

LIB 正極活物質の膨張収縮評価のための SPring-8 放射光を使った精密結晶構造解析

森下 正典 (山形大学 次世代電池研究室, morishita@yz.yamagata-u.ac.jp)
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)
 伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)

High-resolution crystal structure analysis with SPring-8 synchrotron radiation for expansion/contraction evaluations among LIB cathode active materials

Masanori Morishita (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

リチウムイオンバッテリー (LIB) の劣化原因のひとつは、充放電に伴う活物質の膨張収縮による電極内部の電子パスの寸断である。SPring-8放射光を使った精密結晶構造解析により、それぞれの充電状態 (S.O.C.) と活物質の膨張収縮の関係を明らかにできた。その結果、リチウム過剰三元系活物質(NMC)では、膨張収縮は、S.O.C.に対して単調でないことがわかった。

Abstract

One of the factors for lithium-ion battery degradation is the disruption of electron paths inside electrodes, due to the expansion and contraction of the active material caused by charging and discharging. High-resolution Crystal Structure Analysis using SPring-8 synchrotron radiation has clarified the relationship between the state of charge (S.O.C.) and the expansion and contraction of the active material. As a result, it was found that the expansion and contraction of the lithium-rich ternary active material (NMC) is not monotonous with respect to the S.O.C.s.

キーワード

放射光, リチウムイオン二次電池, 活物質, 膨張収縮, 充放電

1. 緒言

1.1 背景

どんなに優れた充電式電池でも寿命をいずれ迎える。限りある地球の資源を使って、電池を作るなら、電池の寿命を延ばす工夫が必要だろう。寿命を迎えた電池は、放電できなくなる。負荷の要求に応じた電流や電圧が維持できなくなる。内部抵抗が増加するためだ。内部抵抗は、活性化過電圧、拡散過電圧、抵抗過電圧からなる。このうち抵抗過電圧は、電解液の溶液抵抗や固体間の接触抵抗からなる。固体間の接触抵抗は、固体の位置の変化に敏感である。ほんのわずか、固

体の位置がずれただけでも、固体間の接触抵抗は大きく変わる。

過充電は、電解液中のイオンの酸化によって、電極を破壊する。電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに変える。放電が進むにつれて、活物質が生成物に変わる。活物質と生成物は別の物質だ。別の物質だから、密度が違う。しかし、物質量は変わらない。物質量が変わらず、密度が変われば、体積が変わる。体積が変われば、固体粒子の位置がずれる。固体の位置がずれば、接触抵抗が大きくなり、充電式電池は、寿命を迎える。図1に、充放電に伴う活物質の膨張収縮による電子パスの寸断の模式図を示す。

このように、活物質と生成物の体積変化を知ることは、電池の寿命を設計する上で、重要な知見である。さて、リチウムイオンバッテリーの正極材料として、層状岩塩構造

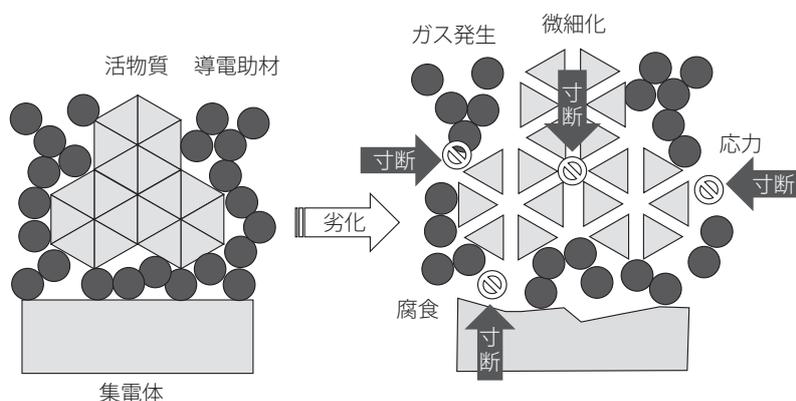


図1：充放電に伴う活物質の膨張収縮による電子パスの寸断の模式図

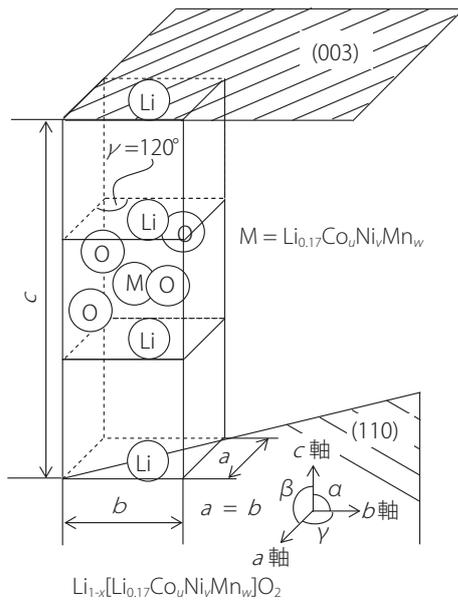


図2：層状岩塩構造の構造を持つリチウム過剰三元系活物質 $\text{Li}_{1-x}[\text{Li}_y\text{Co}_y\text{Ni}_y\text{Mn}_w]\text{O}_2$

をとるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が使われてきた。図2に、層状岩塩構造の構造を持つリチウム過剰三元系活物質 $\text{Li}_{1-x}[\text{Li}_y\text{Co}_y\text{Ni}_y\text{Mn}_w]\text{O}_2$ を示す。層状岩塩構造は、6方晶を示し、 a 軸長(図2a)と b 軸長(図2b)が等しい ($a = b$)。 a 軸と b 軸からなる角 γ が 120° となる。 c 軸と a 軸または b 軸からなる角 α , β は 90° となる ($\alpha, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$)。

活物質の理論容量 (mAh/g) は、ファラデー定数 F (26.8×10^3 mAh/mol) を、1電子あたりのモル質量 M (g/mol) で割れば求まる。モル質量 M は、式量 F_w (-) を反応に関与する電子数 n (-) で割り、モル質量定数 (1 g/mol) をかけて求まる。

$$Q = \frac{F}{M} = \frac{nF}{F_w} \quad (1)$$

厳密には、活物質は放電反応に預かる物質をいうので、化成前の Li_yCoO_2 の式量ではなく、化成後 Li_0CoO_2 の式量をつかうべきである。しかし、化成後に全てのリチウムイオンを脱離できるとは限らない。化成後は、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ と書かれたりするが、その理由は、満充電における x が電池ごとにまちまちだからだ。よって慣例に従い、化成前の Li_yCoO_2 を活物質の式量として使う。するとコバルト酸リチウムは、モル質量は97.9となり、理論容量273.8 mAh/gとなる。

これまで、コバルト酸リチウムの理論容量273.8 mAh/gに対して可逆容量が約140 mAh/gであり、理論容量の51%と少ないという課題があった。これは、リチウムイオンが脱離した層状岩塩構造が不安定なことに由来する。そこで電気自動車 (EV) 用途などでは、層状岩塩構造のコバルトを一部ニッケルで安定化した三元系活物質 ($\text{LiCo}_y\text{Ni}_y\text{Mn}_w\text{O}_2 = \text{NMC}$) が使われるようになった。 $u = v = w$ としたNMCの場合、モル質量は96.5となり、その理論容量277.9 mAh/gとなる。そして、その理論容量277.9 mAh/gに対して可逆容量は約160 mAh/gであり、理論容量の57%と改善している。さらに層状岩塩構

造を安定化させるため、典型元素であるリチウムを使ったリチウム過剰三元系活物質 ($\text{Li}_{1-x}[\text{Li}_y\text{Co}_y\text{Ni}_y\text{Mn}_w]\text{O}_2$) では、より大きな可逆容量が期待できる (Park et al., 2004)。

しかしながら、リチウム過剰三元系活物質で、活物質と生成物の体積変化を検討した例は少ない。ひとつには、活物質の体積変化を知るには、X線回折が有用な手段だが、その回折光は弱く、光路長から平行性が十分精密ではないという課題がある。一般的なX線管球では、真空中にターゲットを設置し、電子銃であるカソードから高電圧で、ターゲットに電子を当て、そのターゲットからの特性X線を利用する。X線管球から出る光源光を強くすれば、回折光も強くできる。しかし、そうするとターゲットが熱により破損する。より放熱性能をあげるのに回転式のターゲットもあるが、それでも限界がある。

そのような課題を解決するのに、X線の光源として放射光を使う方法がある。まず電子を線型加速で光速近くまで加速し、蓄積リングで周回させる。すると電子の運動量の変化に相当するエネルギーが、接線方向にX線として放射される。兵庫県にある大規模施設SPring-8では、そのような放射光を利用できる。

SPring-8のビームラインでは、その平行性の高いX線ビームを利用できる。カメラを用いてデバイ・シェラー法で、X線回折を測定できるので、全回折パターンを非常に短時間で測定することができる (下野他, 2020)。例えば、 LaB_6 の(100)面のブラッグピークの半値全幅は 0.02° と非常に小さくなる (Nishibori et al., 2001)。

SPring-8のような、大規模施設は、建設時も巨額の予算を要するが、その維持費も消費エネルギーも莫大なものである。よって、リチウムイオン二次電池の長寿命化ばかりでなく、施設を活用し、その可能性を探るとすることも意義があると思われる。

1.2 目的

リチウム過剰三元系活物質の充電状態 (State Of Charge = S.O.C.) に対する膨張収縮を、SPring-8放射光で結晶構造の視点から明らかにすることを目的とする。また、放射光を使った精密結晶構造解析の可能性について検討することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 電極の作成と試験セルの組み立て

正極材料にリチウム過剰三元系活物質を使って全電池 (フルセル) を組み立てた。ここで、フルセルとは、正極と負極のふたつの電極界面を持つ電池である。ひとつの電極系からなる半電池 (ハーフセル) は、参照電極、対極を、参照極室、対極室に配置し、注目する電極界面 (作用極、試料極) のみの挙動を評価するために設計されたセルを指す。電池業界では、負極を意識しないように正極支配で作成されたセルに対しても、慣例的にハーフセルと呼ぶことがあるが、ここでは、学術的な意味から、フルセルと呼ぶことにする。

正極材料として、リチウム過剰三元系活物質 ($\text{Li}_{1-x}[\text{Li}_y\text{Co}_y\text{Ni}_y\text{Mn}_w]\text{O}_2$, $y = 0.17$, 日本化学産業)、バインダー

(メーカー：ソルベイ、型番：5130)、導電助剤（メーカー：デンカ、型番：HS-100）を準備した。三元系活物質の粒径は、 $30\ \mu\text{m}$ 以下である。これらを泡取り練太郎で混練して、正極合材スラリーとした。その正極合材スラリーを正極集電体（Al, $20\ \mu\text{m}$ ）に目付が $3\ \text{mAh}/\text{cm}^2$ となるように塗工し、正極とした。その正極を、ガラスチューブオープン（GTO-200）を用いて $150\ ^\circ\text{C}$ 、12時間真空下で乾燥した。

負極材料として、Li金属を使用した。Li金属は、厚み $500\ \mu\text{m}$ とし、正極材料に比べて十分大きい物質質量として、セル全体としては、正極支配となるようにした。負極集電体として銅メッシュ（Cu, 厚み $45\ \mu\text{m}$ ）として使用した。セパレーターには、Seniorのセラミックスコート品（厚み $20\ \mu\text{m}$ ）を使用した。セラミックスコートは、液回りをよくする効果があるとされる。電解液には、 $1\text{M LiPF}_6\ \text{EC:EMC}(3:7)$ 系を使った。外装には、ポリエチレン、アルミニウム、ポリプロピレンの三層ラミネートフィルム（厚み $=150\ \mu\text{m}$ ）を使った。組み立てた電池式は次のようになる。このようなラミネートセルを、 11×3 セット $=33$ 個作成した。



作成したラミネートセルの概略図を図3に示す。電極面積

は、 $25\times 25\ \text{mm}$ であり、厚みは $0.8\sim 0.9\ \text{mm}$ であった。正極集電体には、アルミニウムタブを溶接し、負極集電体には、ニッケルタブを溶接した。封入は、露点 -60 度以下の、アルゴン置換グローブボックスで作業した。最後に開口部をヒートシールして、ラミネートセルを組み立てた。

2.2 初期化成と充放電、開回路電圧（O.C.V.）の測定

それぞれのラミネートセルを、初期化成の条件は $0.1\ \text{C}$ で充電した。カットオフ電圧は、 $4.5\ \text{V}$ とした。また、初期化成後、放電した。そのときの端子電圧をもとめた。また、充電過程において、所定の充電状態（S.O.C.）で、電流を1時間休止し、一定になったときの端子電圧を開回路電圧（Open Circuit Voltage = O.C.V.）として測定した。

2.3 放射光による活物質の格子定数の測定と単位胞体積の推定

次にラミネートセルを、所定の充電状態（S.O.C.）まで充電したのち、分解し、正極合材を正極集電体からはぎとった。はぎとった正極合材を、乳鉢で粉碎して、粉末状とした。その粉末を、先端直径 $30\ \mu\text{m}$ のガラスキャピラリーに充填した。そのガラスキャピラリーを円盤状のフォルダーに並べて、放射光の光軸に垂直にセットした。背後にCCDイメージングプレートを配置し、透過法でデバイ・シェラー環を観察し、回

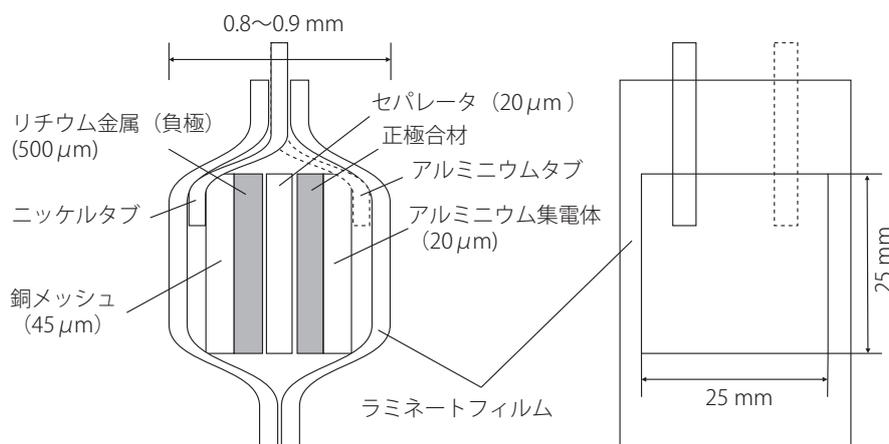


図3：作成したラミネートセルの概略図

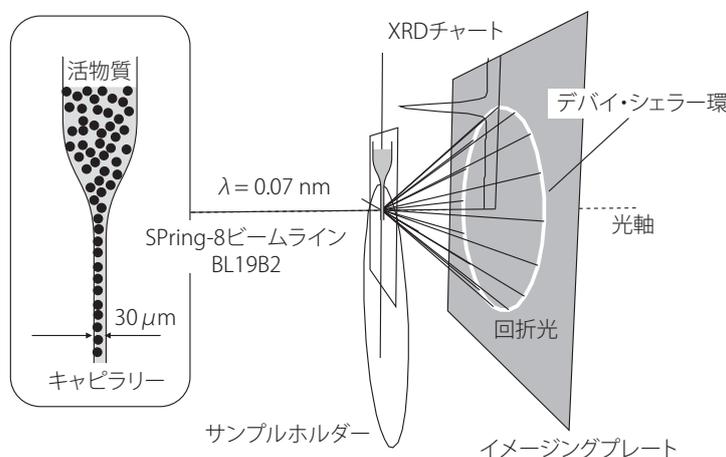


図4：放射光を使った光学系

折角度とX線強度の関係を得た。X線放射光はSPring-8のビームラインはBL19B2を使用した。X線の波長 $\lambda = 0.07$ nmで測定、露光時間は5 minとした。

面間隔 d は、特別な結晶構造解析ソフトウェアを使うことなく、下記のブラッグの条件式より人の手で計算し、検算した。ここで、 λ はX線の波長、 θ は回折角度である。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

軸長(格子定数)は、下記の式より計算した。 a と c は、それぞれ a 軸長、 c 軸長である。

$$c = 3d_{003} \quad (4)$$

$$a = 2d_{110} \quad (5)$$

単位胞体積 V は、 $\gamma = 120^\circ$ として下記の式より計算した。

$$V = a^2 c \sin \gamma \quad (6)$$

3. 結果と考察

3.1 初期化成と充放電曲線、充電状態 (S.O.C.) と開回路電圧 (O.C.V.) の関係

図5に、作成したラミネートセルでの初期化成の充電と放電曲線を示す。横軸は、時間、縦軸は、ラミネートセルの端子電圧である。初期化成の充電時には、端子電圧は、充電直後は、3.5 Vであったが、すぐに3.8 Vになり、その後、徐々に

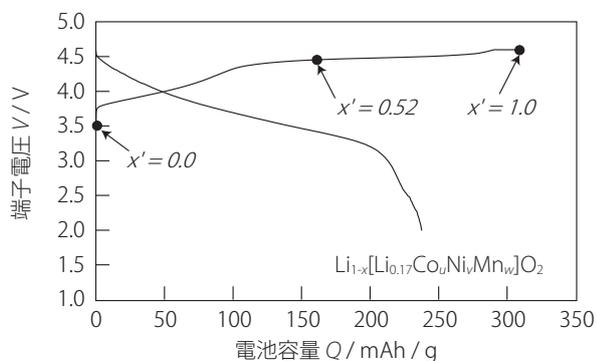


図5：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の充放電曲線

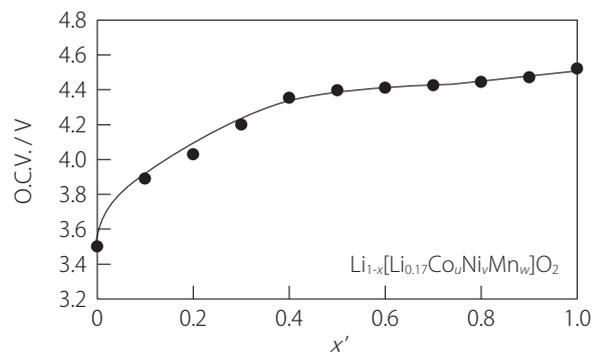


図6：リチウム過剰三元系活物質 (NMC) の充電時のO.C.V. - S.O.C.曲線

に上昇していった。半分程度充電したところで、端子電圧の上昇は頭打ちとなった。

リチウム過剰三元系活物質 $\text{Li}_{1-x}[\text{Li}_y\text{Co}_u\text{Ni}_v\text{Mn}_w]\text{O}_2$ 、 $y = 0.17$ のモル質量は、86.96 g/molである。Liが過剰になった分の電荷補償は、Co、Ni、Mnが高い価数になっていると考えられるから、反応に関与できる電子は1電子から0.17電子目減りして $n = 0.83$ となる。よって理論容量 Q は、 $u = v = w$ 、 $y + u + v + w = 1$ としたとき、255.8 mA/gとなる。

カットオフ電圧の4.5 Vになったときの容量は、308 mAh/gであった。この数値は、不可逆容量を含むと考えるのが妥当であろう。そのため、実測の初期化成に要した電気量308 mAh/gを1としたときの充電状態S.O.C.を x' で表現することとする。

3.2 精密XRDによるリチウム過剰三元系活物質(NMC)の体積膨張収縮

図7に、各S.O.C. ($0 \leq x' \leq 1$)におけるリチウム過剰三元系活物質(NMC)の精密XRDを示す。横軸は、回折角度 2θ であり、縦軸はX線強度である。 x' が0から1まで、全てのS.O.C.にわたって、層状岩塩構造の(003)面、(110)面などに相当する回折ピークが観察された。

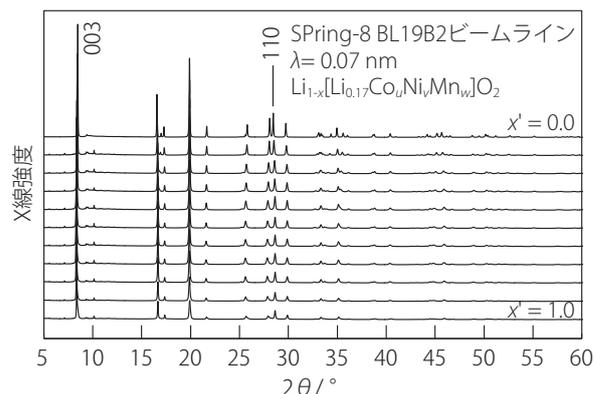


図7：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の精密XRD

一般的な銅をターゲットとしたX線管球では、特性X線の波長 λ は、0.15418 nmであるから、たとえば(003)面の面間隔0.48 nmの回折ピークは、 $2\theta = 18^\circ$ 付近に観察されるが、放射光のX線の波長 λ は0.07 nmであるから、回折ピークは、 $2\theta = 8.4^\circ$ 付近に観察された。

図8に、図7における回折角度 8° から 9° までの拡大図を示す。横軸は、回折角度 2θ であり、縦軸はX線強度である。ここで示されるピークは、図2に示した層状岩塩構造のミラー指数(003)面の面間隔 d_{003} に対応する。充電されていない $x' = 0$ では、 $2\theta = 8.47^\circ$ であり、 $d_{003} = 0.4740$ nmであった。充電状態が進んだ $x' = 1.0$ では、 $2\theta = 8.36^\circ$ であり、 $d_{003} = 0.4802$ nmであった。 $x' = 0.7$ では、 $2\theta = 8.33^\circ$ であり、 $d_{003} = 0.4819$ nmであった。このように、面間隔 d_{003} は、 x' に対して単調ではなく、極大値0.4819 nmが存在した。

図9に、図7における回折角度 27.5° から 28.9° までの拡大図を示す。横軸は、回折角度 2θ であり、縦軸はX線強度である。ここで示されるピークは、図2に示した層状岩塩構造のミラー

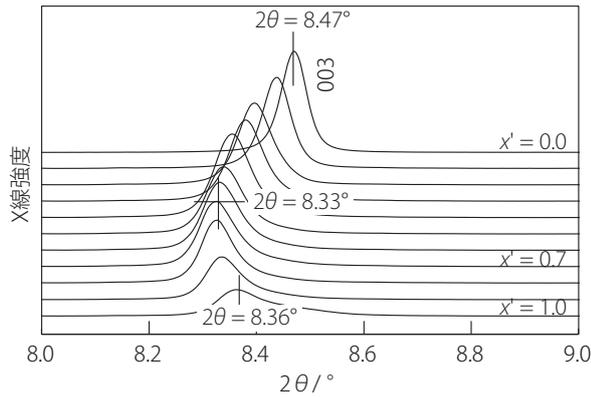


図8：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の精密XRD (003)面

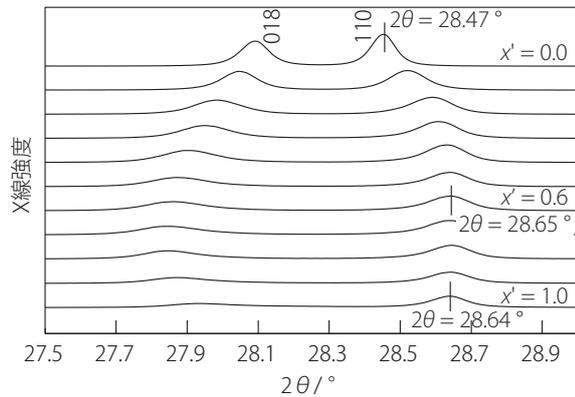


図9：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の精密XRD (110)面

指数(110)面の面間隔 d_{110} に対応する。充電されていない $x' = 0$ では、 $2\theta = 28.47^\circ$ であり、 $d_{110} = 0.1423 \text{ nm}$ であった。充電状態が進んだ $x' = 1.0$ では、 $2\theta = 28.64^\circ$ であり、 $d_{110} = 0.1415 \text{ nm}$ であった。 $x' = 0.6$ では、 $2\theta = 28.65^\circ$ であり、 $d_{110} = 0.1415 \text{ nm}$ であった。

図10に、図8より3式で得られた、 d_{003} を4式から、 c 軸長(格子定数)を求め、それをS.O.C.(x')に対してプロットしたグラフを示す。グラフ中の点線は信頼区間である。信頼区間は、 $\pm 0.0017 \text{ nm}$ とした。これは、SPring-8のブラッグピークの半値全幅の 0.02° であることから、回折角度 2θ が $\pm 0.01^\circ$ の値から求めた(Nishibori et al., 2001)。

c 軸長(格子定数)は、 $x' = 0.0$ では 1.422 nm 、 $x' = 0.7$ では

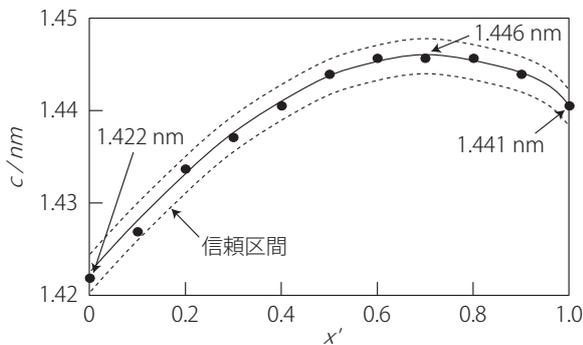


図10：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の c 軸格子定数とS.O.C.

1.446 nm 、 $x' = 1.0$ では 1.441 nm となった。 c 軸長(格子定数)は、面間隔 d_{003} に対応して、 x' に対して単調ではなく、極大値 1.446 nm が存在した。

図11に、図9より3式で得られた、 d_{110} を5式から、 a 軸長(格子定数)を求め、それをS.O.C.(x')に対してプロットしたグラフを示す。点線は信頼区間である。信頼区間は、 $\pm 0.0001 \text{ nm}$ とした。これは、SPring-8のブラッグピークの半値全幅の 0.02° であることから、回折角度 2θ が $\pm 0.01^\circ$ の値から求めた(Nishibori et al., 2001)。

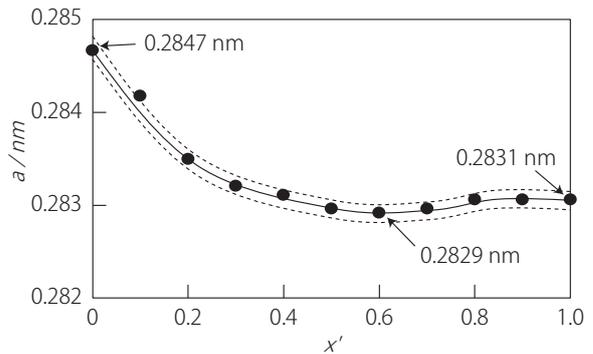


図11：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の a 軸格子定数とS.O.C.

a 軸長(格子定数)は、 $x' = 0$ では 0.2847 nm 、 $x' = 0.6$ では 0.2829 nm 、 $x' = 1.0$ では 0.2831 nm となった。 a 軸長(格子定数)は、面間隔 d_{110} に対応して、 x' に対して非直線的に減少した。

図12にリチウム過剰三元系活物質(NMC)の単位胞体積-S.O.C.曲線を示す。点線は信頼区間である。信頼区間は、SPring-8のブラッグピークの半値全幅の 0.02° から回折角度 2θ が $\pm 0.01^\circ$ の値から求めた(Nishibori et al., 2001)。

S.O.C.が0.0のとき、単位胞体積 V は、 $99.8 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ であった。少し充電が進んだ状態、S.O.C.が0.8のときは、単位胞体積は極大となり、 $100.3 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ であった。このとき体積膨張は、 0.5% である。 c 軸格子定数の変化の方が、 a 軸格子定数の変化より大きい。このことから、活物質の体積変化は、おもに c 軸格子定数の変化によると考えられる。このような体積変化は、活物質内部に応力を生じさせ、活物質粒子の微細化に伴う電子パスの寸断を引き起こす可能性がある。

また、リチウム過剰三元系活物質の体積変化は、S.O.C.に

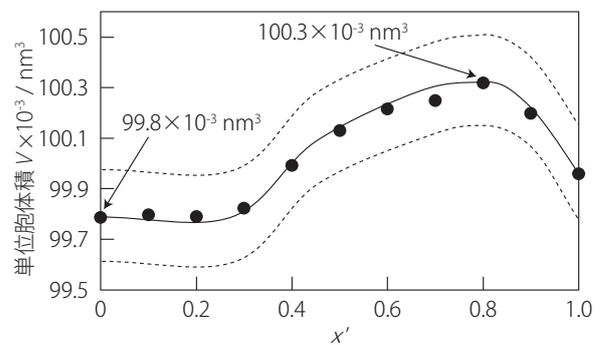


図12：リチウム過剰三元系活物質(NMC)の単位胞体積-S.O.C.曲線

対して直線的ではない。言い換えれば、単位胞体積活物質の単位胞体積は、S.O.C.に対して、極大値を持つ。つまり、活物質の体積膨張収縮は、S.O.C.に対して単調であるとは限らない。リチウム過剰三元系活物質においては、 $0.4 \leq x' \leq 0.6$ あたりのS.O.C.において体積変化が大きい。このことは、活物質粒子の微細化に伴う劣化が、過充電領域や過放電領域ではない領域で進行することを示唆している。

電極の内部では、炭素導電助剤の表面におけるガス発生など、電極の体積膨張を引き起こす不可逆変化が進行している。これらは、過充電領域で起こると考えられる。しかしながら、活物質の体積膨張に伴う不可逆変化は、過充電領域や過放電領域ではない領域で進行するということがわかった。このような知見を得ることができたのは、放射光による精密結晶構造解析によるところが大きい。

4. 結論

SPring-8放射光を使うと、より精度の高い結晶構造解析ができ、それぞれの充電状態（S.O.C.）と活物質の膨張収縮の関係を明らかにできる。リチウム過剰三元系活物質（NMC）では、膨張収縮は、S.O.C.に対して単調であるとは限らない。

どんなに大規模で高度な装置も、それを使うのは人間である。また、それで得られたデータにもとづく高度な解析を行うソフトウェアも、それを使うのはやはり人間である。道具としての科学技術は、その使い手によって価値が大きく左右される。データを価値ある表現として書き残す努力を惜しまないようにしたい。

謝辞

執筆に先立って、背景調査にご協力いただいた岡村陸矢氏、成瀬舜太氏、藤田隆冴氏に感謝申し上げます。

引用文献

- Nishibori, E., Takata, M., Kato, K., Sakata, M., Kubota, Y., Aoyagi, S., Kuroiwa, Y., Yamakata, M., and Ikeda, N. (2001). The large Debye-Scherrer camera installed at SPring-8 BL02B2 for charge density studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 467-468, No. 1-2, 1045-1048.
- Park, K. S., Cho, M. H., Jin, S. J., Nahm, K. S., and Hong, Y. S. (2004). Effect of Li ion in transition metal sites on electrochemical behavior of layered lithium manganese oxides solid solutions. *Solid State Ionics*, Vol. 171, 141-1460.
- 下野聖矢・石橋広記・久保田佳基・河口彰吾 (2020). 高分解能粉末回折によるスピネル化合物の構造相転移の研究. *日本結晶学会誌*, Vol. 62, 112-117.

(受稿：2022年10月28日 受理：2022年12月5日)