

理想電極界面を用いたリチウムイオン二次電池正極の 表面構造変化検出による反応機構解明

Surface Structure of Lithium Battery Electrodes : using In-situ X-ray Diffraction and Epitaxial Thin-film

阿部 真知子^a, 平山 雅章^b, 鈴木 耕太^b, KyungSu Kim^b, 粉生 守^b,
南嶋 宏映^b, 菅野 了次^b, 田村 和久^c, 水木 純一郎^c
Machiko Abe^a, Masaaki Hirayama^b, Kouta Suzuki^b, KyungSu Kim^b, Mamoru Komo^b,
Hiroaki Minamishima^b, Ryoji Kanno^b, Kazuhisa Tamura^c, Junichiro Mizuki^c

^aトヨタ自動車, ^b東京工業大学, ^c日本原子力研究開発機構

^aToyota Motor Corporation, ^bDepartment of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology,

^cJapan Atomic Energy Agency, Synchrotron Radiation Research Center

リチウムイオン二次電池の正極活物質である層状岩塩型 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、充放電時に表面近傍とバルクで異なる挙動を示すことが報告されている[1]。そこで本課題では $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と同様に層状岩塩型構造であり、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と比較して高容量である正極材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の充放電時の表面とバルクの劣化機構を明らかにすることを目的とした。そのためにパルスレーザー堆積法にて作製した $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜電極を用いて、in-situ X線表面回折測定を行った。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ では電気化学反応に伴い、反射のシフトや反射強度の変化が確認され、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ はLi脱挿入に伴い構造変化することが明らかとなった。

キーワード： リチウムイオン二次電池、エピタキシャル薄膜、X線回折

背景と研究目的：

近年、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車やEV車の実用化が進んでいるが、更なる車両性能向上のためにはリチウムイオン二次電池の飛躍的な特性向上が望まれている。次世代電池の開発には、電極、電解液など材料自身の特性向上が重要であるが、電極と電解質界面における電荷移動、イオン拡散、副反応等もまた電池特性に大きな影響を与える。しかし、従来用いられてきた多結晶電極では粒界などの影響により律速過程となっている電極/電解質界面での反応と内部で起こる様々な反応が分離できず、反応機構の理解を妨げている。そこで開発を加速化させるためには、電極/電解液界面における電荷移動、イオン拡散、副反応等を明らかにすることが必要であると考えられる。

これまでに我々は、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた薄膜を正極に用いた電池を作製し、BL14B1にてin-situ X線反射率測定やX線表面回折測定から電極/電解液界面とバルクで起きる反応が全く異なることを明らかにしてきた[2]。またin-situ X線回折測定ではX線入射角を臨界角以下から臨界角近傍の範囲で制御することでX線の侵入深さを変化させて、最表面から電極内に至る表面構造を検出した。その結果、薄膜表面とバルクでは観測された二つの反射の強度比が異なることやバルクのみで観測された反射が存在することが分かり、深さ方向の変化を捉えることが可能であることが分かった[3]。

本研究では車載用リチウムイオン二次電池の正極の一つとして注目されている層状岩塩型酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に着目した。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は熱安定性が高いという特長を持つが耐久性に課題がある。電極劣化は電気化学反応の開始点である電極と電解液界面を起点にして進行すると考えられるため耐久性低下のメカニズムを理解するには、電池反応下における電極の表面構造変化を明らかにすることが重要である。これまでに $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に関する表面構造変化の報告例はないため、本課題では $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の耐久性メカニズム解明を目的として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜をモデル正極としたin-situセルを作製し、X線表面回折測定で、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 薄膜表面・バルクの構造変化をその場観測し、最表面から電極内に至る表面構造変化を明らかにすることを試みた。

実験：

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜はパルスレーザー堆積法により Nb を 0.5% ドープした SrTiO_3 単結晶の(110)面上に作製し、(118)配向した層状岩塩型の薄膜(以下、LNCM(118)と記す)を得た。薄膜の膜厚は STEM 観察から 30 nm であることを確認している。薄膜模式図を Fig.1 に示す。

得られた薄膜を正極に用いて、負極に Li、電解液に 1M-LiPF₆ を支持電解質とした EC/DEC(3/7) < Ethylene Carbonate(EC), Diethyl Carbonate(DEC) > を用いて in-situ セルを作製した。In-situ セルでは上面に正極を置き、入射ならびに回折 X 線が透過可能になっている。セル模式図を Fig.2 に示す。In-situ X 線回折測定は、BL46XU に設置されている HUBER 製 8 軸回折計を用いて試料の角度を調整し、発生した X 線は幅 0.02 mm・高さ 0.5 mm の発散スリットで発散角を制限し、試料中で回折された X 線は幅 1.0 mm・高さ 0.2 mm の受光スリットで収束させて NaI シンチレーションカウンターを用いて検出した。X 線のエネルギーは電解液を透過可能な 15 keV とした。

電池反応はポテンショスタットを用いて電圧制御で進行させた。開回路電位(OCV)、電圧印加後の各過程において、表面並びにバルク回折測定を行った。測定は面直 118、面内 114 反射について行った。基板面方位を軸として回折計を走査するために、 H, K, L 空間座標系を用いた。立方晶 SrTiO_3 (110) 基板については、法線方向 $\langle 110 \rangle (h=1, k=1, l=0)$ を L ($L=h+k$) とし、 L に垂直な方向に H ($K=l$)、 K ($K=h-k$) とした正方晶の $(H, K, L)_{tetra}$ を用いた。設定した H, K, L 座標系において、 $L=0$ の方位は面内方向であり、 L の値を制御することで面内反射測定時の X 線入射角を規定できる。面内 114 反射の測定において、 L スキャン時の回折強度変化(Fig.3)から最大強度を得られた角度 L_{max} を臨界角と考え、極めて X 線入射深さが小さい(数 nm と予想される) L_{max} 以下とすることで、表面での構造変化を検出した。

結果および考察：

Fig.4 に電気化学反応に伴う LNCM バルク 118 反射の回折図形を示し、Fig.5 に LNCM 表面 114 反射の回折図形を示す。横軸は面間隔 d に変換している。OCV の時点で回折ピークは 2 つに分離しており、LNCM 薄膜は 2 種類の構造を持つと考えられる。バルクでは Li 脱挿入を繰り返すにつれて回折ピークがブロードになり、複数の構造の存在が示唆された。表面では初期充電 4.5V 時点で回折ピークがブロードになっており、電極内よりも早く構造に乱れが生じた。本課題により、充放電反応中における $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 電極表面挙動を追跡することに初めて成功し、表面では電極内よりも劇的な構造変化を示すことを明らかにした。本実験の結果から、電極表面での構造変化が充放電サイクルを重ねるなかで徐々にバルクへ進行していくと考えられ、表面における構造変化が耐久性低下に関連していることが示唆される。表面処理などの手法により、表面構造変化を抑制することで耐久性が向上する可能性を見出すことができた。

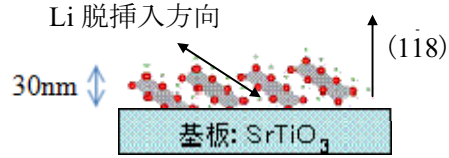


Fig.1. Schematic drawing of LNCM(118)

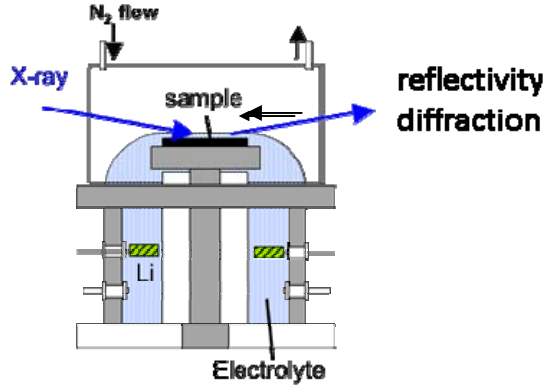


Fig.2. In-situ cell image

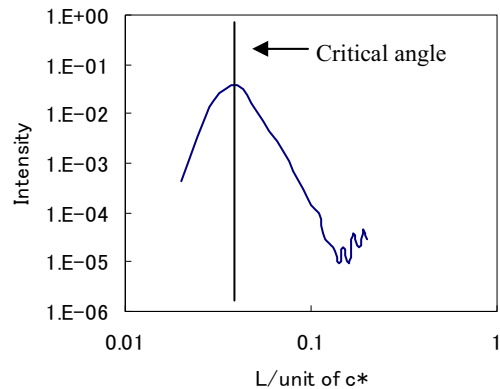


Fig.3. L scan spectrum of the surface 114 peak for the LNCM(118)

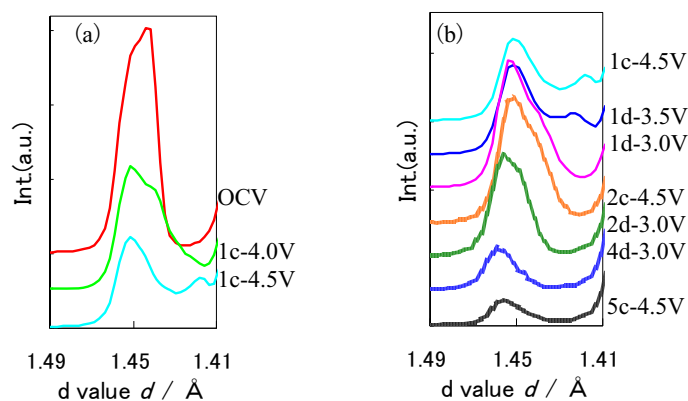


Fig.4. In-situ XRD patterns of the bulk $11\bar{8}$ peak for the LNCM($11\bar{8}$) during the first charging (a) and charge discharging (b)

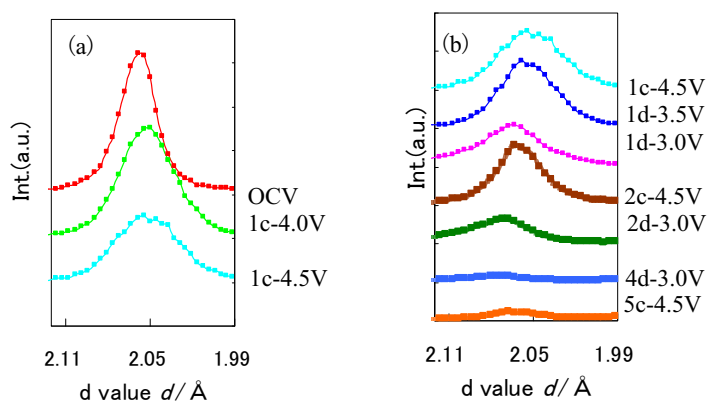


Fig.5. In-situ XRD patterns of the surface $11\bar{4}$ peak for the LNCM($11\bar{8}$) during the first charging (a) and charge discharging (b)

今後の課題：

より詳細に劣化メカニズムを明らかにするためには、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 薄膜の表面処理を行った試料について、in-situ X線表面回折測定を行い、表面構造変化と耐久性の関係を明らかにする必要がある。

参考文献：

- [1] S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, and Y. Ukyo, *J. electrochem. Soc.*, **156**, 371, (2009).
- [2] M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura and J. Mizuki, *Electrochim. Acta*, **53**, 871, (2007).
- [3] K. Sakamoto, H. Konishi, N. Sonoyama, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Power Sources*, **174**, 678, (2007).