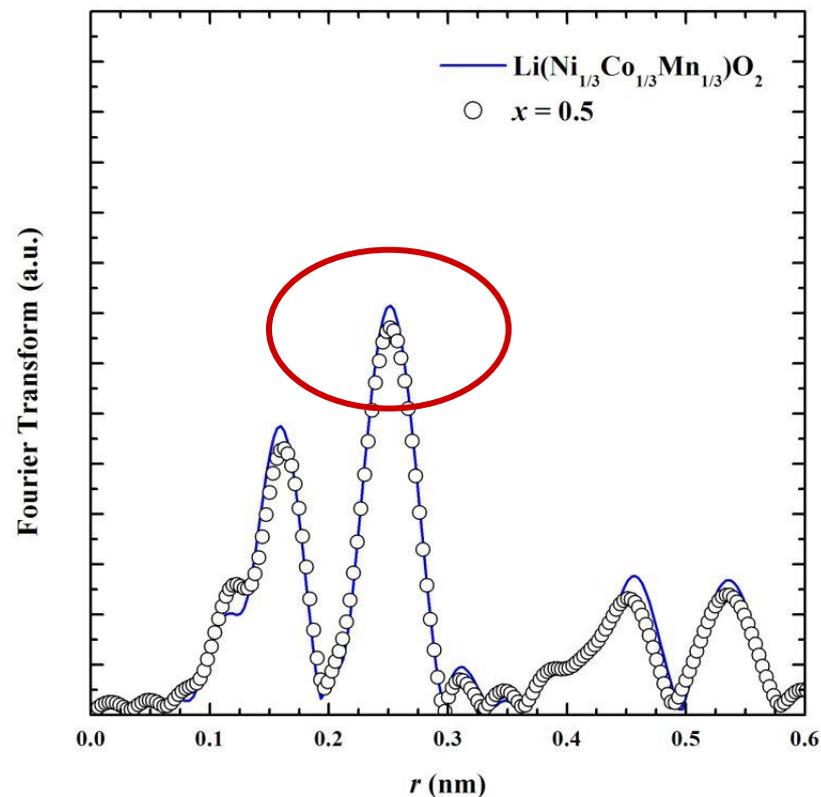


図. 固溶体系正極活物質と三元系正極活物質のEXAFS振動

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

- 第二近接Co-Mの強度は、三元系正極活物質のものよりも弱い
→ Co周りにLiが存在することを示唆

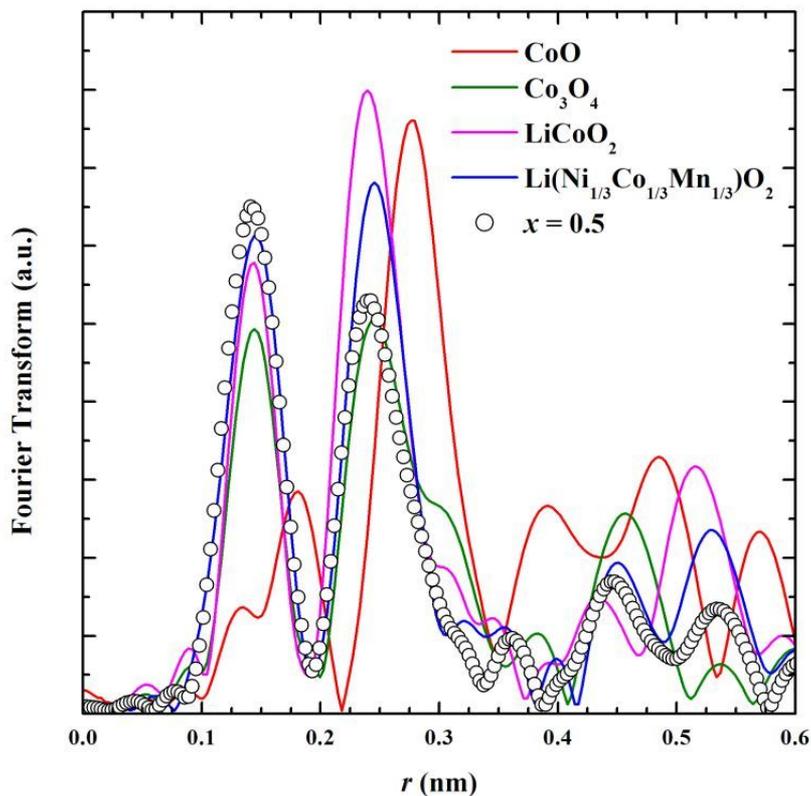


図. EXAFS振動

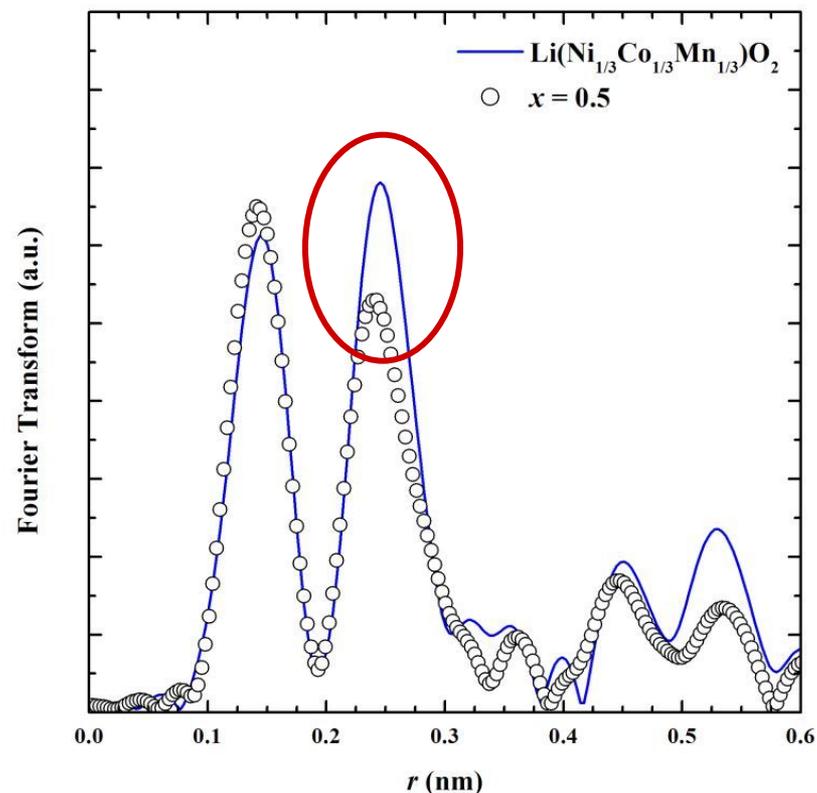


図. 固溶体系正極活物質と三元系正極活物質のEXAFS振動

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

- 第二近接Mn-Mの強度は、三元系正極活物質のものよりも弱い
→ Mn周りにLiが存在することを示唆

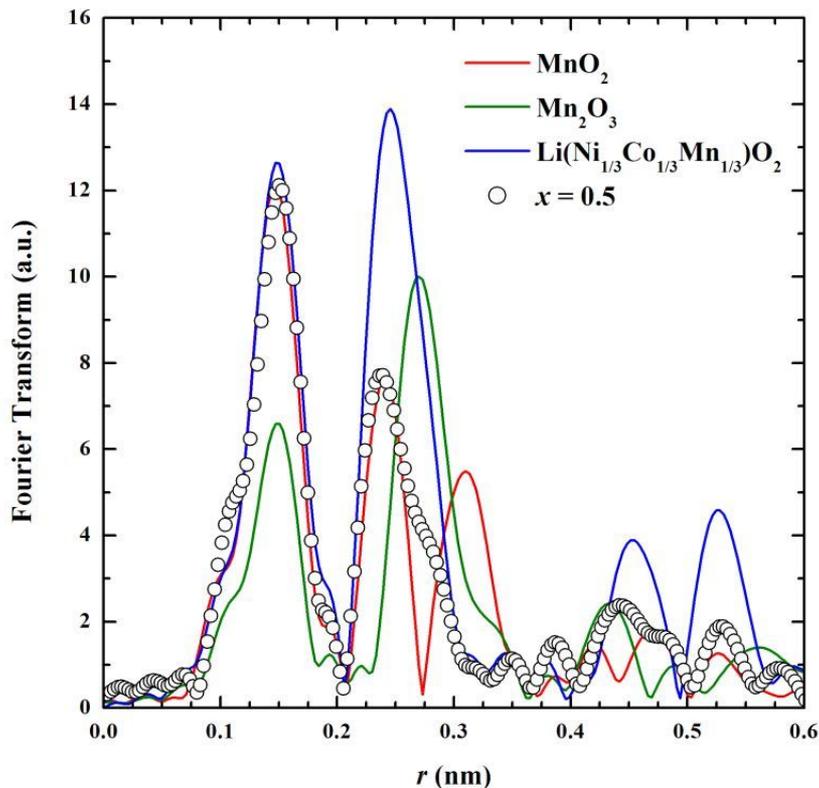


図. EXAFS振動

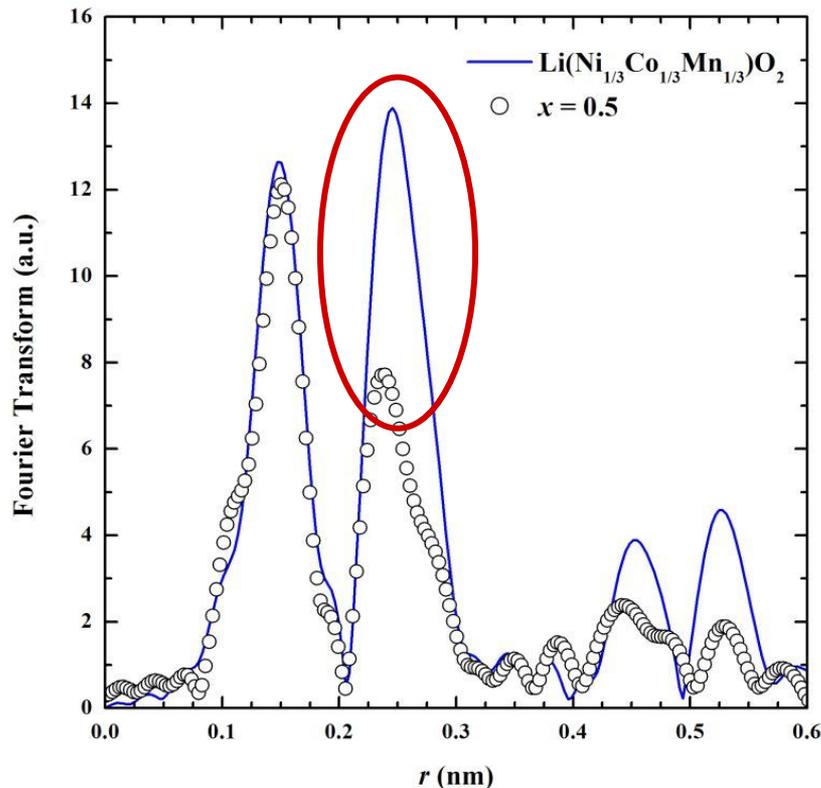


図. 固溶体系正極活物質と三元系正極活物質のEXAFS振動

実験結果：TEMによる局所構造の直接観察

■ 粒子内で3つの異なる配列がランダムに存在する

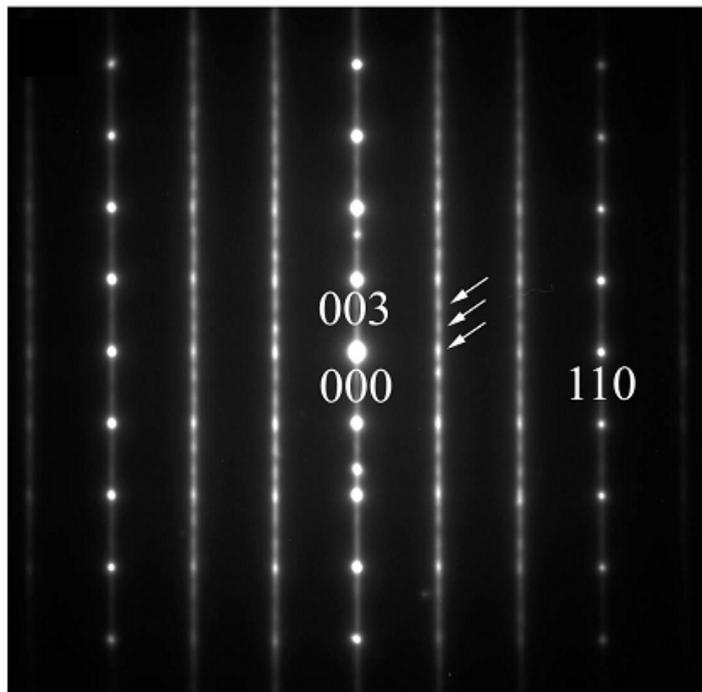


図. 固溶体系正極活物質(x = 0.5)のTEM像

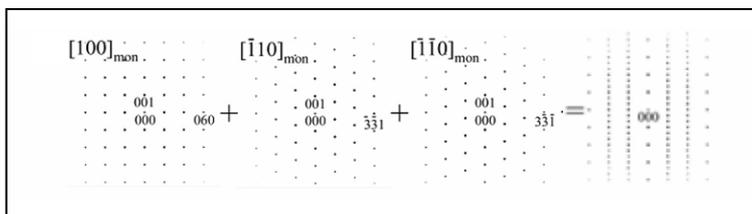
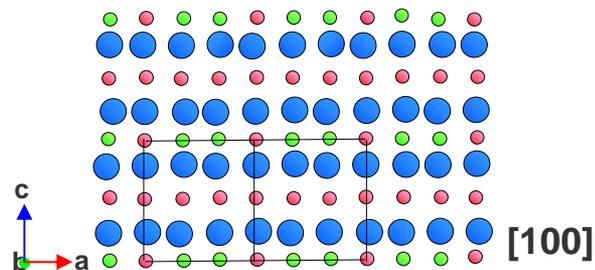
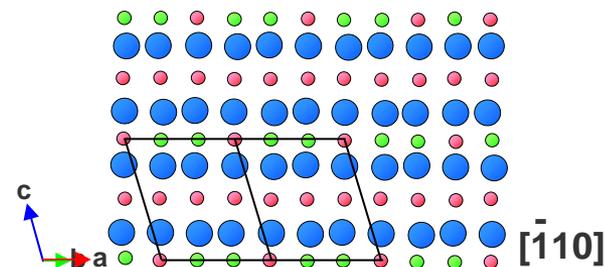
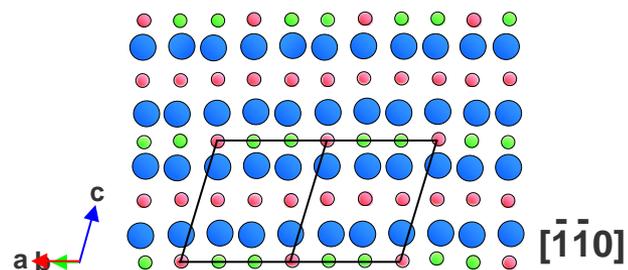
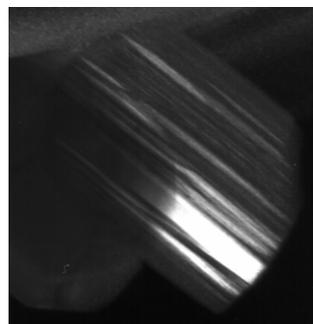
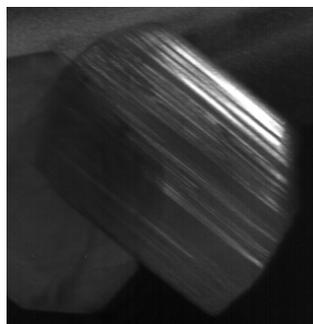


図. 1次粒子のTEM像

実験結果：Cs-STEMによる局所構造の直接観察

■ ランダムな積層欠陥が認められる

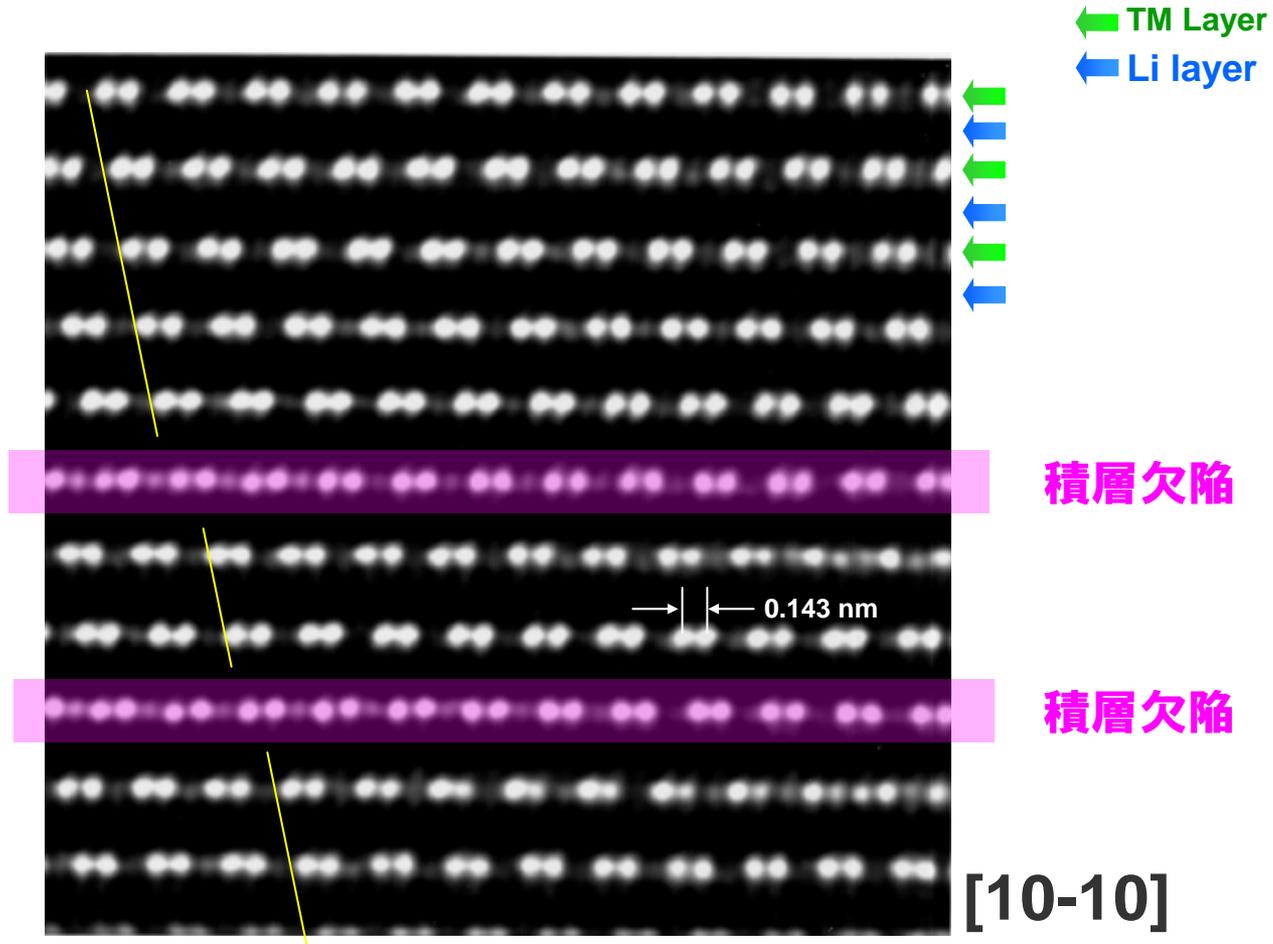


図. 固溶体系正極活物質(x = 0.5)のCs-STEM像

実験結果：ラマン分光測定による振動モードの確認

- 固溶体系正極活物質の振動モードは、この系の母物質である Li_2MnO_3 に近い

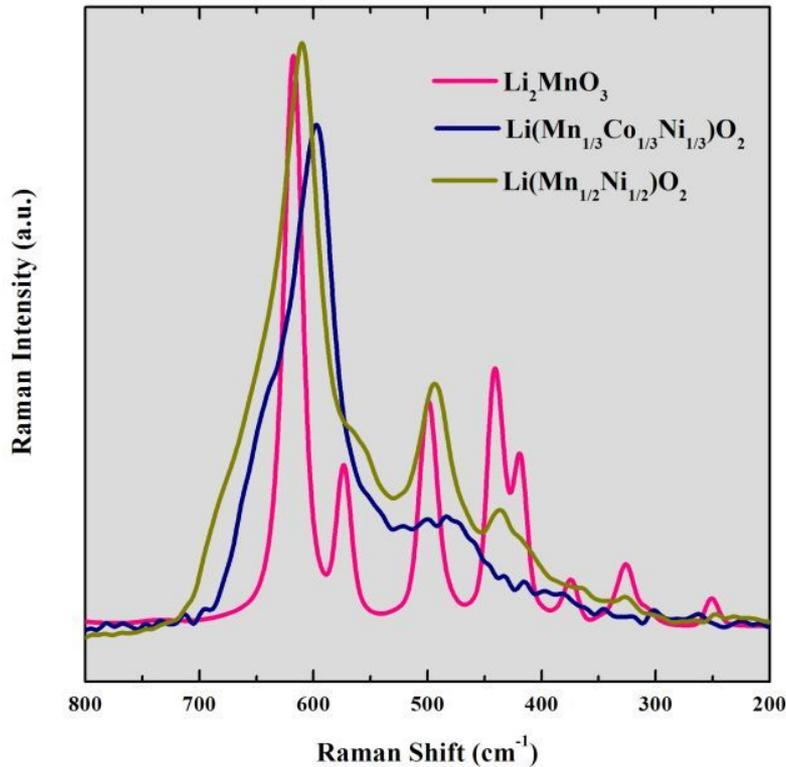


図. 母物質のラマンスペクトル

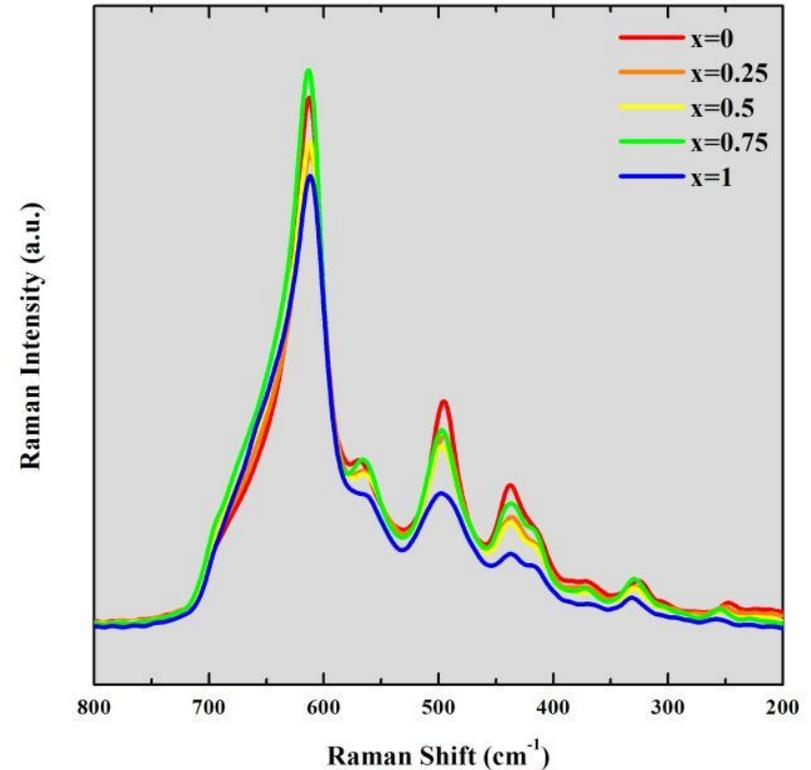
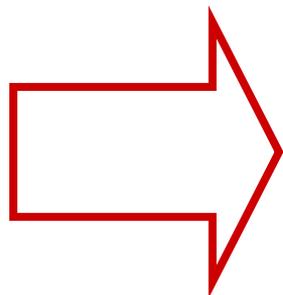


図. 固溶体系正極活物質のラマンスペクトル

ここまでのまとめ

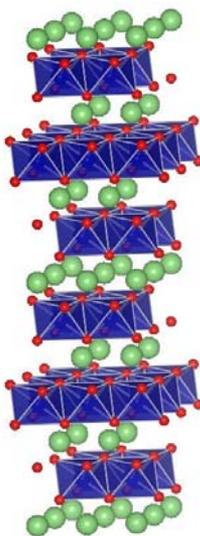
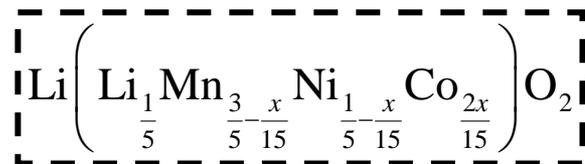
- ✓ 固相反応法によって合成されたサンプルは仕込み値通りの組成
- ✓ 初期の平均結晶構造の空間群は、 $P3_112$ か $C2/m$ に近い
- ✓ 初期のMn、Co、Niの価数は、それぞれ4+、3+、2+の状態に近い
- ✓ Mn, Co周りにLiが多く配置している
- ✓ 遷移金属層内のLiは3倍周期で配置している
- ✓ Li含有の少ない遷移金属層がランダムに挿入されることで、積層欠陥を起こしている
- ✓ 格子振動モードは、母物質の1つである Li_2MnO_3 に近い



- ◆ 結晶構造モデル・組成式の構築
- ◆ 中性子回折による軽元素を含めた構造解析

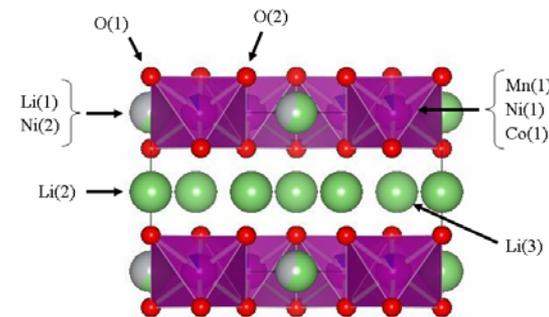
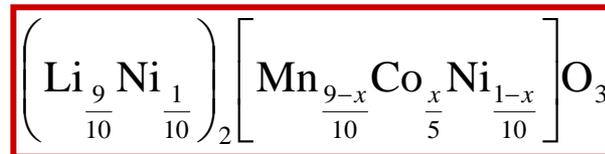
結晶構造モデルと組成式の構築

- 空間群 $C2/m$ 、遷移金属層内のLiサイトにNiが固溶した構造モデル
- 従来の112型から213型へ変更した組成式



空間群: 三方晶, $R-3m$, $Z = 3$
 格子定数: $a \sim 0.28 \text{ nm}$, $c \sim 1.43 \text{ nm}$

Atom	Site	Occupancy		Atomic Coordination		
		g	x	y	z	
Li(1)	3b	1	0	0	1/2	
Li(2)	3a	0.2	0	0	0	
Mn(1)	3a	$3/5-x/15$	0	0	0	
Ni(1)	3a	$1/5-x/15$	0	0	0	
Co(1)	3a	$2x/15$	0	0	0	
O(1)	6c	1	0	0		$z \sim 0.26$



空間群: 単斜晶, $C2/m$, $Z = 2$

格子定数: $a \sim 0.49 \text{ nm}$, $b \sim 0.85 \text{ nm}$, $c \sim 0.50 \text{ nm}$, $\beta \sim 109^\circ$

Atom	Site	Occupancy		Atomic Coordination		
		g	x	y	z	
Li(1)	2b	0.6	0	1/2	0	
Ni(1)	2b	0.4	0	1/2	0	
Li(2)	2c	1	0	0	1/2	
Li(3)	4h	1	0	$y \sim 0.66$	1/2	
Mn(1)	4g	$(9-x)/10$	0	$y \sim 0.17$	0	
Co(1)	4g	$x/5$	0	$y \sim 0.17$	0	
Ni(2)	4g	$(1-x)/10$	0	$y \sim 0.17$	0	
O(1)	4i	1	$x \sim 0.22$	0	$z \sim 0.23$	
O(2)	8i	1	$x \sim 0.25$	$y \sim 0.32$	$z \sim 0.22$	

中性子回折による軽元素を含めた構造解析

■ 回折計としては、茨城県のbeamラインBL20を利用

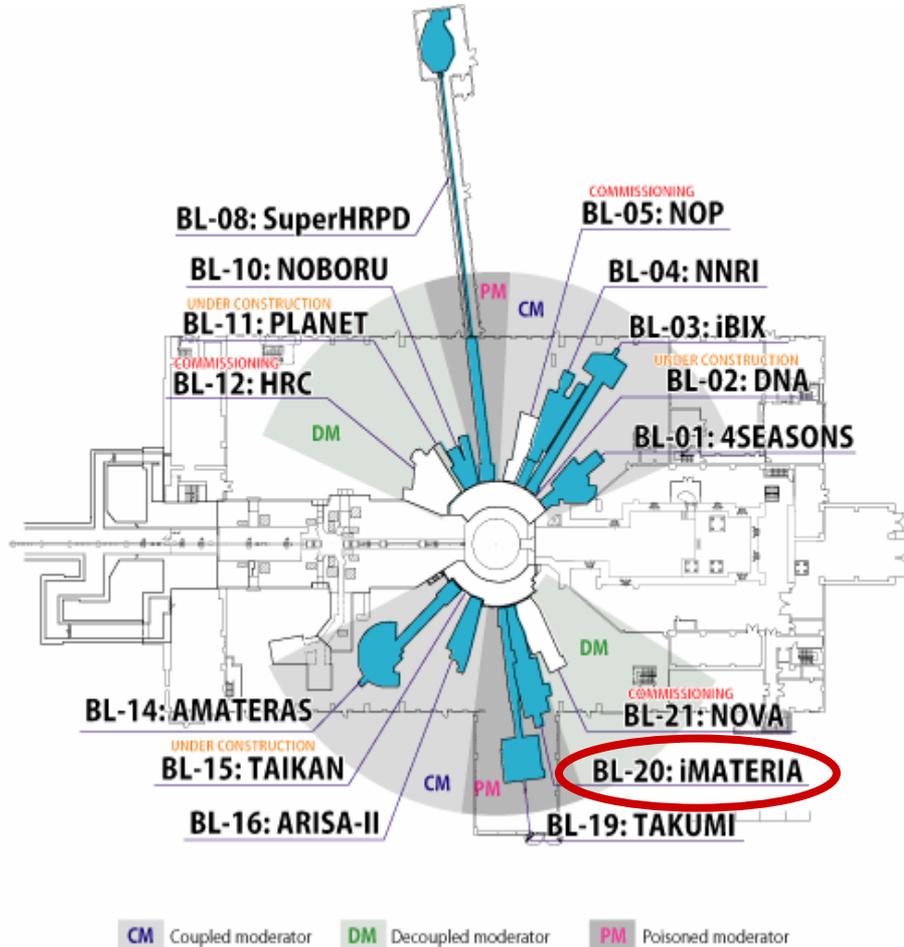


図. MLFのbeamライン配置図

iMATERIA

- 茨城県材料構造解析装置 -

JSNS BL20

Contact Person: 石垣 徹 (茨城大学) toru.ishigaki@j-parc.jp

- ・ 茨城県材料構造解析装置を中核とした新規材料構造評価システムの開発.
- ・ 高付加価値材料の創成.

- ・ X線では困難な水素やリチウムのような軽原子の位置と量が決定可能
- ・ 実験室X線並みの手軽さ
- ・ 原子サイズからナノ領域までの材料構想解析が可能
- ・ 短時間の測定 (数分程度)、従来の高エネ機構KENSの装置に比べて50-100倍の効率
- ・ 様々な特殊環境での測定が可能 (温度、圧力などの変化の測定、時間変化の測定)

- ・ 減速材:
非結合 (ポイズン) 型 37 mm厚さ側
- ・ L1=26.5m, L2=2-4.5m
- ・ ガイド管: 3Qc supermirror (14m)
- ・ TO チョッパー: 1 (at 10.53m)
- ・ ディスクチョッパー: 3 (at 7.5m, 11.25m, 18.75m)
- ・ 波長領域: 0.18 Å - 10.19 Å

- ・ 検出器
- ・ 2θ (高角バンク): 175° ~ 150° ± 30°
- ・ 2θ (特殊環境バンク): 100° ~ 80° + 35°-60°
- ・ 2θ (低角バンク): 10° ~ 40° ± 60°
- ・ 2θ (小角バンク): 0.7° ~ 5° ± 5°
- ・ 分解能 (高角バンク): ~ 0.16 % (const)
- ・ 強度: KEK-Siriusの約100倍

図. iMATERIAの概要

実験結果：中性子回折測定による平均構造の同定

■ 散乱長の違いにより、回折ピークの一部が消失

イオン	イオン半径 (nm)	元素	中性子散乱長 (fm)
Li+	0.76	Li	-1.9
Ni2+	0.69	Ni	10.3
Ni3+	0.56		
Co3+	0.545	Co	2.5
Co4+	0.53		
Mn4+	0.53	Mn	-3.73

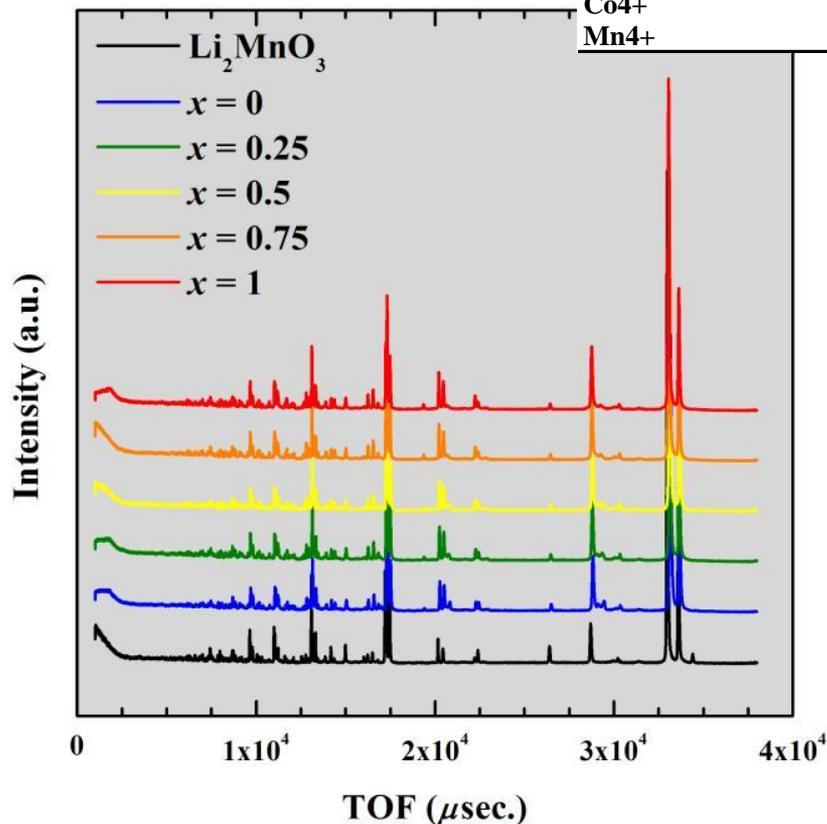


図. 中性子回折パターン

表. イオン半径と中性子散乱長。但し、イオン半径は6配位の場合。

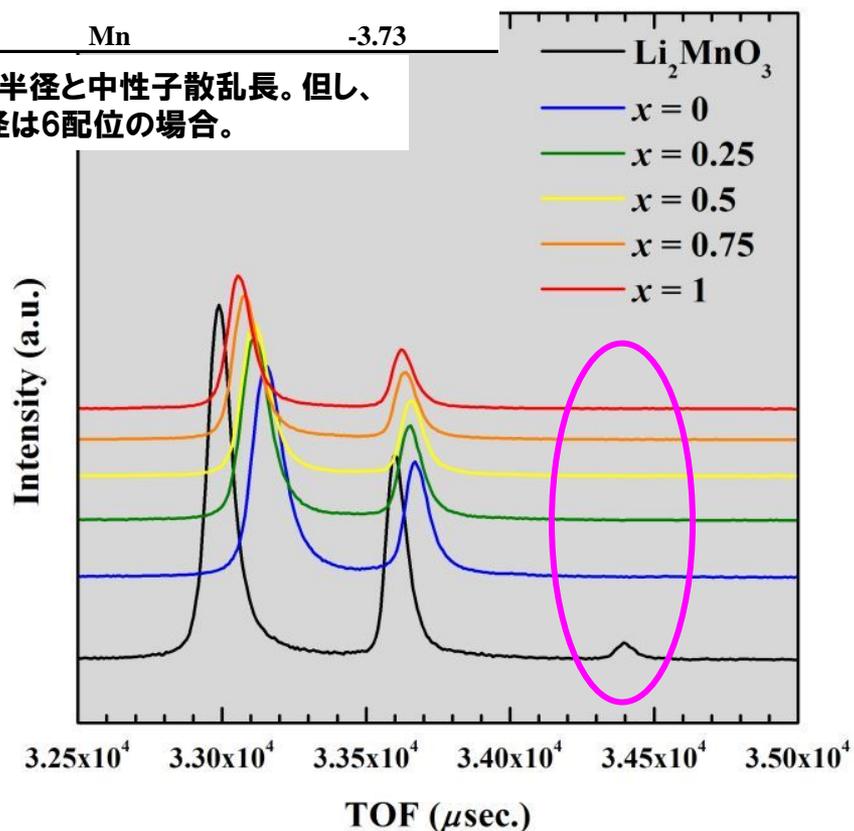


図. 中性子回折パターン (拡大)

実験結果：中性子回折測定による平均構造の同定

■ X線回折測定結果を初期値として、解析を行った

$R_{wp} = 9.14 \%$, $R_p = 7.02 \%$, $R_e = 4.72 \%$,
 $R_B = 6.32 \%$, $R_F = 9.92 \%$, $\chi^2 = 3.76$

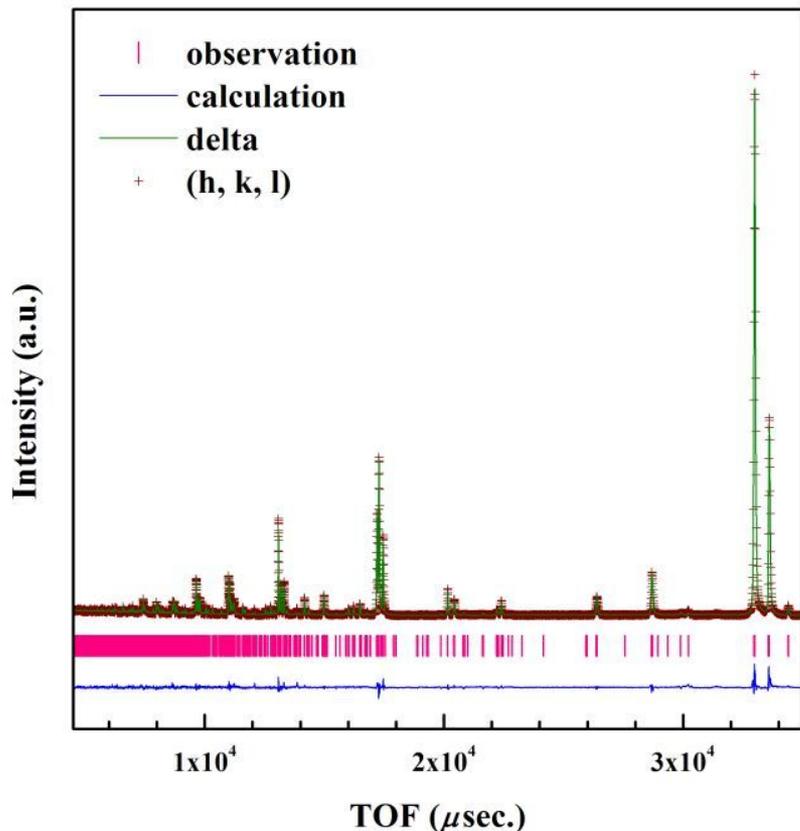


図. 母物質 Li_2MnO_3 に対するRietveld解析結果

$R_{wp} = 9.63 \%$, $R_p = 7.08 \%$, $R_e = 3.45 \%$,
 $R_B = 8.62 \%$, $R_F = 12.51 \%$, $\chi^2 = 7.80$

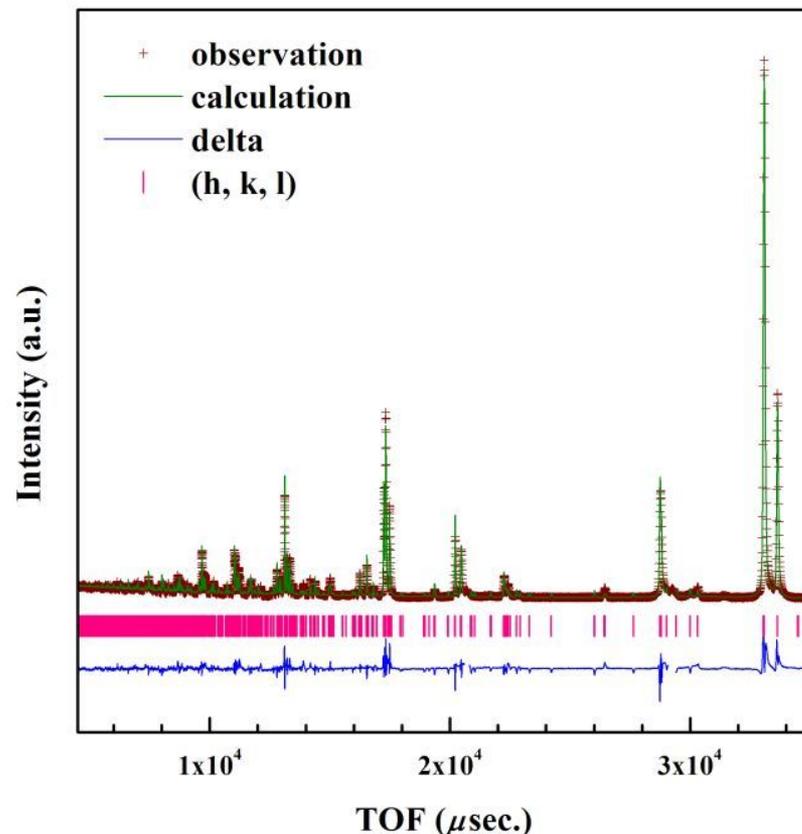


図. 置換量 $x = 0.5$ に対するRietveld解析結果

実験結果：中性子回折測定による平均構造の同定

■ 置換量 x (Co濃度) の増加に伴い、格子定数が一様に減少

サンプル	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (deg.)	V (nm ³)
Li ₂ MnO ₃	0.49265(1)	0.85310(1)	0.50208(1)	109.201(1)	0.19927(1)
置換量 $x = 0$	0.49452(1)	0.85646(1)	0.50292(1)	109.231(1)	0.20180(1)
置換量 $x = 0.25$	0.49485(1)	0.85652(1)	0.50304(1)	109.236(1)	0.20131(1)
置換量 $x = 0.5$	0.49452(1)	0.85646(1)	0.50292(1)	109.231(1)	0.20112(1)
置換量 $x = 0.75$	0.49419(1)	0.85554(1)	0.50282(1)	109.271(1)	0.20068(1)
置換量 $x = 1$	0.49392(1)	0.85519(1)	0.50259(1)	109.219(1)	0.20046(1)

表. Rietveld解析によって精密化された格子定数

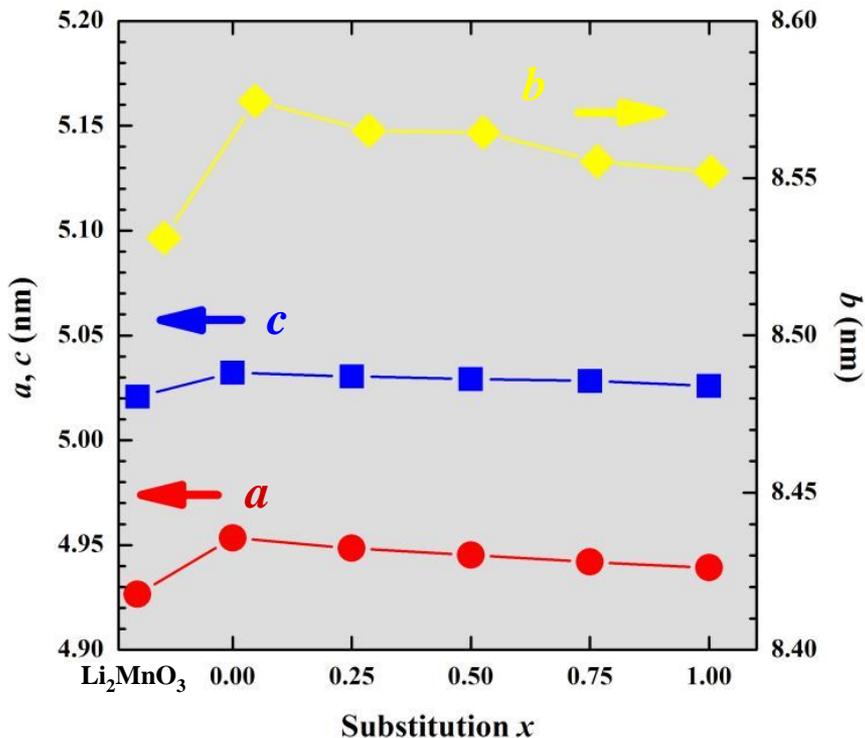


図. 格子定数 a, b, c の置換量 x 依存性

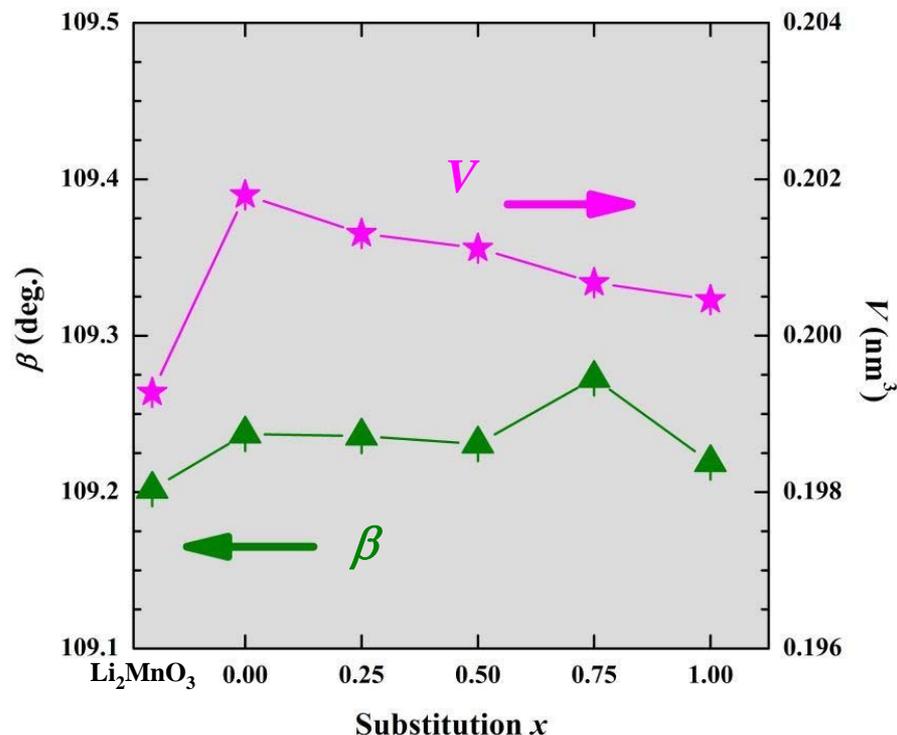


図. 格子定数 β 及び単位胞体積 V の置換量 x 依存性

実験結果：中性子回折測定による平均構造の同定

- 置換量 x (Co濃度)の増加に伴い、Li(2*b*)-O距離が減少
→ 遷移金属層のバックリングが解消される

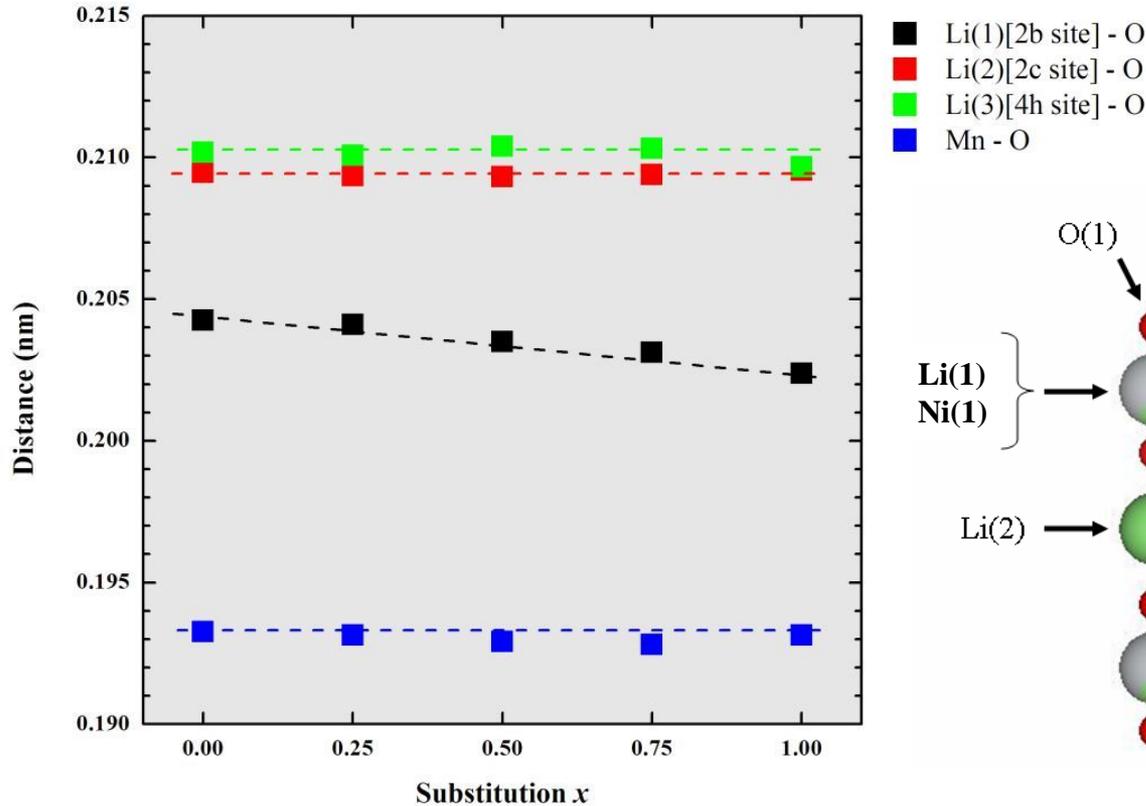


図. 平均原子間距離の置換量 x 依存性

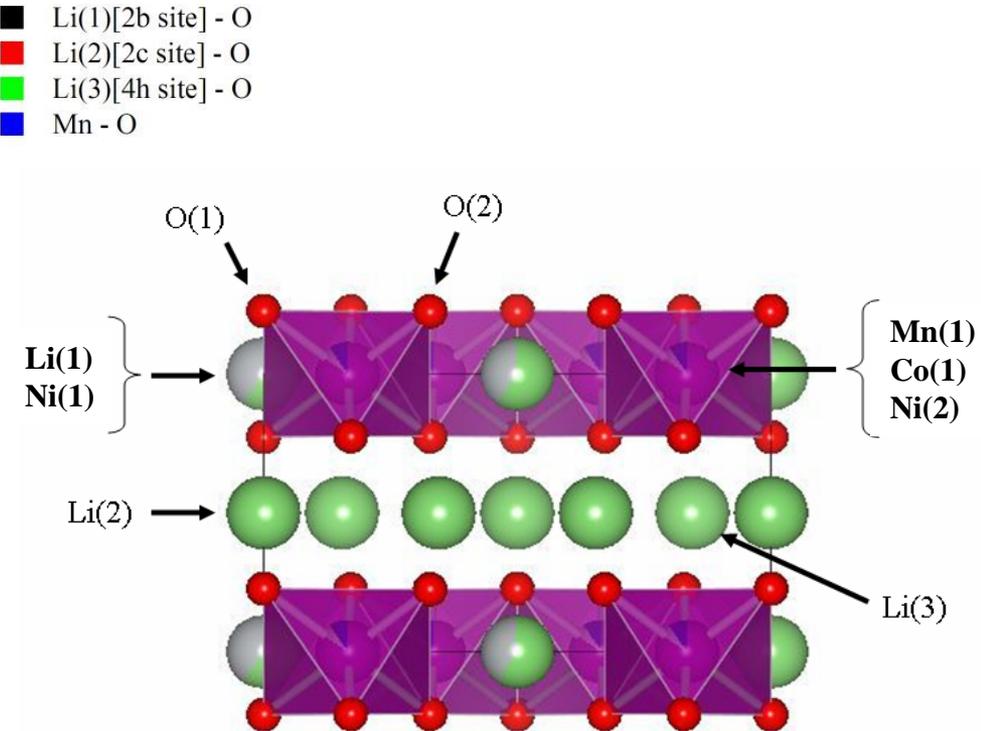


図. 解析に用いた結晶構造モデル

実験結果：充放電試験による充放電容量の確認

- 置換量 x (Co濃度)の増加に伴い、充放電容量が増加
→ 遷移金属層内のLiも容量発現に寄与

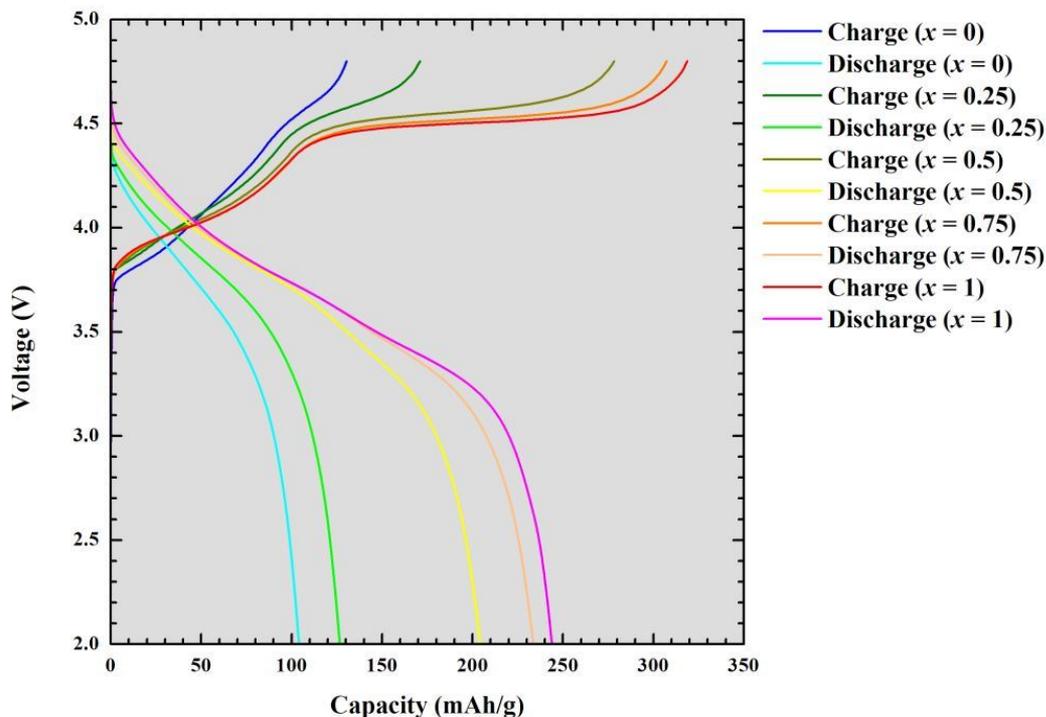


図. 固溶体系正極活物質の充放電曲線

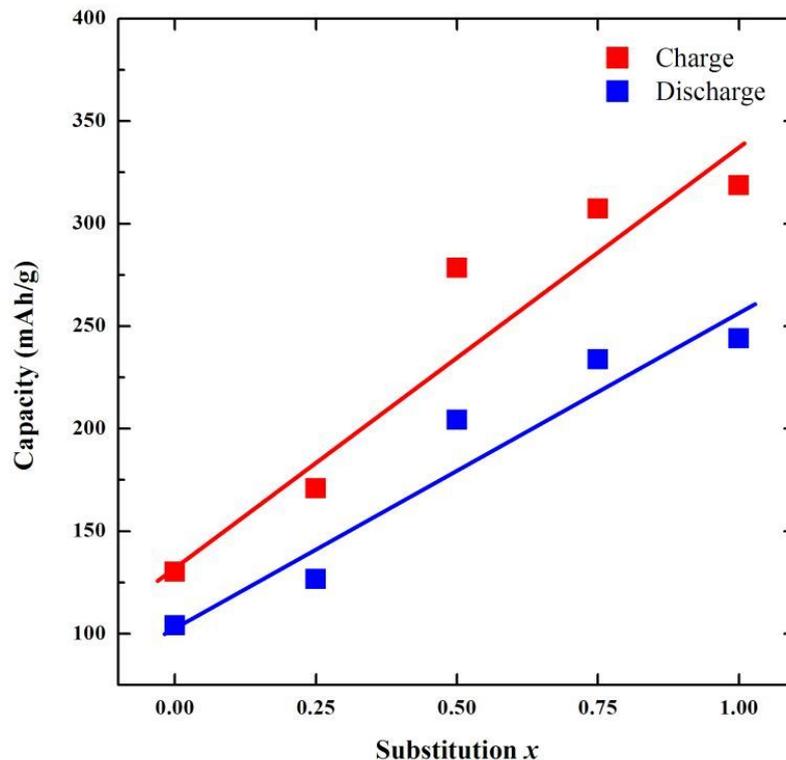


図. 充放電容量の置換量 x 依存性

まとめ

- 固溶体系正極活物質の初期結晶構造は、母物質である Li_2MnO_3 に類似した構造(空間群： $C2/m$)である。
- 固溶体系正極活物質において、「組成—構造—電気化学特性」の相関を見出した。
 - ✓ 置換量 x (Co濃度)の増加に伴い、遷移金属層が平滑化
 - ✓ 置換量 x (Co濃度)の増加に伴い、充放電容量が増加
 - ✓ 遷移金属層の平滑化によって、遷移金属層内のLiも充放電容量の増加に寄与
- この系における高容量発現機構の1つは、遷移金属層内のLiであると推測される。

今後の予定

- 積層欠陥を引き起こす遷移金属層
 - より正確な結晶モデルの構築
 - 積層欠陥と電気化学特性の確認

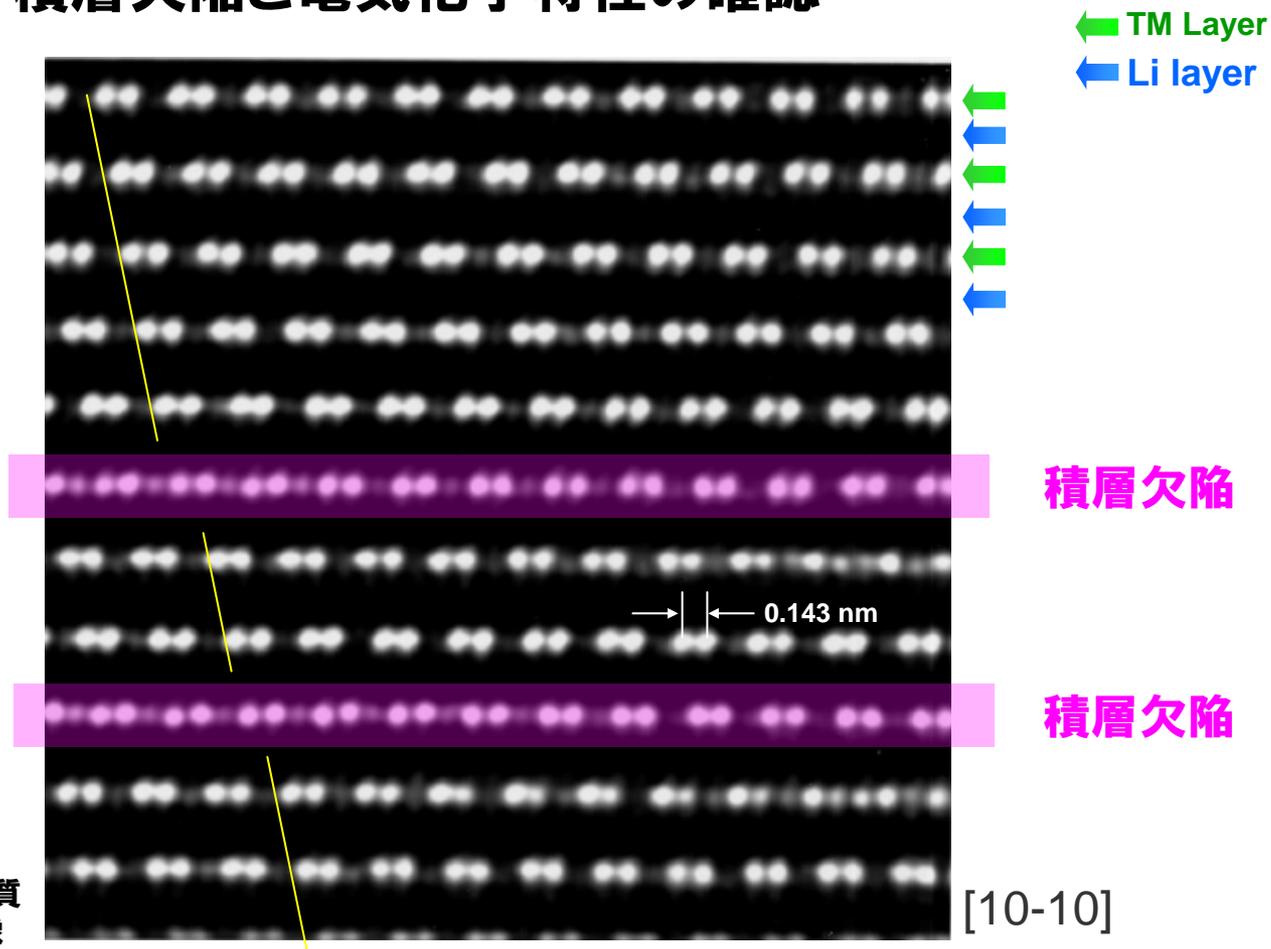


図. 固溶体系正極活物質
($x = 0.5$)のCs-STEM像

今後の予定

■ 2サイクル目以降の充放電曲線の変化

- 充放電試験中の結晶構造モデルの構築
- サイクル耐久性と結晶構造の相関確認

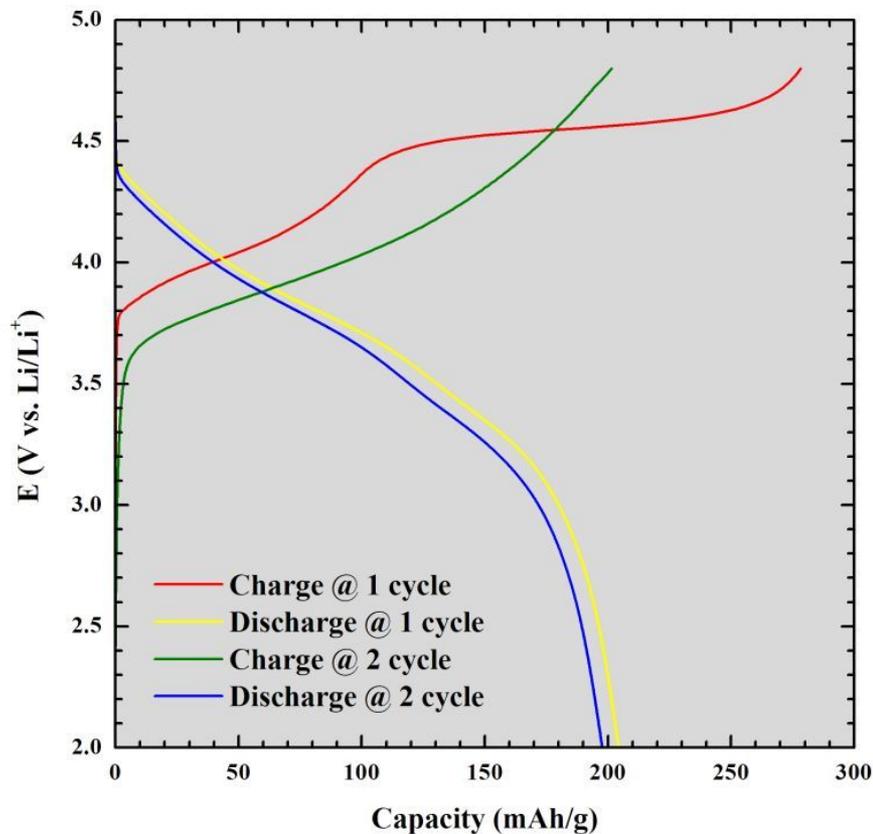


図. 固溶体系正極活物質($x = 0.5$)の充放電試験

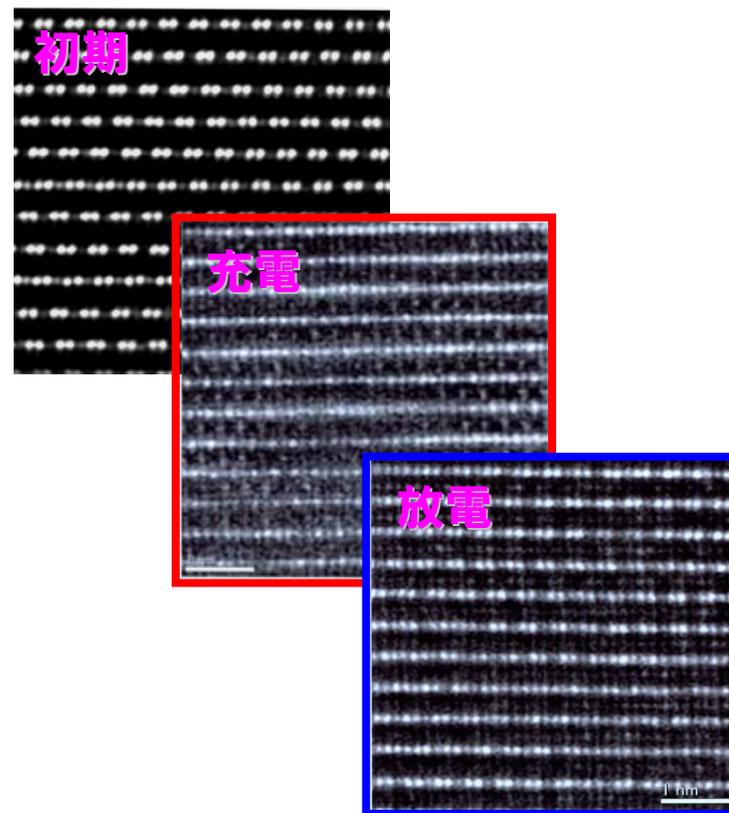


図. 充放電試験中のCs-STEM像

謝辞



本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発（Li-EADプロジェクト）」から委託を受けて実施致しました。関係各位に深く感謝致します。



本研究での粉末X線回折測定は、SPring-8のBLにて実施致しました。関係各位に深く感謝致します。



本研究での粉末中性子回折測定は、大強度陽子加速器（J-PARC）物質・生命科学実験施設の茨城県中性子ビームライン（BL20）材料構造解析装置（iMATERIA）にて実施致しました。関係各位に深く感謝致します。



本研究での中性子回折データを用いた構造解析は、「Z-Rietveld」を用いて実施致しました。関係各位に深く感謝致します。



本研究でのRietveld解析については、（独）物質・材料研究機構 茂筑高士主幹研究員にご協力をいただきました。深く感謝致します。