

固溶体系正極活物質における 結晶構造と電気化学特性

Spring-8グリーンエネルギー研究会（第5回）

2011年8月29日 15:05 - 15:45

日産自動車（株）総合研究所

渡邊 学、伊藤 淳史、真田 貴志、大澤 康彦
千葉 啓貴、秦野 正治、堀江 英明

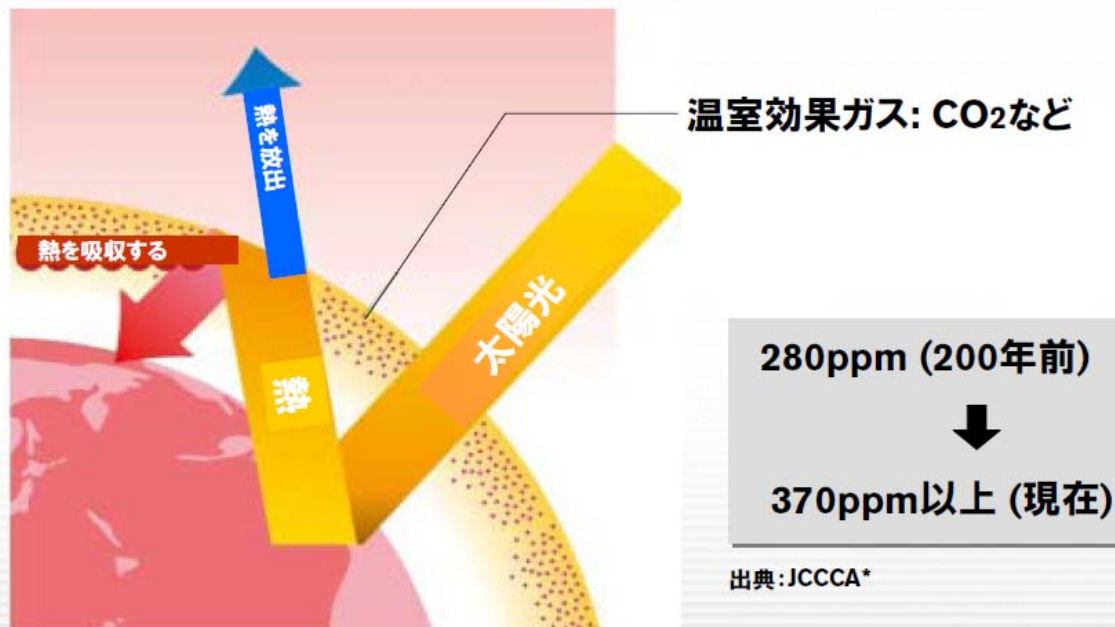
CO₂排出量削減の取り組み:NGP2010

■ 地球温暖化の観点からCO₂削減が必要

2. CO₂排出量削減の取り組み

地球温暖化のメカニズム

- 温室効果ガスが地表から放出された熱を吸収するため、気温が上昇すると考えられている



出典:JCCCA *

出典:JCCCA*

*JCCCA (全国地球温暖化防止活動推進センター)

14

CO₂排出量削減の取り組み:NGP2010

■ CO₂を450 ppm以下に抑える必要がある

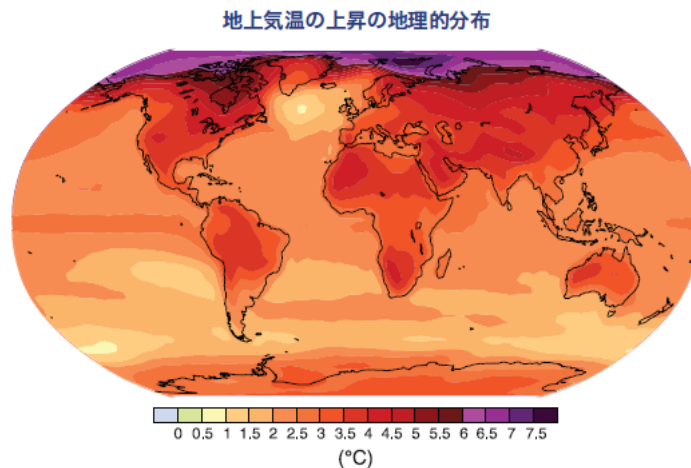
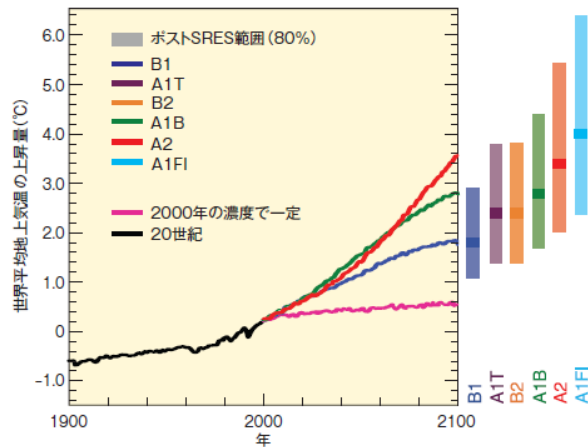
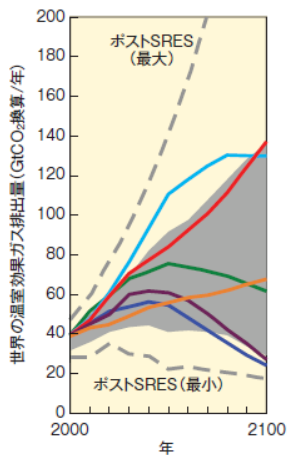
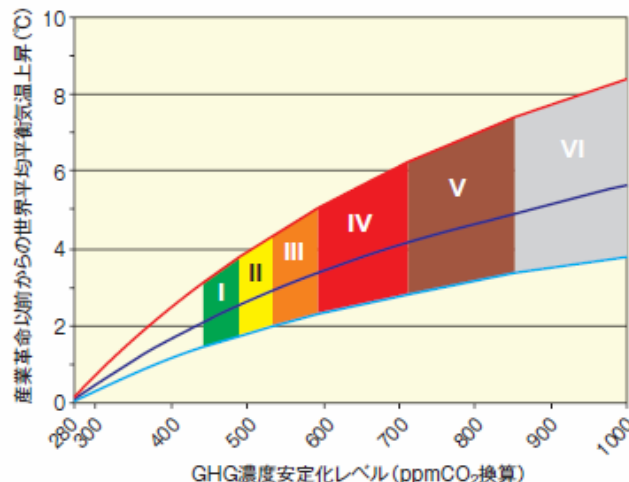
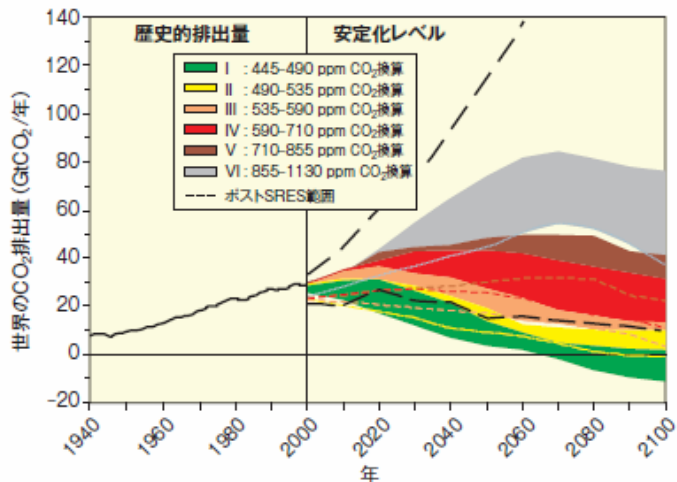


図. 2000～2100年の温室効果ガス排出シナリオ（追加的な気候政策を含まない）及び地上気温の予測

図. 地上気温の上昇の地理的分布(B1シナリオ)

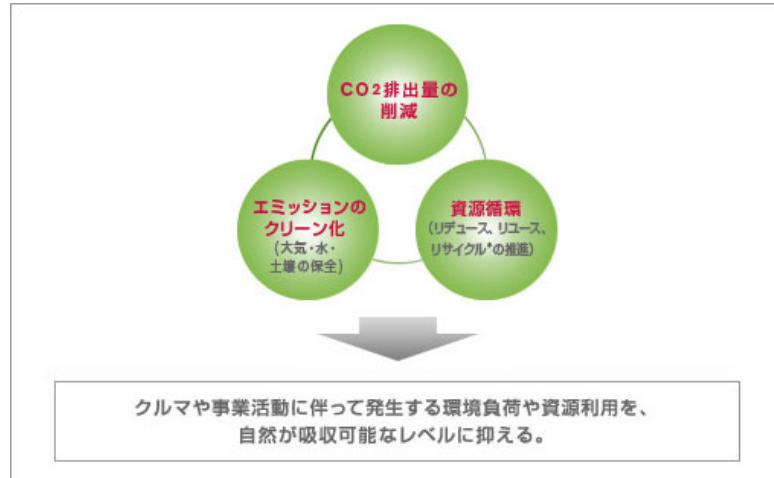


出典：IPCC第4次評価報告書

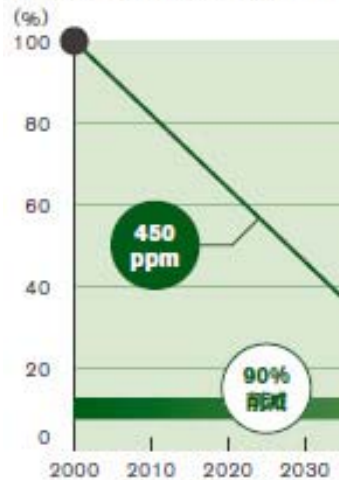
図. 安定化レベルの範囲におけるCO₂排出量と平衡気温の上昇量

CO₂排出量削減の取り組み:NGP2010

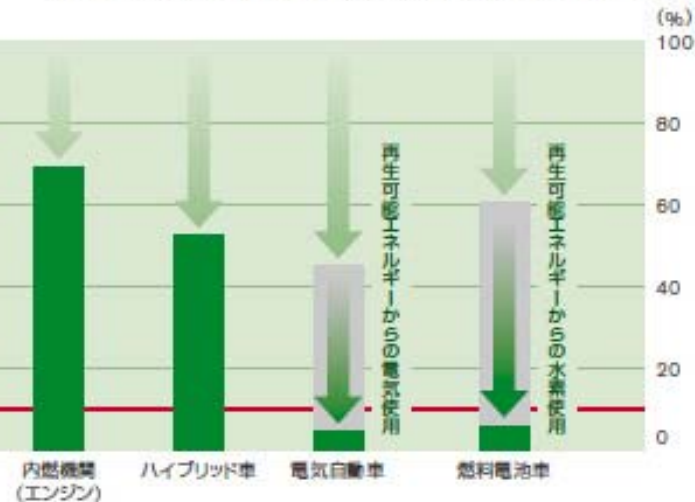
■ CO₂削減の観点から電動車の普及が不可欠である



新車のCO₂排出量比(Well to Wheel)



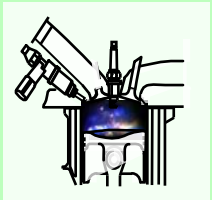
パワーソースの改良、エネルギーの転換によるCO₂排出量比(Well to Wheel)



CO₂排出量削減の取り組み:NGP2010

■ 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



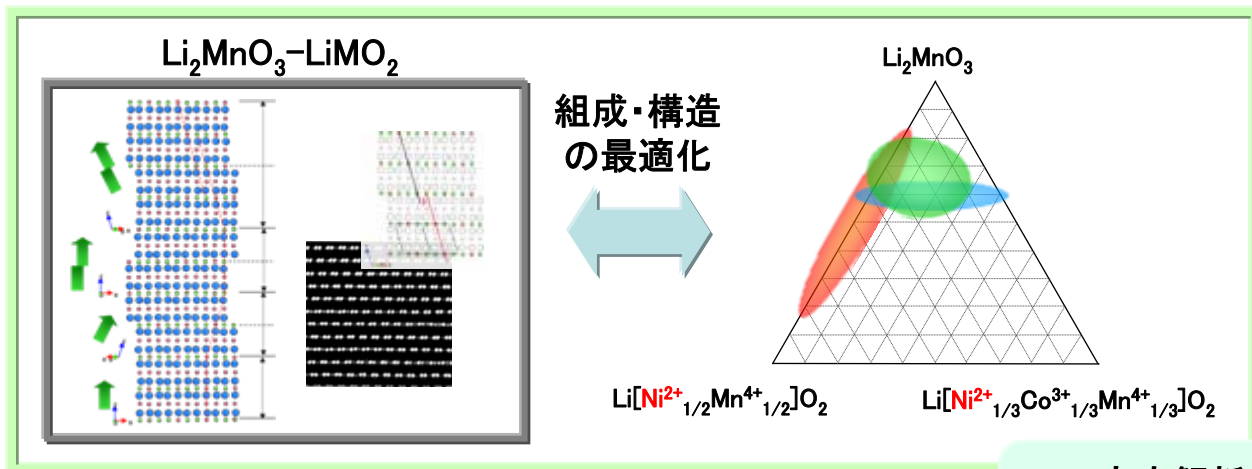
モーター



インバーター

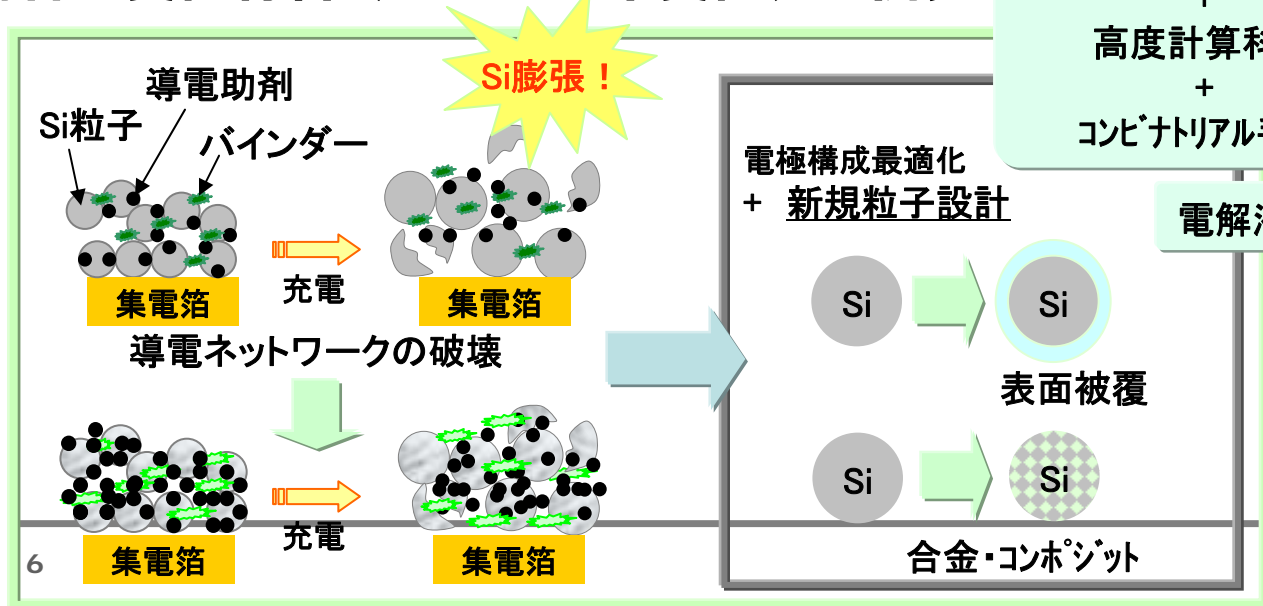
高容量電池の研究開発

高容量正極材料（固溶体正極）の開発



初期容量 > 280mAh/g
サイクル寿命1000回以上
(容量維持率80%)

高容量負極材料（シリコン系負極）の開発



セル > 250Wh/kg
サイクル寿命1000回以上
(容量維持率80%)

初期容量 > 800mAh/g
サイクル寿命1000回以上
(容量維持率80%)

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】

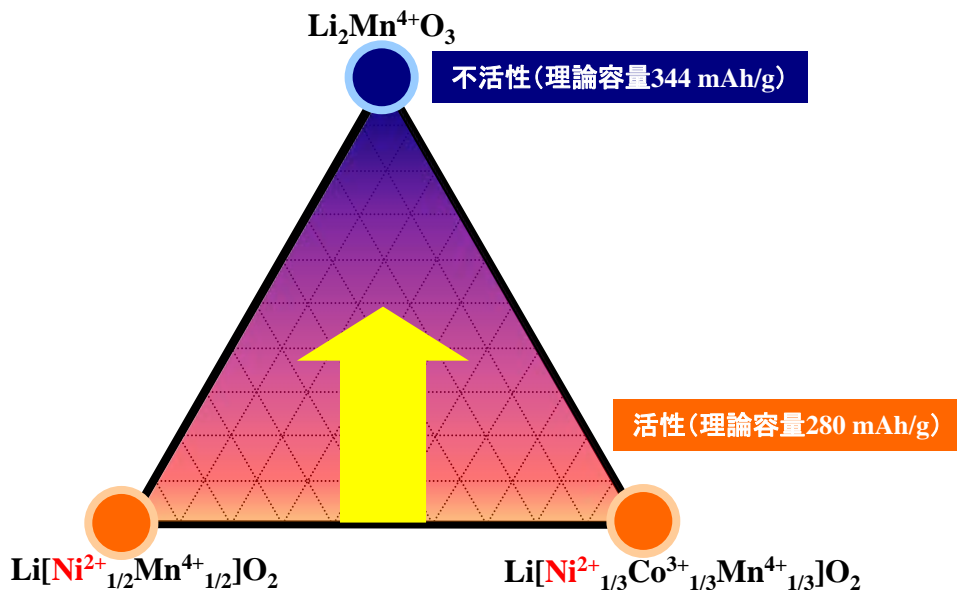


図. $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2 - \text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ で構成される組成図.

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】

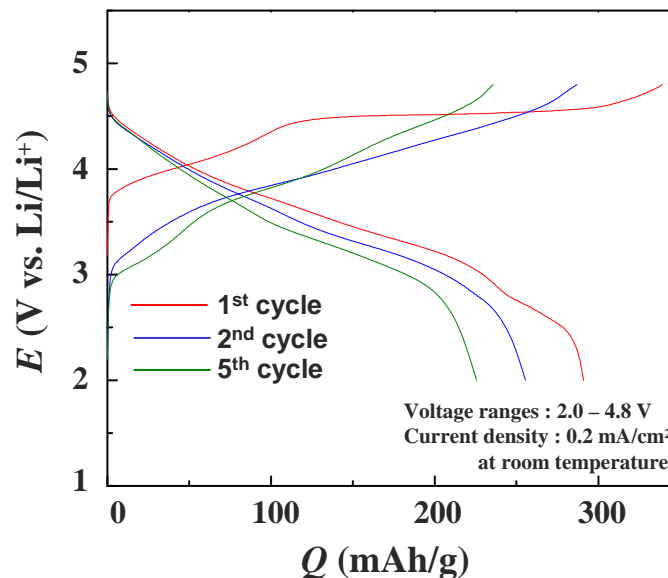
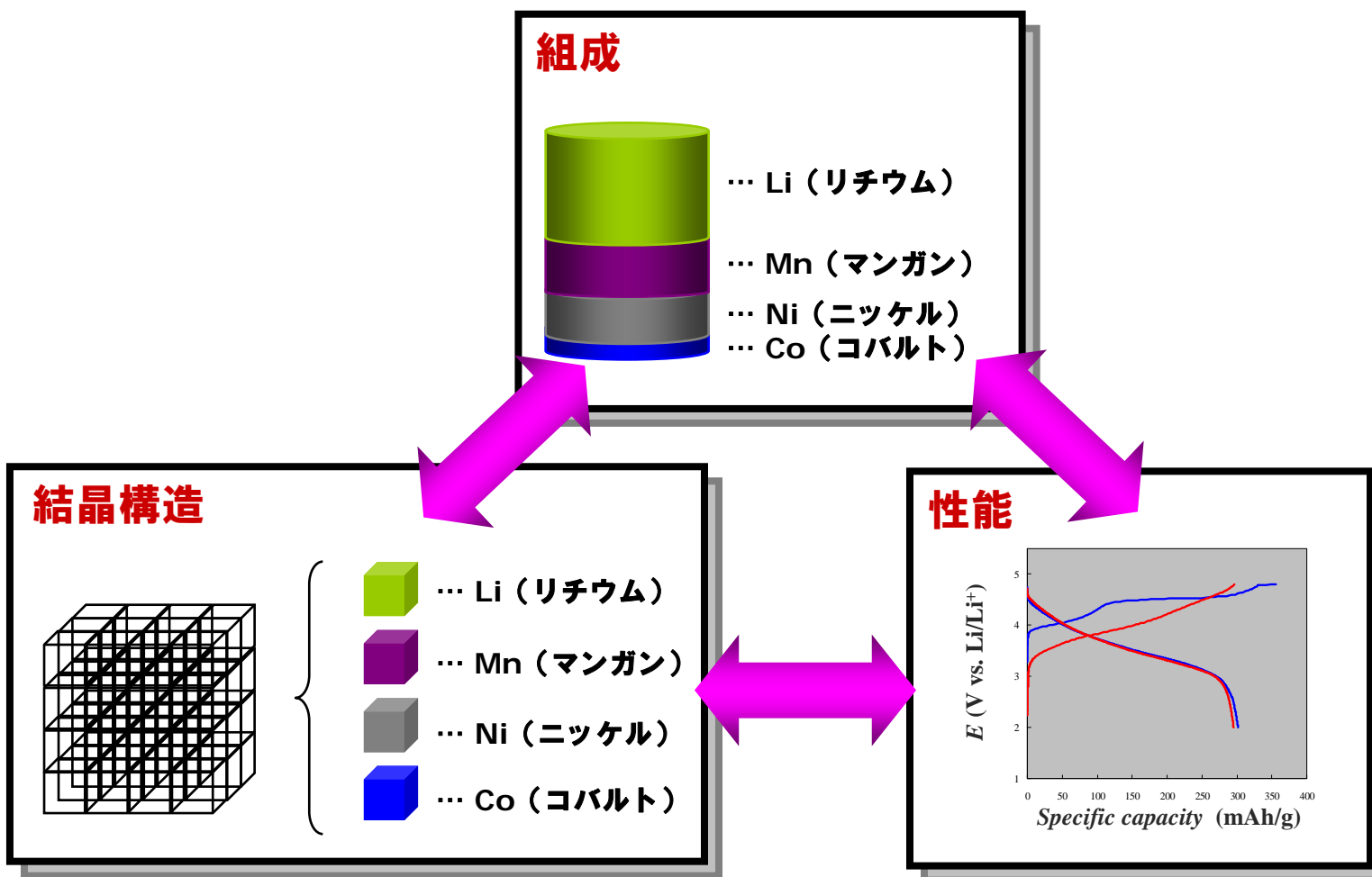


図. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ の充放電特性

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

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



実験結果：固相反応法による試料合成

■ 合成後の全てのサンプルは仕込み組成どおり

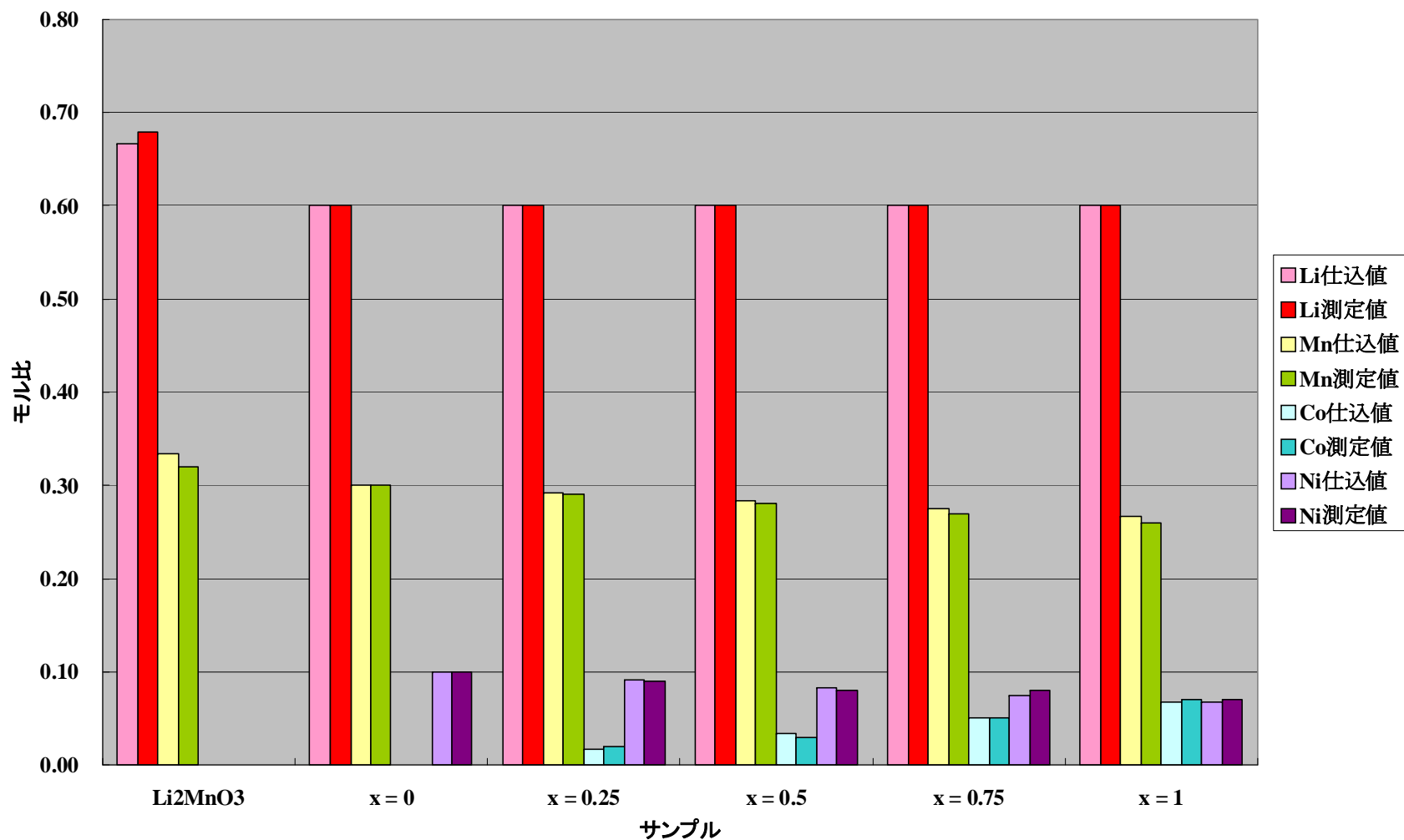


図. サンプル組成（仕込値とICP分析値）

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

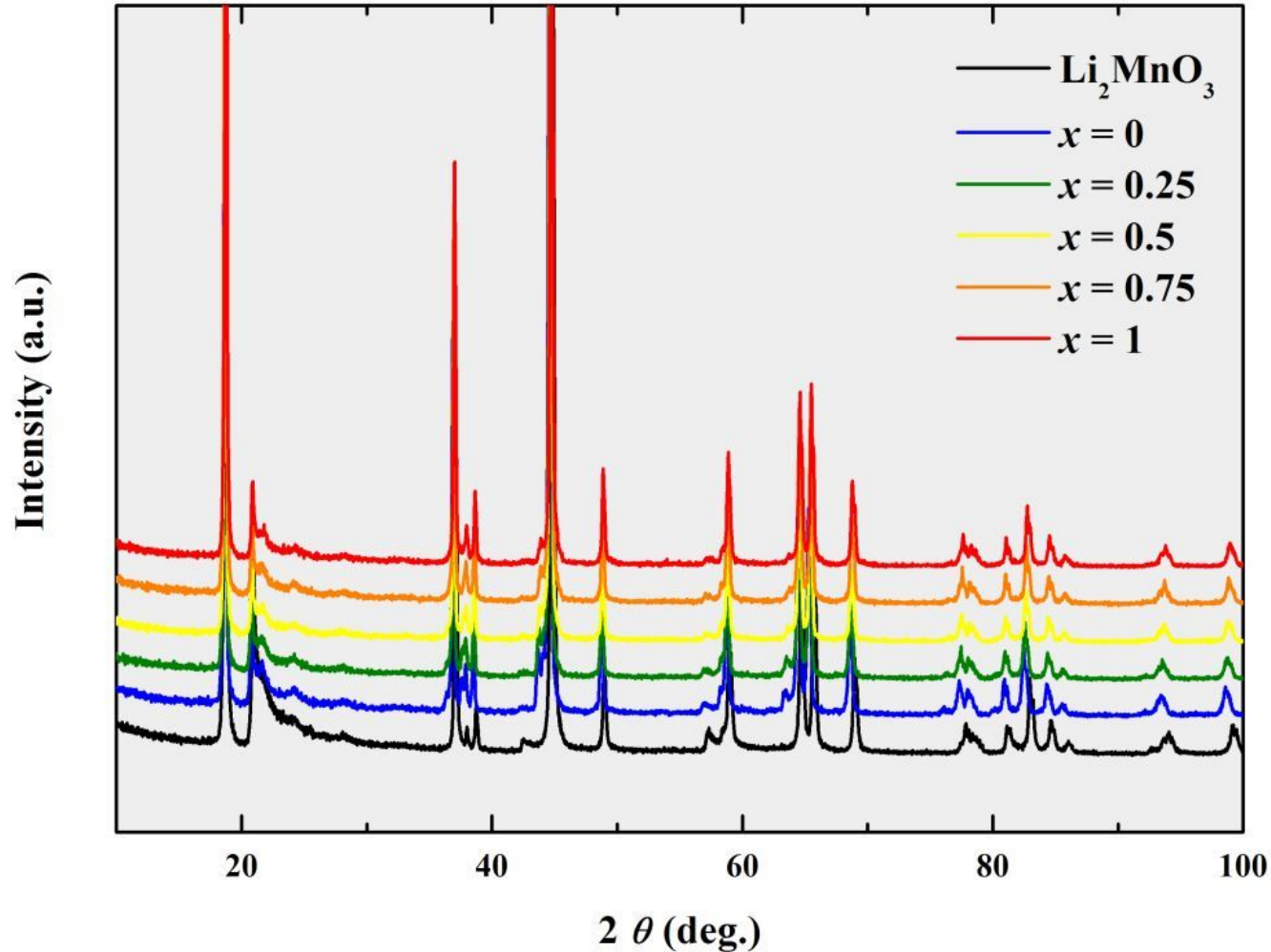
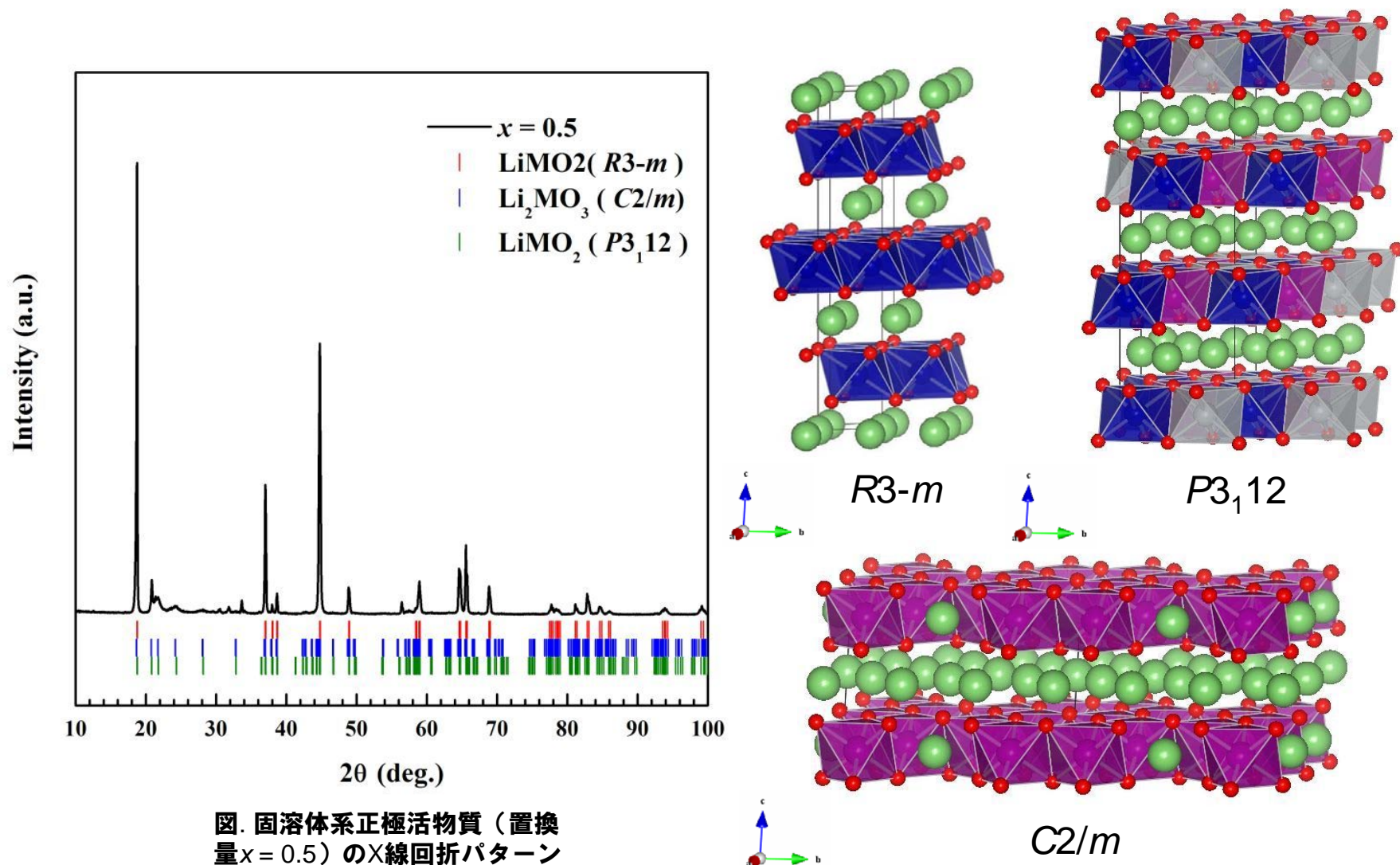


図. 固溶体系正極活物質と母物質 Li_2MnO_3 のX線回折パターン

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



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

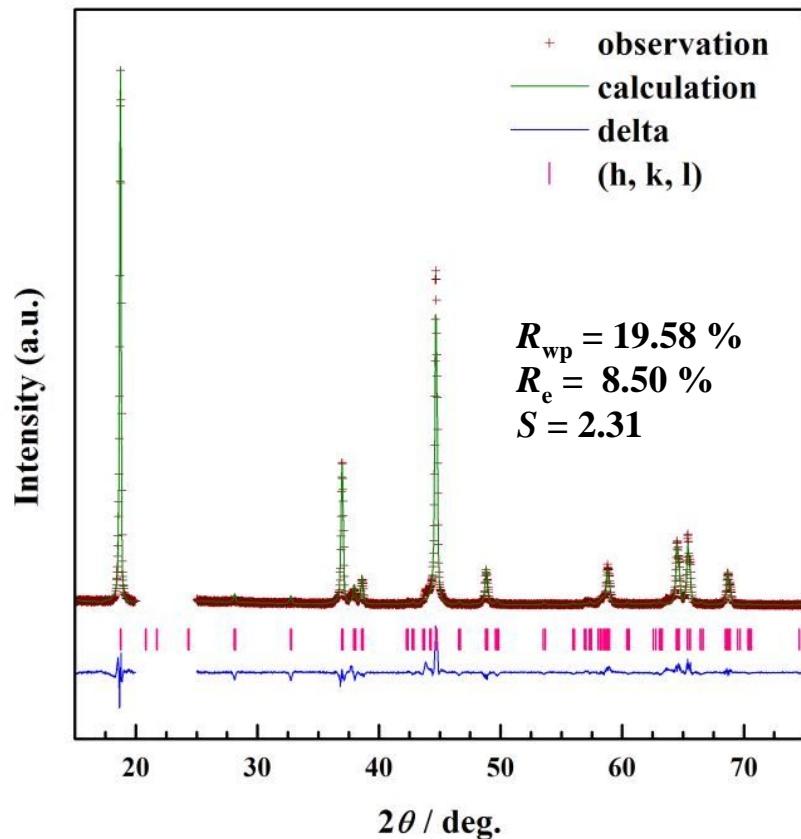


図. X線(Lab)回折パターンとRietveld解析結果

【装置】 SPring-8
【結晶モデル】 P3₁12

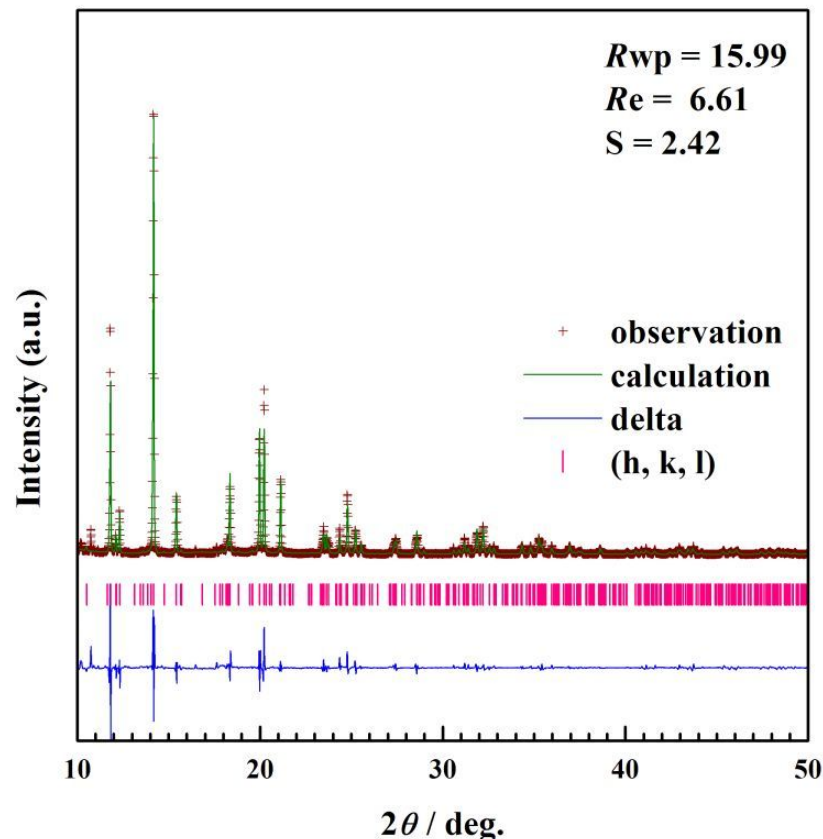
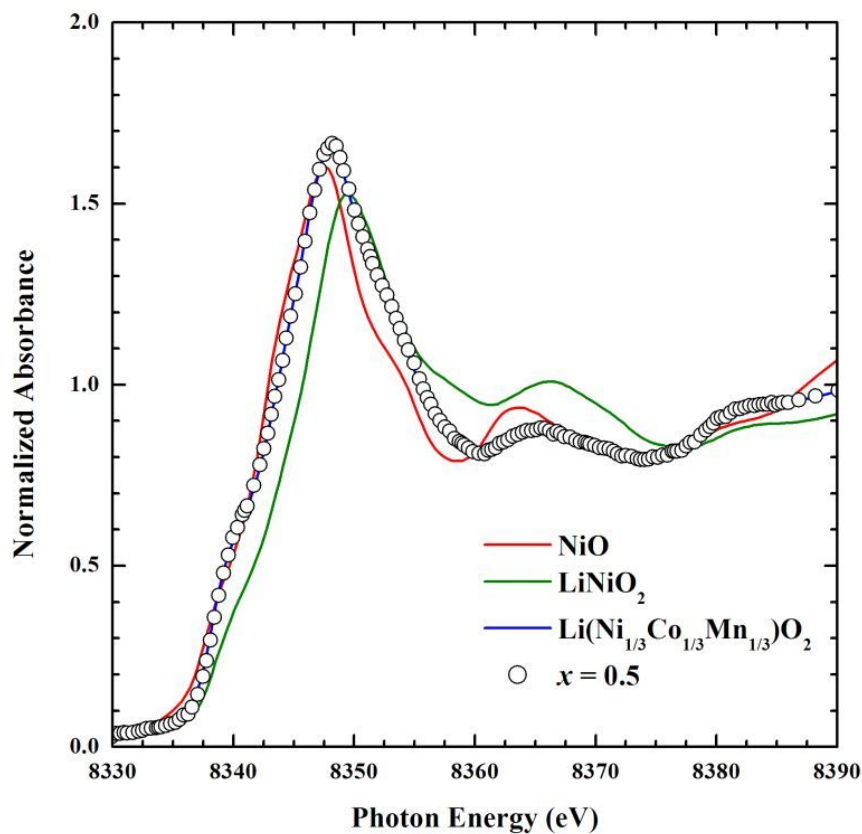


図. X線(SPring-8)回折パターンとRietveld解析結果

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

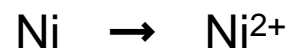
■ 固溶体系正極活物質でのNi価数は2価の状態に近い

Ni-K edge

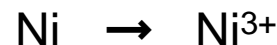


組成式からの価数見積

● NiO



● LiNiO₂



● Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂

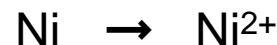
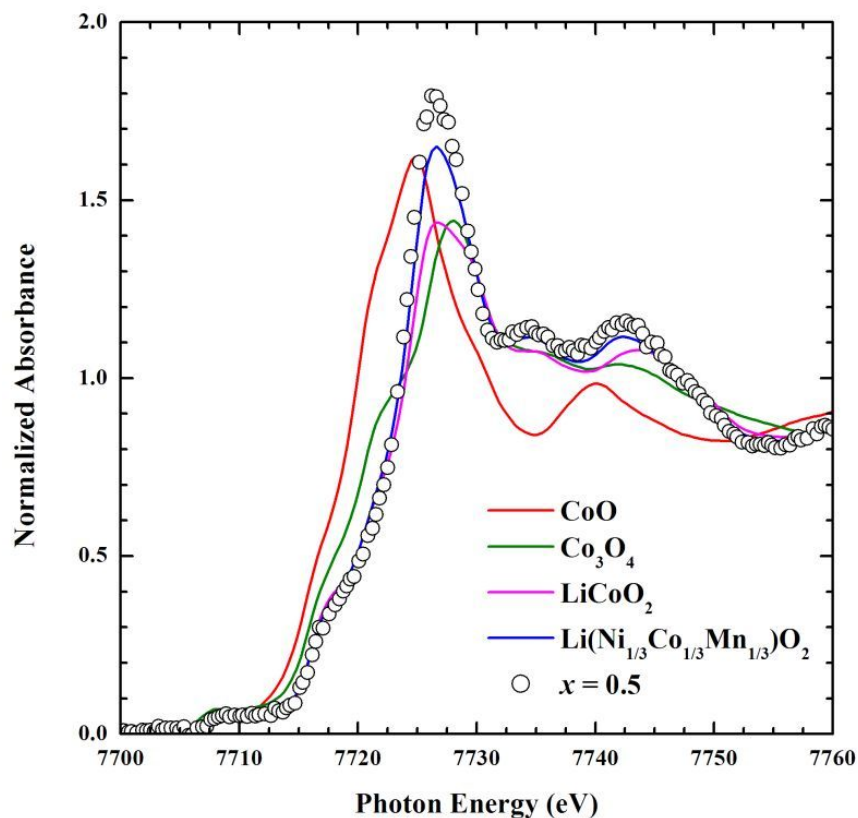


図. 固溶体系正極活物質のXANESスペクトル

実験結果：XAS測定による局所構造・化学状態把握

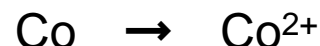
■ 固溶体系正極活物質でのCo価数は3価の状態に近い

Co-K edge



組成式からの価数見積

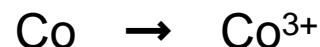
● CoO



● Co₃O₄



● LiCoO₂



● Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂

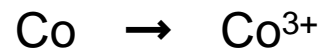
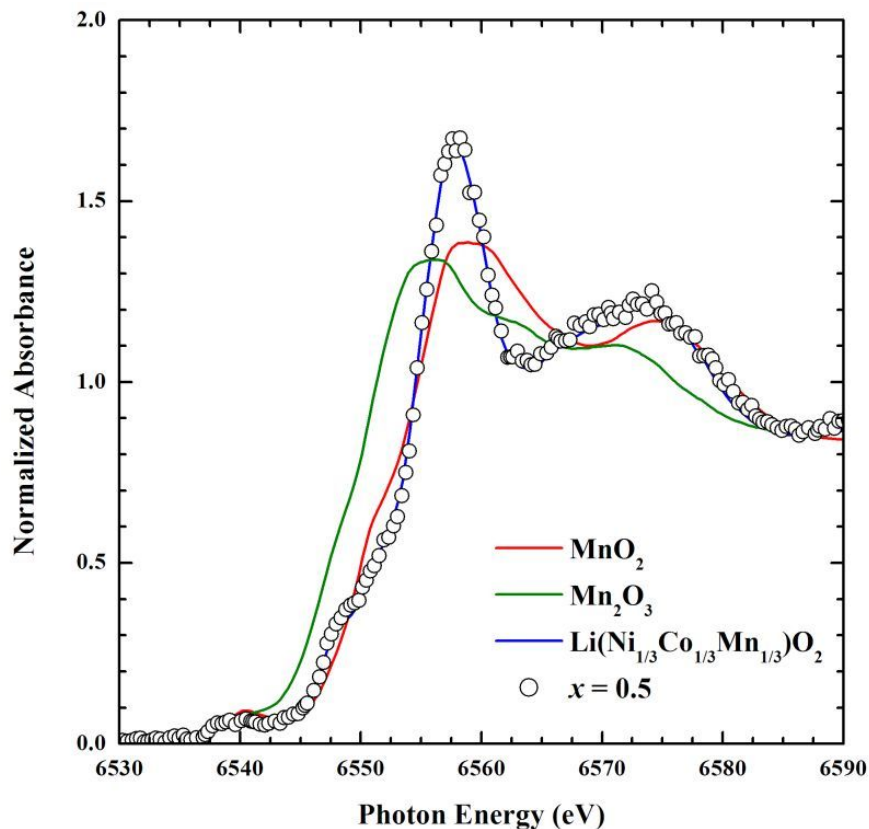


図. 固溶体系正極活物質のXANESスペクトル

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

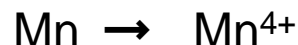
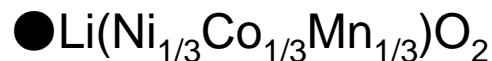
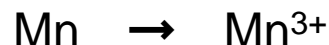
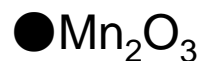
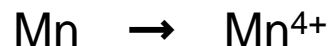


図. 固溶体系正極活物質のXANESスペクトル

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

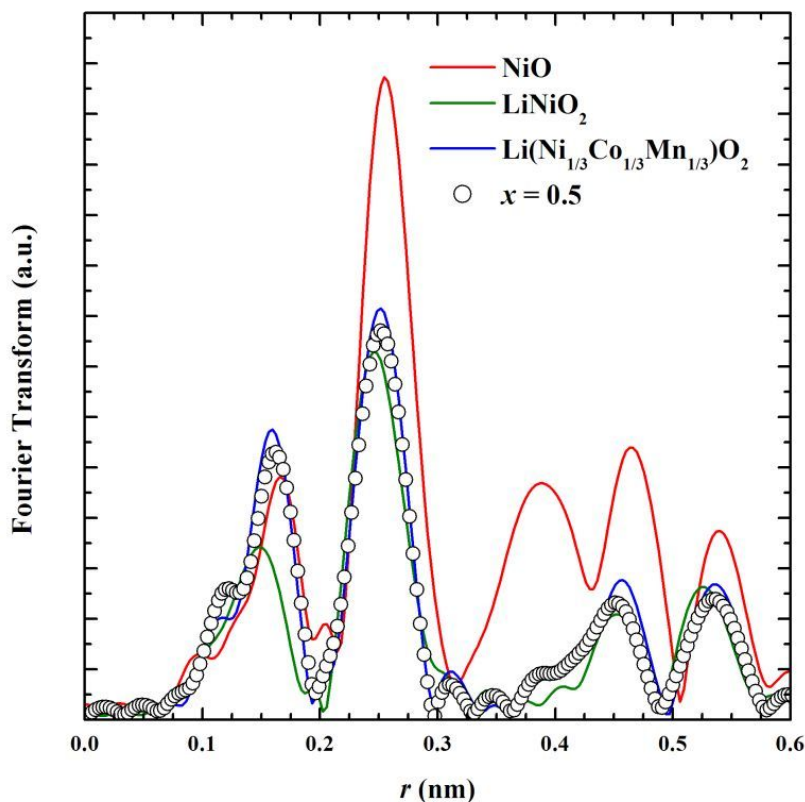


図. EXAFS振動

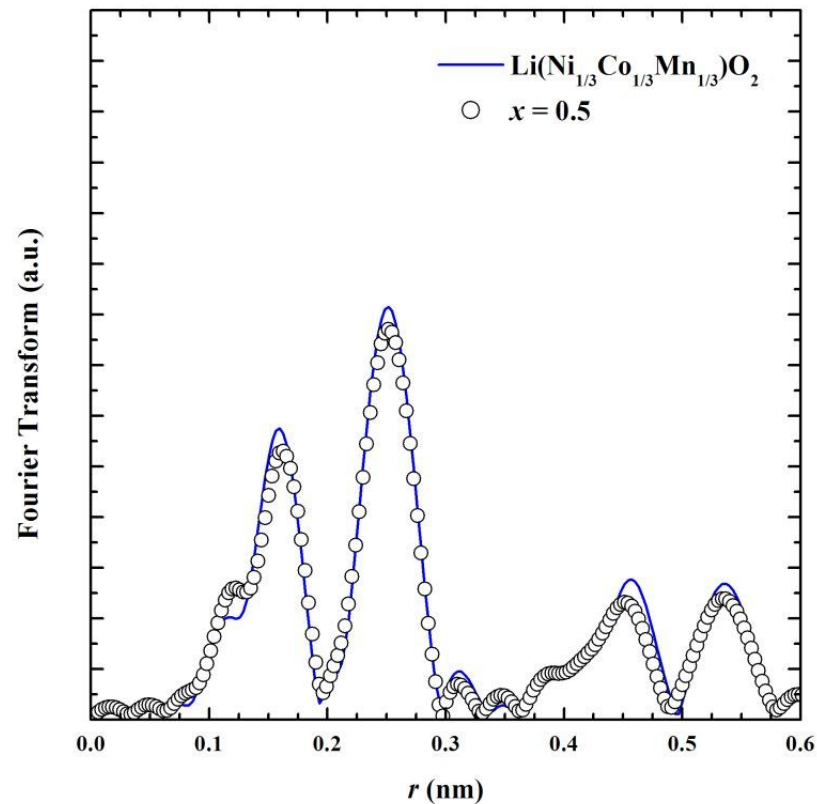


図. 固溶体系正極活物質と三元系正極活物質のEXAFS振動

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

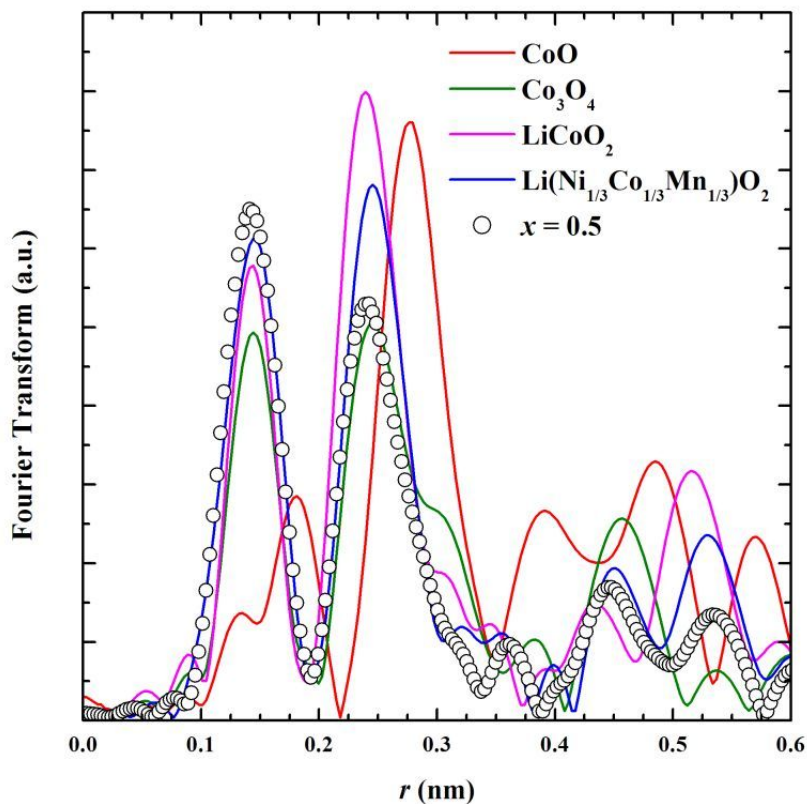


図. EXAFS振動

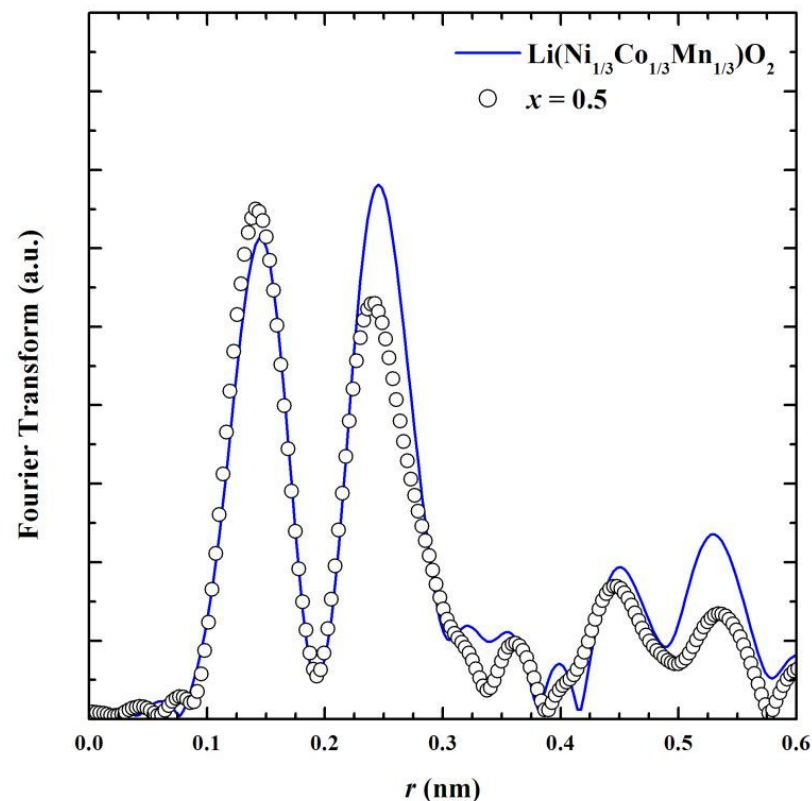


図. 固溶体系正極活物質と三元系正極活物質のEXAFS振動

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

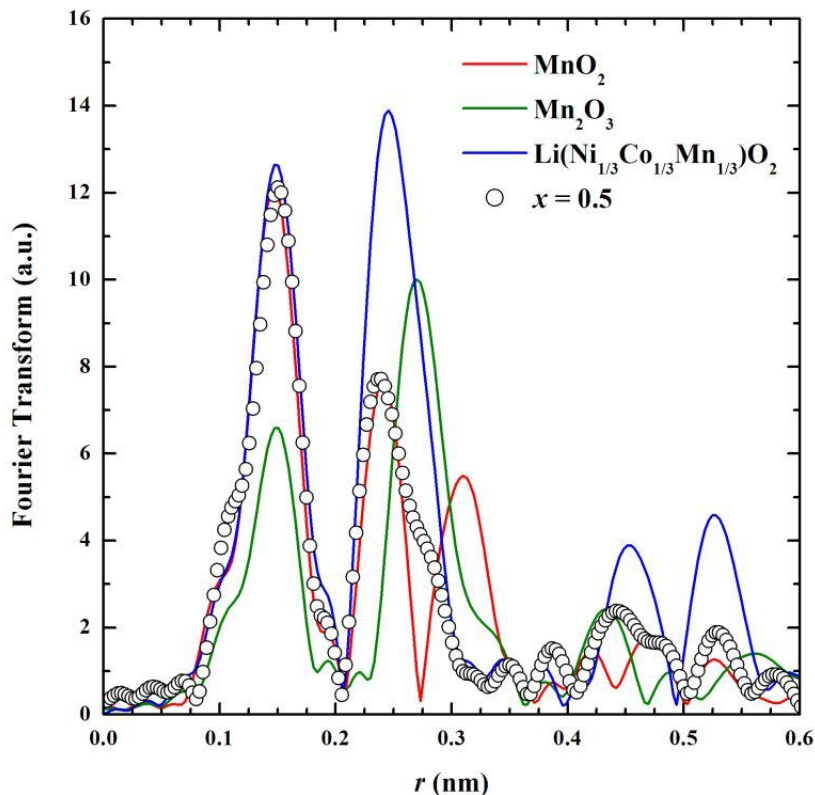


図. EXAFS振動

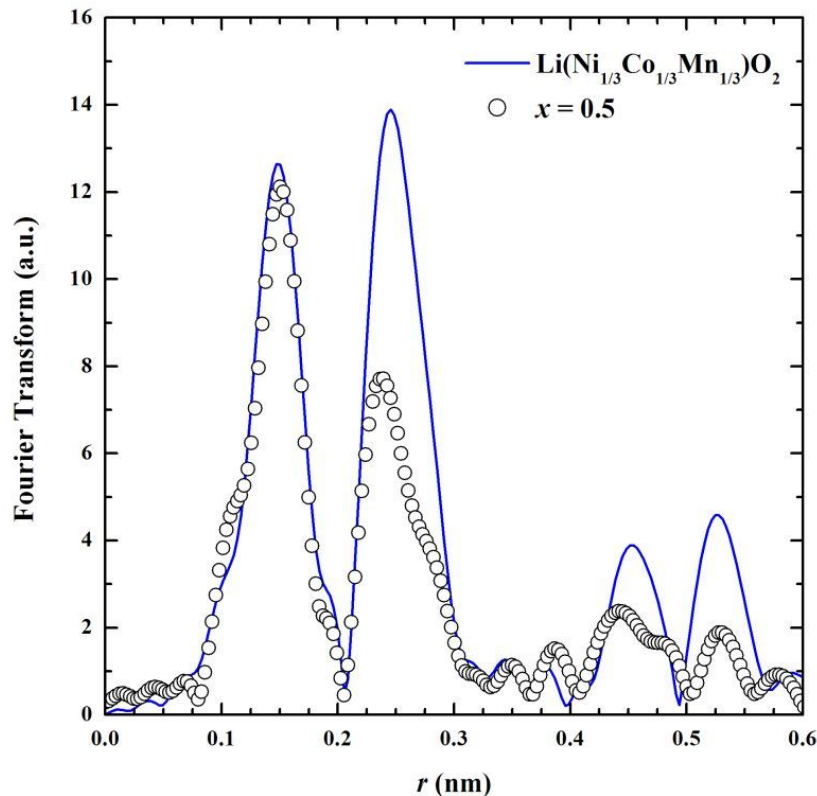


図. 固溶体系正極活物質と三元系正極活物質のEXAFS振動

実験結果：TEMによる局所構造の直接観察

■ 初期構造は、母物質である Li_2MnO_3 に類似

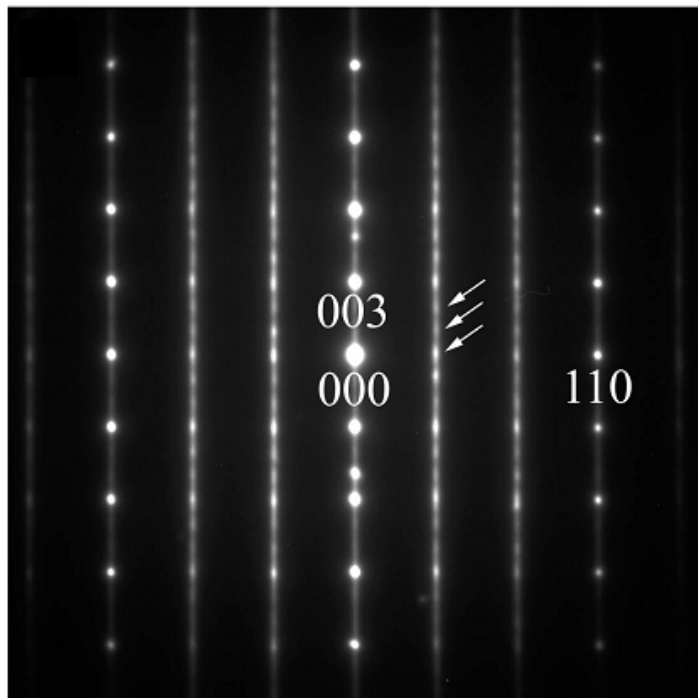


図. 固溶体系正極活物質(x = 0.5)のTEM像

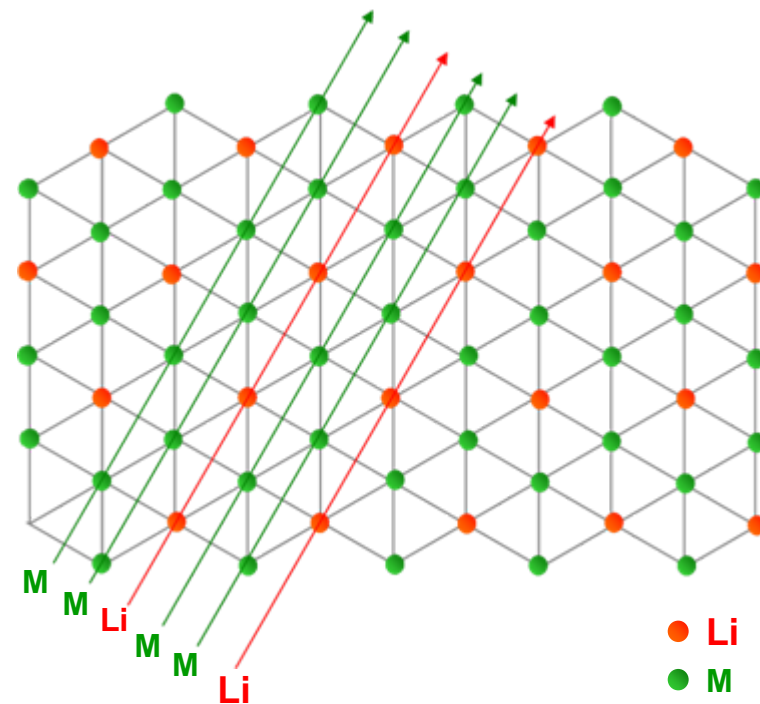
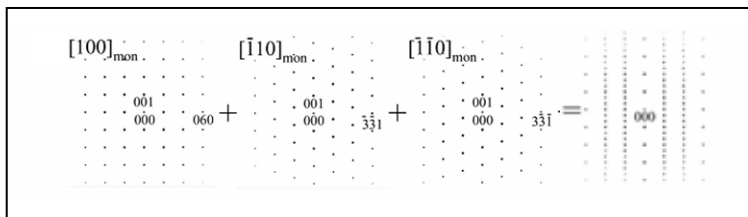


図. 遷移金属層内の原子配列の模式図



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

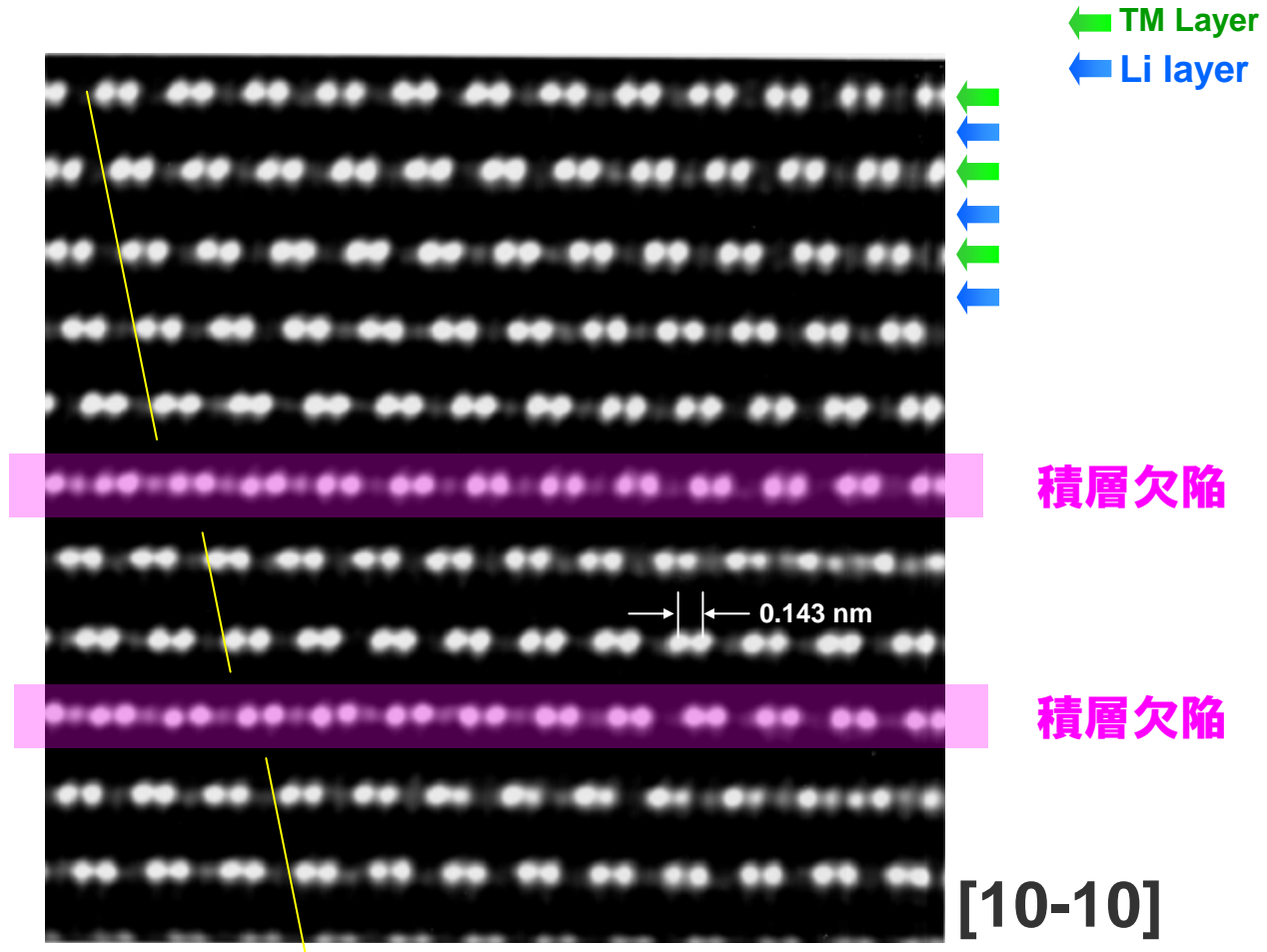


図. 固溶体系正極活物質(x = 0.5)のCs-STEM像

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

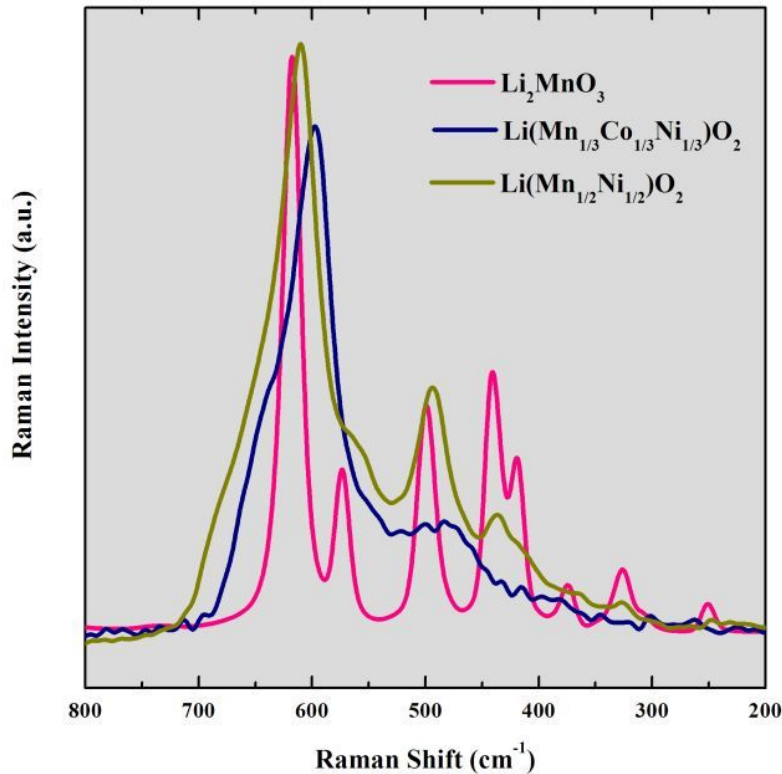


図. 母物質のラマンスペクトル

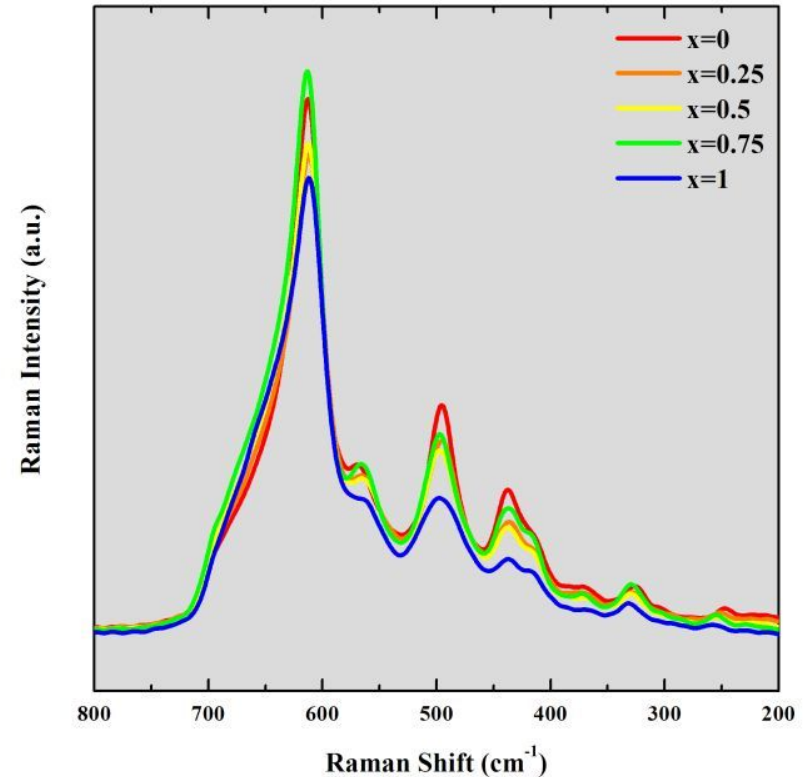


図. 固溶体系正極活物質のラマンスペクトル

中性子回折による軽元素を含めた構造解析

■ X線回折と中性子回折を相補的に利用

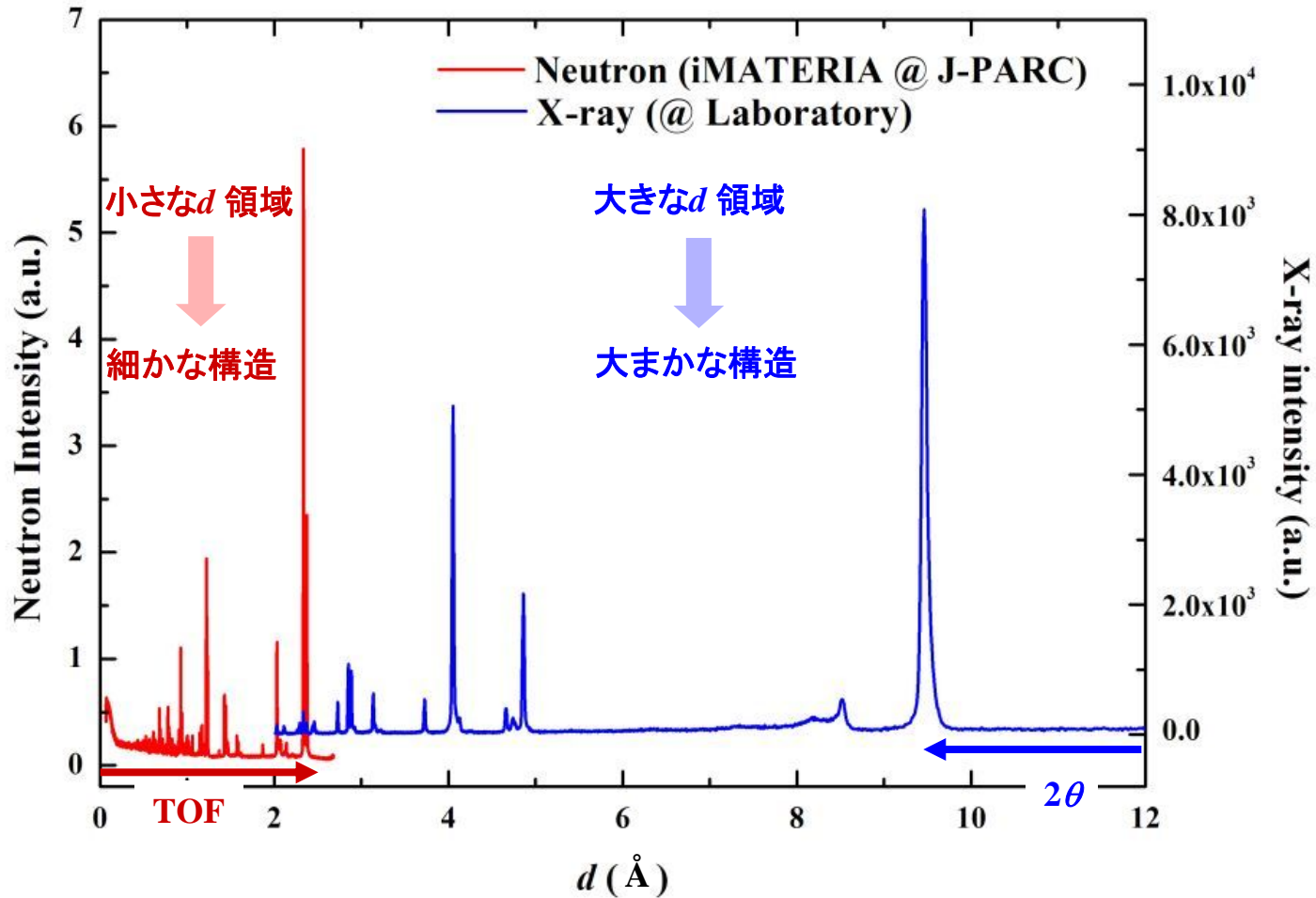


図. X線と中性子の比較

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

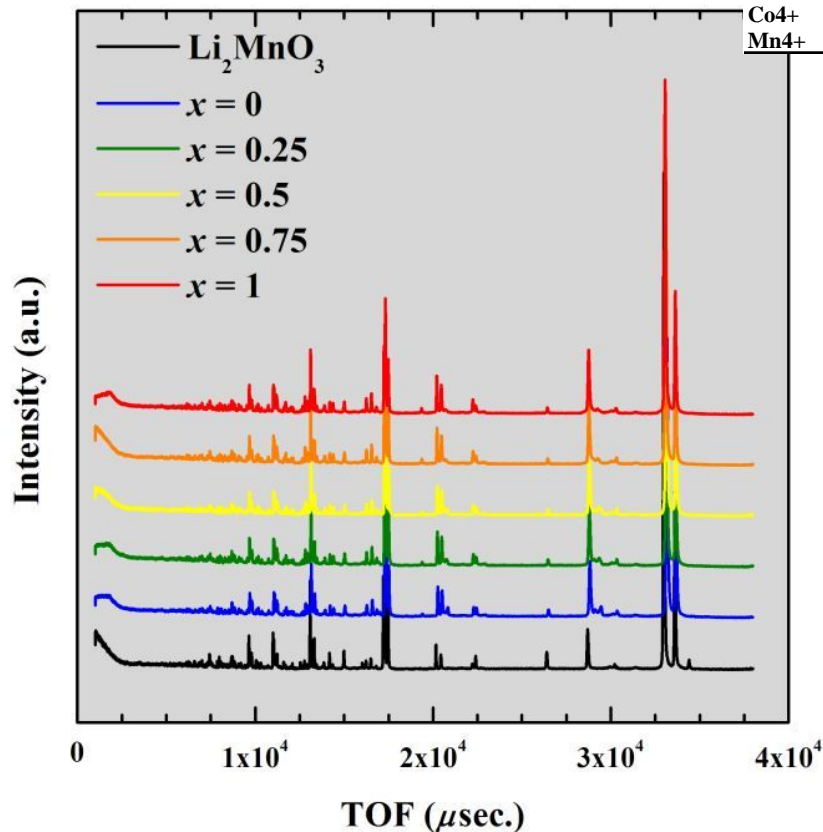


図. 中性子回折パターン

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。

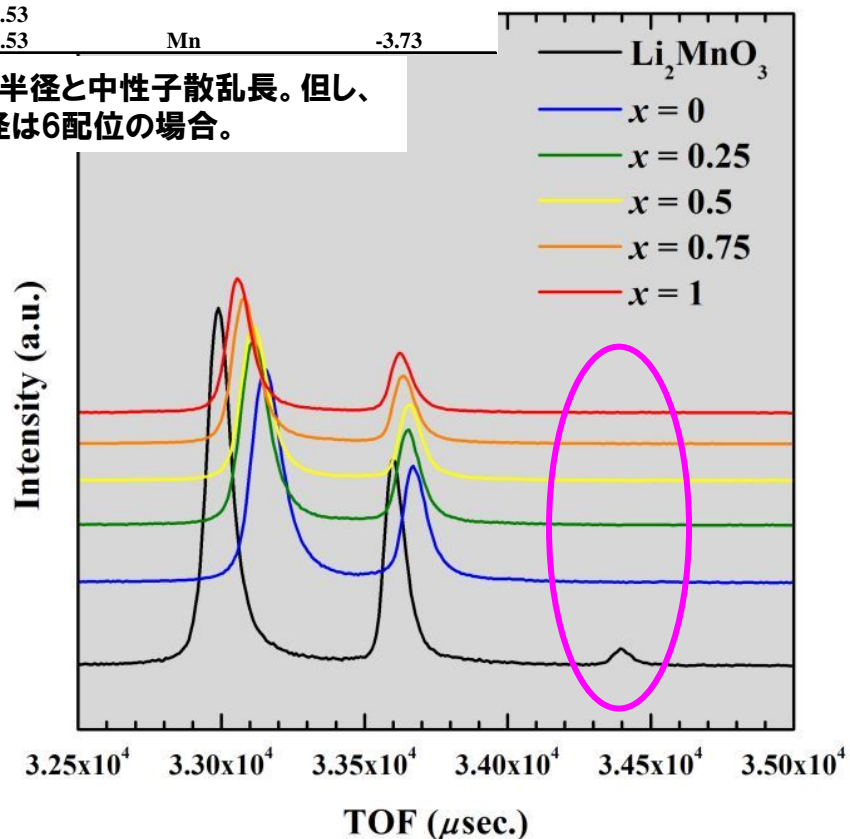


図. 中性子回折パターン（拡大）

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

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

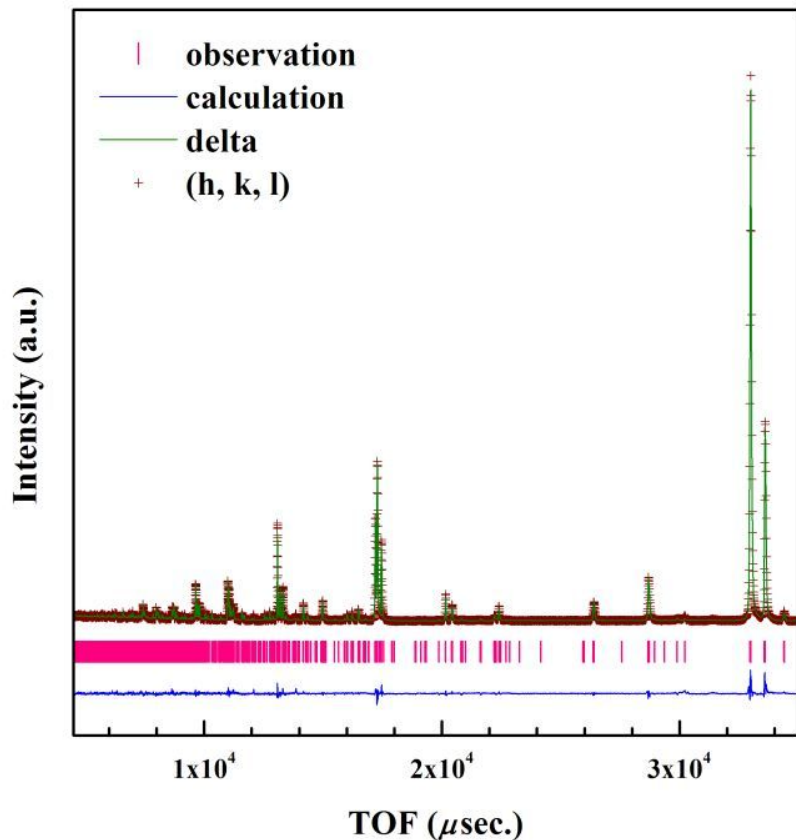


図. 母物質 Li_2MnO_3 に対するRietveld解析結果

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

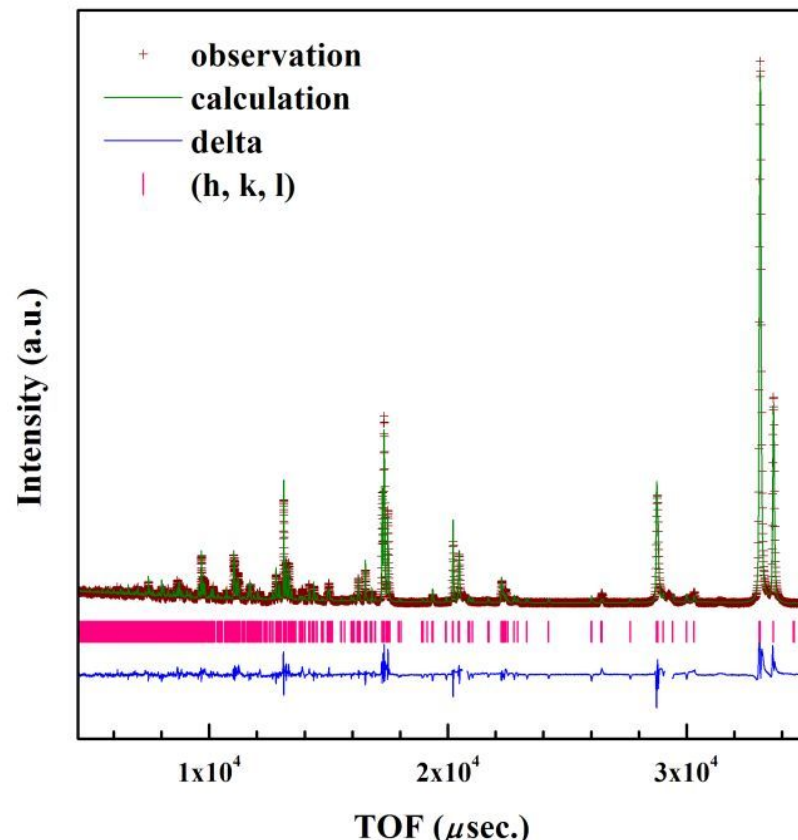


図. 置換量 $x = 0.5$ に対するRietveld解析結果

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

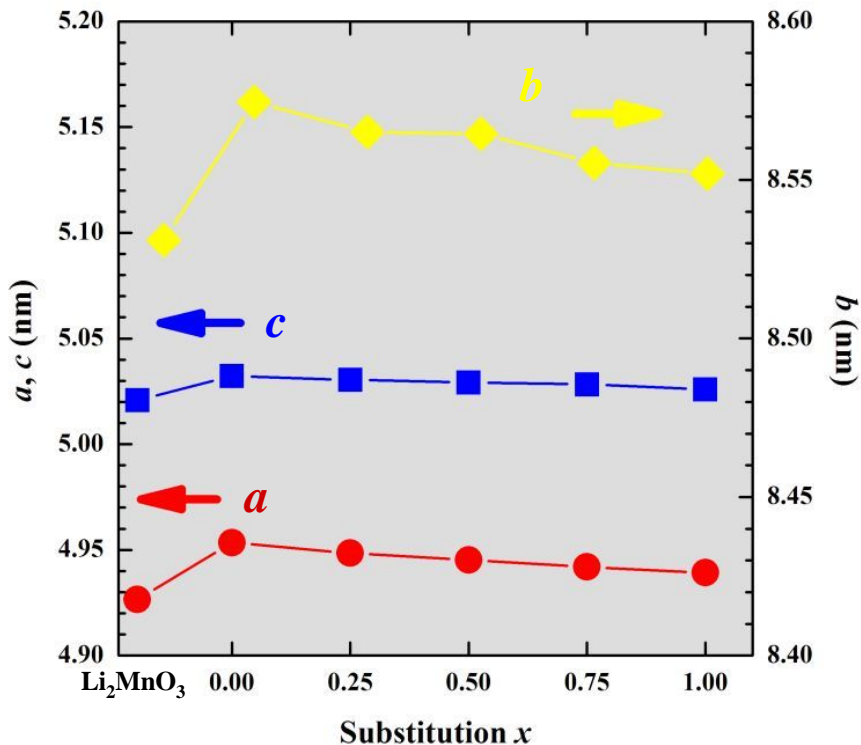


図. 格子定数 a, b, c の置換量 x 依存性

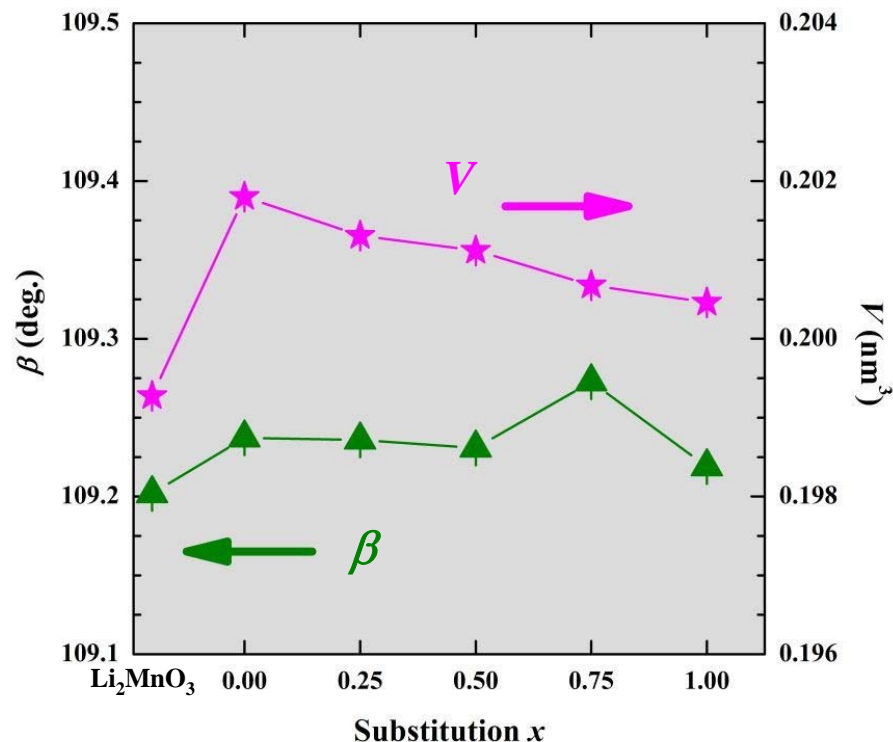


図. 格子定数 β 及び単位胞体積 V の置換量 x 依存性

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

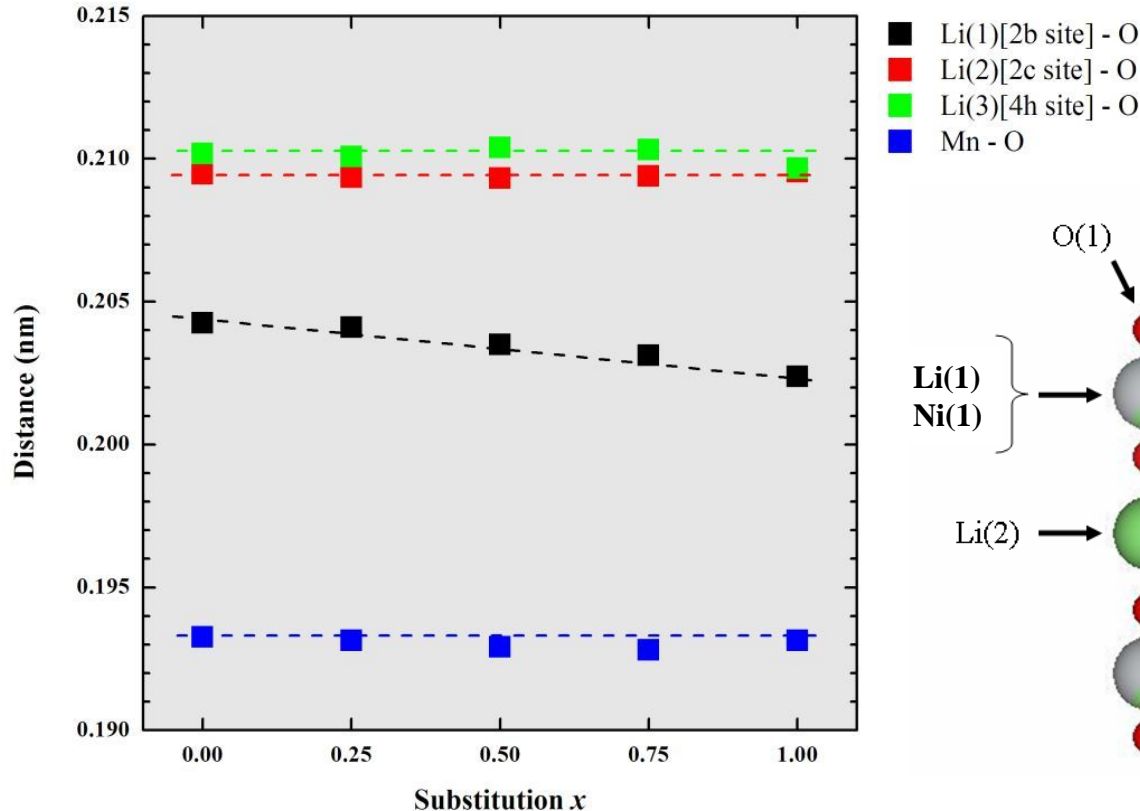


図. 平均原子間距離の置換量 x 依存性

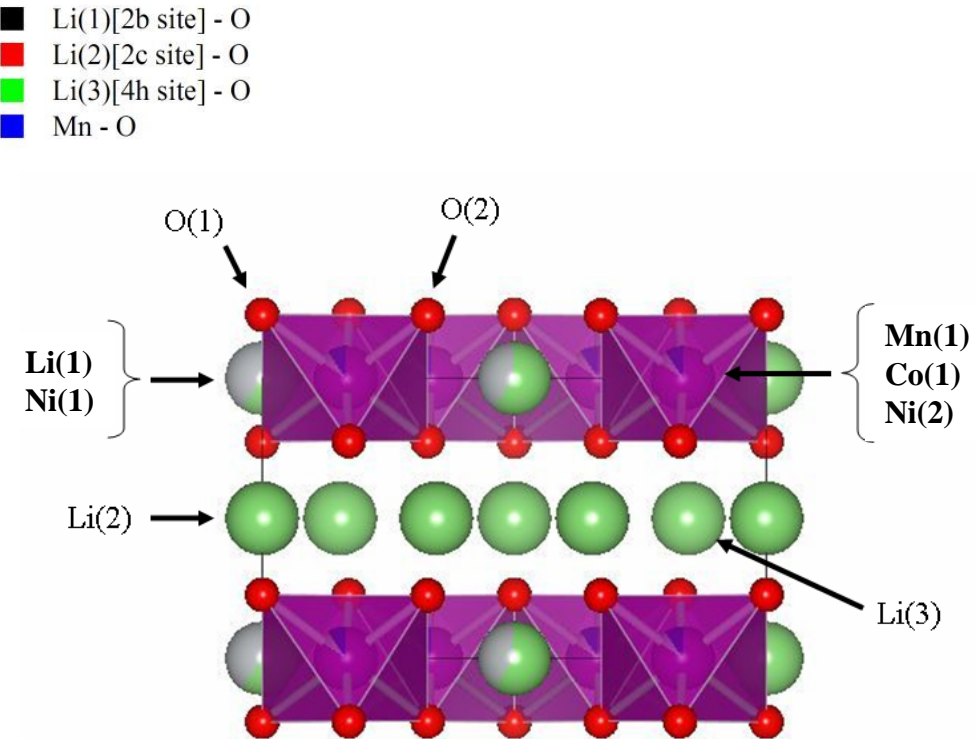


図. 解析に用いた結晶構造モデル

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

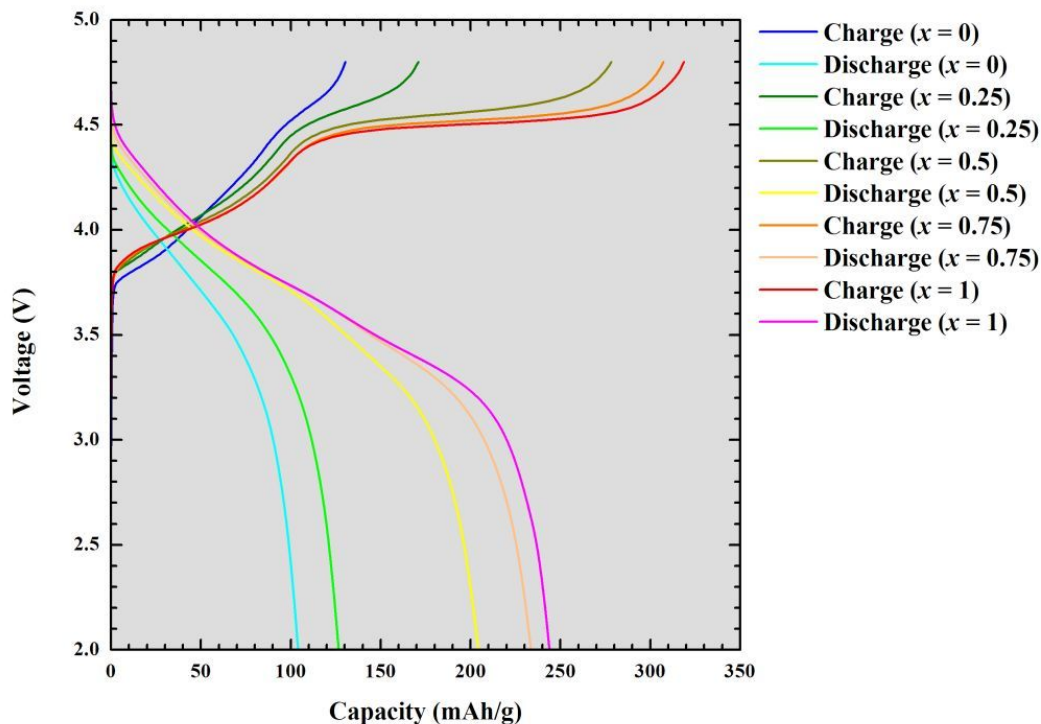


図. 固溶体系正極活物質の充放電曲線

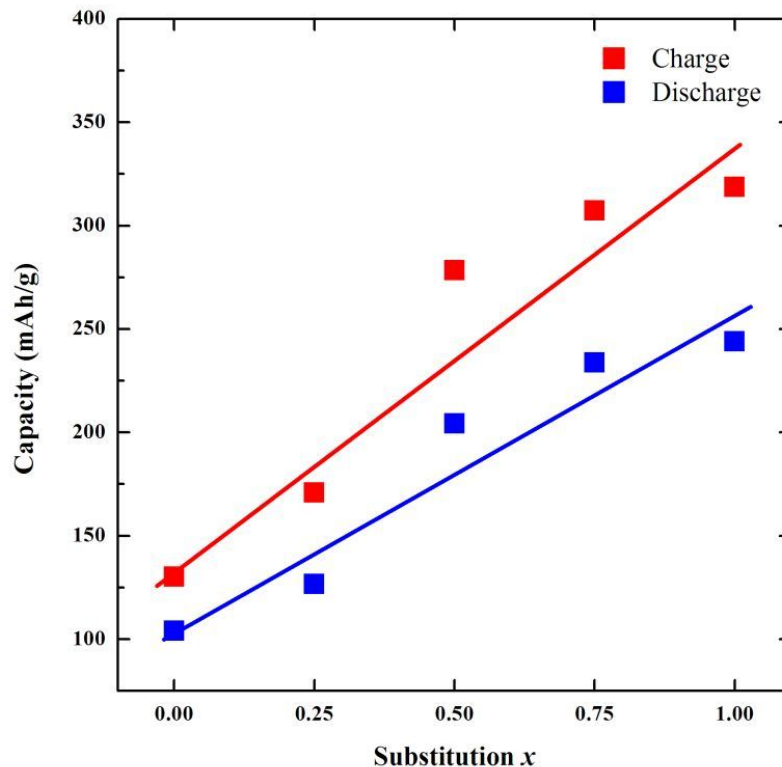


図. 充放電容量の置換量 x 依存性

結論

- 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。

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。