

リチウムイオン電池正極の低結晶層状構造を支える 2 種類の支柱

【概要】

高輝度光科学研究センター回折・散乱推進室の廣井慧博士研究員（現研究プロジェクト推進室任期制専任研究員）、尾原幸治主幹研究員、徳島大学の大石昌嗣准教授、京都大学の下田景士特定准教授、内本喜晴教授の研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 を利用した構造解析を行い、リチウムイオン二次電池（Lithium-ion battery, LIB）のリチウム過剰系層状酸化物（Li-rich layered oxide, LLO）正極において、2 種類の性質の異なる支柱を有する低結晶相が形成され、多量のリチウムイオンの脱離挿入を実現し、高い充放電特性を示すことを明らかにしました。

LIB は、ロッキングチェア型電池とも言われており、リチウムイオンが正極と負極を行き来することで充放電します。従来の正極材料は、充放電時に層状構造からリチウムイオンのみが脱離挿入し、材料の骨格構造が変化しないため可逆性の高い優れたサイクル特性を示します。しかし、高容量化を目指して多量のリチウムイオンを脱離すると、骨格構造を保つことが困難となり、サイクル劣化の原因となります。高容量正極材料として、LLO は従来の正極材料よりも多量のリチウムイオンを含有し、また多量のリチウムイオンを脱離挿入できますが、その高容量を実現している構造メカニズムの詳細はわかっていません。本研究グループは、放射光を利用した詳細な構造解析を行うことにより、遷移金属イオンによって形成される 2 種類の支柱が LLO 電極の初期充電後に存在することを突き止めました。一方の支柱は既に知られているもので、層状構造を支える代わりにリチウムイオンの拡散を阻害してしまいます。もう一方の支柱はリチウムイオン欠乏時にのみ現れるため、結晶構造の安定化と容易なイオン拡散を両立することができます。後者の支柱、「アダプティブピラー」こそが、LLO の高充放電容量を実現する鍵であることがわかりました。

この成果によってリチウム過剰系層状酸化物の更なる高性能化に指針が示されました。今後、アダプティブピラーの働きを最適化することによって、より高性能で、かつ安価な LIB の開発に結びつくことが期待されます。

今回の研究成果は、2022 年 9 月 2 日（金）19 時 00 分（日本時間）に国際科学雑誌 「small」 のオンライン版に掲載されました。

【研究の背景】

リチウムイオン二次電池(Lithium-ion battery, LIB)は、既に数多くのポータブルデバイスに組み込まれており、もはや現代社会において欠かすことができません。既存のデバイスの長時間駆動を実現し、電気自動車の普及や大規模蓄電システムの構築に伴う需要の高まりに応えるためにも、LIBの充放電容量のさらなる向上が求められています。LIBは、大別すると正極、負極、電解質から構成されていますが、正極はLIBの充放電容量に大きく寄与する部材であることから、これまでにさまざまな正極材料が開発されてきました。次世代正極材料として注目されているリチウム過剰系層状酸化物(Li-rich layered oxide, LLO)は、リチウム層と遷移金属層が交互に積層した層状結晶構造(図1)で構成され、大きな充放電容量を示すことが知られています(図2)。通常正極材料では、過充電によってリチウムイオンを過剰に脱離させると結晶構造が変化してしまうため、充放電容量が大幅に低下してしまいます。一方で、 Li_2MnO_3 と $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を混合することで得られるLLO材料は、骨格構造を保ちながらもより多量のリチウムイオンを可逆的に脱離挿入できることから、その充放電容量は既存材料と比べて1.5倍にも達します。しかしながら、このLLO正極材料がどのようなメカニズムによって結晶構造を安定化し、これほど大きな充放電容量を実現しているのかは明らかになっていませんでした。

【研究内容と成果】

本研究グループは、大型放射光施設 SPring-8【注1】の高エネルギーX線回折【注2】ビームライン BL04B2にて、モル比 3:7 の Li_2MnO_3 と $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ から合成される LLO 正極材料である $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ に対して X線全散乱測定【注3】を実施しました。この測定から、2原子間の相関の強さを表す量である Pair distribution function (PDF)【注4】を得ました(図3(a))。さらに、本研究グループが独自に開発を行ってきた「BL04B2 専用の結晶 PDF 解析ソフトウェア」を駆使することで、充放電サイクルの進行に伴う $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の結晶構造の変化を詳細に調べました。その結果、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ に対して以下の2点を見出しました。まず、(1) 合成直後に Li_2MnO_3 と $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の2つの結晶相で構成されている正極材料は、初期充電過程の半充電までは $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 結晶相からのリチウムイオン脱離だけが起こりますが、さらに充電を進めることで結晶相同士の混合が起こり始め、不可逆的に LLO 結晶相 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ が形成することが確認されました。図2のように、本材料は初期充電過程において2段階の反応をすることが知られていましたが、新規層状構造相の形成は後半の電位平坦部にて起こることが明らかになりました。また、(2) この LLO 結晶相 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ では、金属層中の遷移金属イオンの一部がリチウム層に漏れ出すことで形成する支柱(ピラー)が2種類存在し、これらが層状構造を安定化させていることを突き止めました。図3(b)は、空間群 $R\bar{3}m$ の結晶相中における、充放電状態に対する遷移金属元素占有率の変化を示したものです。リチウム層の中には遷移金属が占有できる2箇所のサイト(Li八面体サイト、Li四面体サイト)がありますが、充放電状態に対する応答が明確に異なっています。このことから、遷移金属がLi八面体サイトを占有することによって形成する支柱は充放電サイクルの進行にかかわらず殆どその個数が変化しない一方で、Li四面体サイトに形成する支柱は充電状態でのみ出現し、放電状態では姿を消す特異な挙動を示すことがわかりました。本研究グループでは、前者の支柱を「リジッドピラー」、後者を「アダプティブピラー」と呼ぶことにしました(図4)。いずれも正極のリチウムイオンが脱離している充電状態では、支柱としてリチウム層を支え、結晶構造の崩壊を防ぐ働きをします。しかし、充放電を行う際、これらの支柱の特性の違いがリチウムイオンの拡散に影響します。リチウム層の一部を常に占有するリジッドピラーはリチウムイオンの移動を妨害してしまいますが、アダプティブピラーはリチウムイオンが存在すると姿を消すため、移動を妨害しません。このように、LLO正極材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ では、アダプティブピラーの働きによって高いリチウムイオン伝導度と層状構造の安定化が両立しているため、大きな充放電容量が実現していることが明らかになりました。

【今後の展開】

今後は、Ni, Co, Mn の組成を変化させた LLO 正極材料に対しても同様の解析を進め、アダプティブピラーの数および充放電容量への影響を系統的に調査します。そうすることで、適切なアダプティブピラーの数や、元素ごとの支柱としての働きをよりつぶさに明らかにすることができるでしょう。特に、価格が高く社会情勢の影響を受けやすいコバルト金属の含有量を低減するための指針を得られると考えられ、より高性能で、かつ安価な LIB の開発に結びつくことが期待されます。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (20H02846, 20K15031)、新学術領域研究 (研究領域提案型) 「高度計測の統合利用による蓄電固体界面の物理化学局所状態の解明」 (代表者: 雨澤 浩史, 19H05814) の支援を受けて行われたものです。また、本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING・JPNP09012) プロジェクトの支援を受けて行われたものです。

【論文情報】

題名: Adaptive cation pillar effects achieving high capacity in Li-rich layered oxide, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn)

日本語訳: リチウム過剰系層状酸化物 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn) の高容量を実現する遷移金属イオンのアダプティブピラー効果

著者: 廣井 慧、大石 昌嗣、尾原 幸治、下田 景士、株丹 大輝、内本 喜晴

ジャーナル名: small

オンライン掲載日: 2022 年 9 月 2 日 (金) 19 時 00 分 (日本時間)

DOI: 10.1002/sml.202203412

【参考情報】

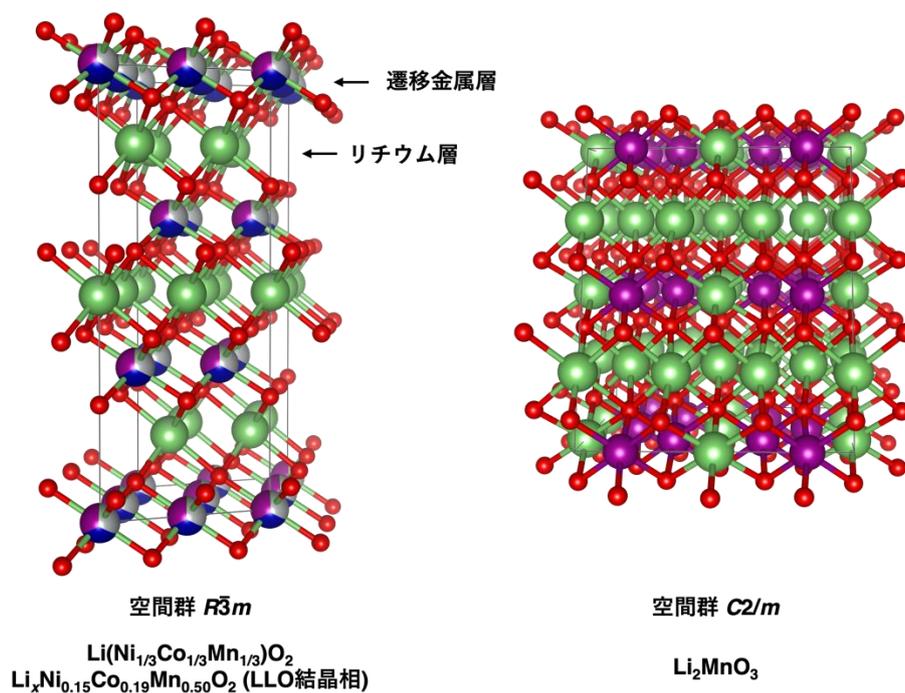


図1 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, LLO および Li_2MnO_3 の結晶構造。緑はリチウム、赤は酸素、その他の色は遷移金属 (Ni, Co, Mn) を示す。

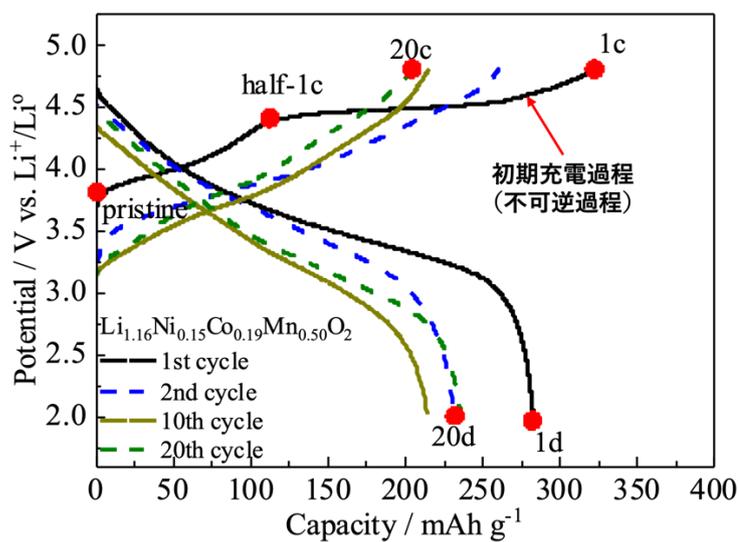


図2 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 0.7\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を混合することで得られる LLO 材料の充放電曲線。なお、 LiCoO_2 や $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の実容量は 160 mAh g^{-1} 程度とされている。

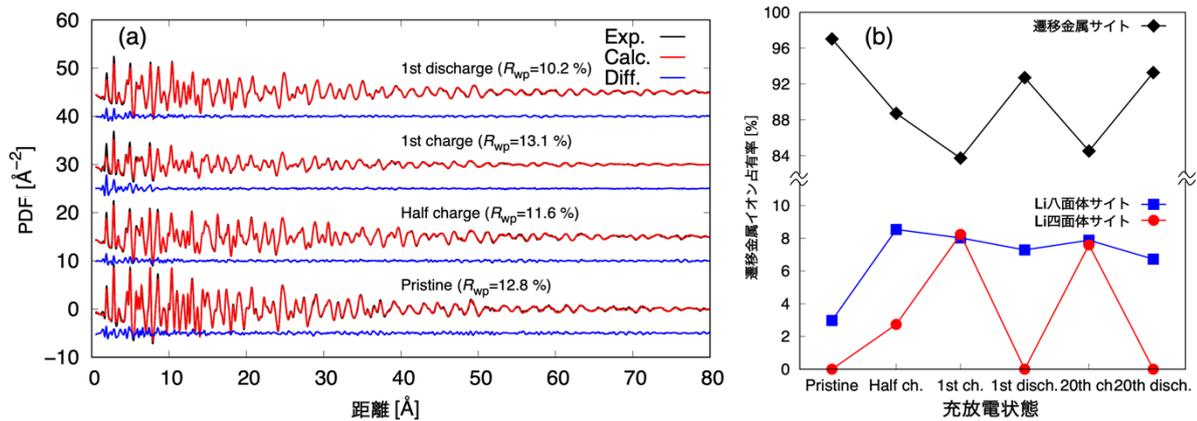


図3 (a) SPring-8、BL04B2 で実施した X 線全散乱測定によって得られた各試料の PDF。黒は測定値、赤はモデル構造による計算値で、青はそれぞれの残差である。図中に記されているフィッティングの指標 R_{wp} は、10–120 \AA の範囲で計算されたものである。(b) 充放電状態に対する遷移金属元素の占有率変化。3つのサイト上の占有率の和が100%となるように規格化している。

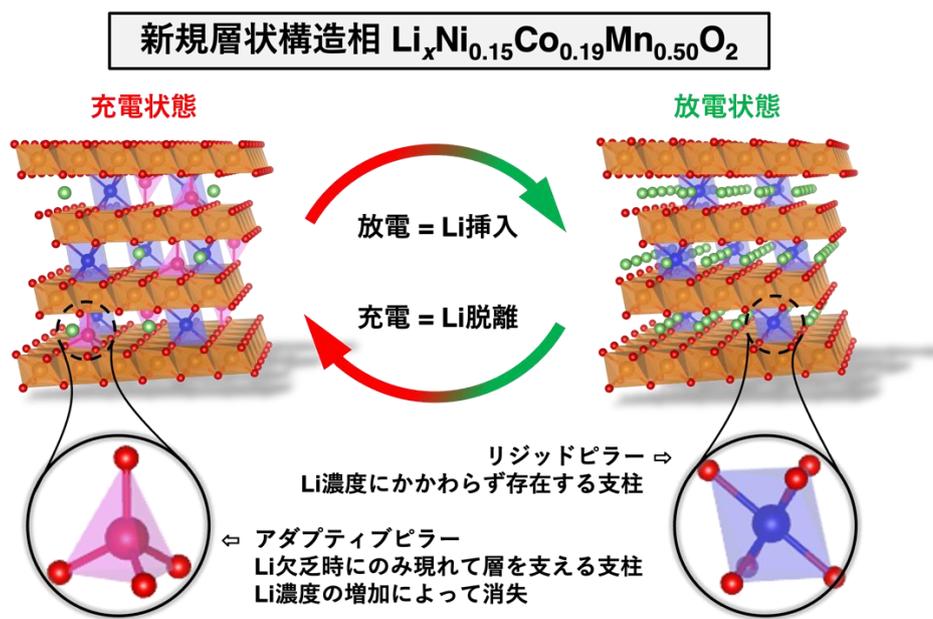


図4 新規層状構造の安定化に寄与する2種類の支柱。これらの支柱はリチウムイオン濃度に対して異なる応答を示す。支柱は遷移金属元素がリチウム層に漏れ出すことによって形成される。

【用語解説】

※ 1. 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある理化学研究所が所有する世界でもトップクラスの放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV の略。放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

※ 2. X線回折

試料に X 線を照射すると、構成原子の周りにある電子によって X 線が散乱する。結晶のように、構成原子が規則的に配列している場合、散乱された X 線はある特定の散乱角度でのみ強め合う回折現象が起こる。これによって生じる回折 X 線をブラッグピークと呼び、回折角やピーク強度、ピーク幅を解析することで、結晶格子に関する構造情報を得ることができる。

※ 3. X線全散乱

主に、非晶質・液体などの不規則な原子配列を解析するために行う高エネルギー X 線を使用した実験手法のこと。得られた全散乱データをフーリエ変換することによって後述の Pair distribution function が得られ、非晶に関する局所的な構造情報を得ることができる。結晶に対して行くと、周期構造を反映して長距離まで 2 原子間の相関が残存する挙動が観測される。

※ 4. Pair distribution function (PDF)

前述の X 線全散乱測定によって得られ、2 原子間のある相対位置における存在確率に対応する関数。PDF を利用した構造解析方法は一般に PDF 解析と呼ばれる。