

博士論文（要約）

充放電における リチウムイオン電池正極材料の 構造変化に関する速度論的考察

高橋 伊久磨

論文の内容の要旨

論文題目

充放電におけるリチウムイオン電池正極材料の構造変化に関する速度論的考察

氏 名 高橋 伊久磨

要旨

電気自動車用電源のリチウムイオン電池 (LIB)には、特に五大性能として、エネルギー密度、コスト、安全性、寿命、レート特性に関して高い性能が求められている。この中のレート特性に関しては、電極活物質/電解液界面における Li イオンの電荷移動反応、電極活物質の相変化、合材電極中における Li イオン拡散、電解質を介した正負極間の Li の移動の階層的な反応の中で最も遅い律速反応で決まる特性である。しかしながら、セルの構成材料、セル構造、および電池作動条件・環境により律速反応が変わるため、単純に議論をすることは難しく、発展途上の領域である。本研究では、この中の律速反応となり得る電極活物質の相変化について着目した。LIB の電極材料は、基本的に Li 組成に対応した構造で電位が決まる。用いられる材料系としては、一般的に充放電において平衡論的に可逆な構造変化を持つ系が選定されるが、実際の電池作動下では充放電の電気化学特性に非対称な挙動を示すことが多い。この非対称性挙動は、非平衡状態における不可逆な構造変化を示していると考えられる。そこで、LIB の正極活物質の代表的な結晶構造であるオリビン型、スピネル型、層状型の三種類の構造を持つ LiFePO_4 (オリビン型)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (スピネル型)、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ (層状型)に対して、充放電中の非平衡状態における構造変化を明らかにし、非平衡状態の構造が電気化学特性に与えるメカニズム、およびその要因について考察することを本研究の目的とした。

第 1 章では、研究背景と研究目的について述べた。

第 2 章では、高入出力可能な LIB 正極材料として広く実用化されているオリビン型 LiFePO_4 において、*Operando* X-ray Diffraction (XRD)測定を用いて、高速充放電下の相転移挙動について検討を行なった。 LiFePO_4 における充放電は、Li-rich (LFP)相と Li-poor (FP)相の二相共存状態で反応が進行する系である。しかし、高速充電中の非平衡状態において、放電過程のみ選択的に準安定相である FP 相と LFP 相の中間の組成を持つ L_xFP 相が生成され、充電過程ではこの L_xFP 相は生成されないことが明らかとなった。さら

に、この L_xFP 相が電気化学特性に与える影響として、 L_xFP 相から Li -rich 相への相転移が不可逆な反応であることから、高速放電時の放電容量が低下することを見出した。このことが、高速充放電時における充放電の不可逆容量が増加する要因であると推定した。

第 3 章では、次世代高エネルギー LIB 正極材料として注目されている高電位作動スピネル型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ に関して、本研究で確立した温度制御 *Operando* XRD, X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)測定手法を用いて、異なる温度下における充放電時の相転移挙動について検討を行なった。この $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料は、熱力学的には $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4 (Li1) \rightleftharpoons Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4 (Li0.5)$, $Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4 (Li0.5) \rightleftharpoons Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4 (Li0)$ の二段階の二相共存反応により、充放電反応が起こる系である。高温時の充放電においては、充放電ともに上記二相共存状態で反応は進行する。しかし、低温時における充電では $Li1$ 相から $Li0.5$ 相へ相転移するが、 $Li0$ 相への相転移が進行せず $Li0.5$ 相で留まり、一方低温時における放電では、 $Li0.5$ 相は観測されず、未反応の $Li0$ 相と完全放電状態の $Li1$ 相の二相の状態となることを見出した。低温時の充放電容量低下は、このような非対称な相転移挙動による生じることが明らかとなった。この非対称な相転移挙動の要因としては、 $Li1$ 相 $\rightleftharpoons Li0.5$ 相 (E_{a1})と $Li0.5$ 相 $\rightleftharpoons Li0$ 相 (E_{a2})の活性化エネルギーがそれぞれ、 29 kJ mol^{-1} , 46 kJ mol^{-1} と大きな差があることによる。つまり、低温では $Li0.5$ 相 $\rightleftharpoons Li0$ 相の活性化障壁 (E_{a2})が高いため反応が進行せず $Li0.5$ 相の状態で留まるが、放電過程では $Li0.5$ 相 $\rightleftharpoons Li0$ 相の活性化障壁 (E_{a2})が高いため多くは未反応の $Li0$ 相の状態で残り、一部 (E_{a2})の活性化障壁を越えた反応種は $Li1$ 相 $\rightleftharpoons Li0.5$ 相の活性化障壁 (E_{a1})が低いため、 $Li0.5$ 相に留まらず $Li1$ 相まで反応が進行することを明らかにした。

第 4 章では、次世代高容量 LIB 正極材料として注目されている Li 過剰層状型 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.53}O_2$ に関して、元素、およびサイト選択性のある Diffraction Anomalous Fine Structure 測定を用いて、遷移金属層と Li 層間の Mn と Ni の移動現象の温度依存性を評価し、その移動現象が充放電特性に与える影響について検討した。

その結果、活物質中の Mn と Ni は充電過程で遷移金属層から Li 層へ、放電過程では Li 層から遷移金属層へ移動することが明らかとなった。 Mn の移動現象においては、 Mn の酸化還元と相関性を持ち、一方 Ni の移動現象においては、 Li の組成量と相関性持つことを示唆する結果が得られた。これらの移動現象の温度依存性としては、高温では移動量が多く、それに伴い充放電ともに容量が増加する。しかし、低温では高温と比較して移動量が少なく、それに対応して充放電容量は低下する。この Mn と Ni の移動現象は、低温放電時における容量低下に影響を与えている可能性が考えられる。放電末期において、高温では Li 層中の Mn , Ni ともに遷移金属層へ移動し、 Li 層中における Li は拡散可能である。しかし、低温では Li 層中の Mn , Ni が移動せず多く残るため、これが Li 拡散の阻害となり急激な電位低下を引き起こすと推定した。

第 5 章では、検討を行なった三種類の活物質について、充放電中の非平衡状態における構造変化と、その非平衡状態の構造が電気化学特性に与えるメカニズムについてまとめた。そして、オリビン型の LiFePO_4 とスピネル型の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に共通する二相共存反応系において、充放電で非対称な相転移挙動を示す要因について考察を行ない、結論とした。二相共存反応による相転移系では、熱力学的に安定な状態となる固溶相を経由する反応は、活性化障壁を低くさせる傾向が得られており、この反応パスが非対称性挙動と関係していることが推定される。このことから、二相反応系のレート特性向上に向けた材料設計指針としては、相転移反応がスムーズに進むために、熱力学的に低温においても固溶相が現れる材料設計が有効だと考えられる。