

# リチウムイオン二次電池における空間・時間階層に基づく反応機構解明

## Hierarchical Spatiotemporal Analyses of Lithium-ion Battery Reactions

内本喜晴\*

Yoshiharu Uchimoto

Graduate School of Human and Environmental Studies  
Kyoto University

### Abstract

Understanding of the reaction hierarchies of lithium-ion batteries (LIBs) over wide temporal and spatial ranges is essential background knowledge to improve their performance. Because the reactions in LIBs are complicated and proceed in a non-equilibrium state, the kinetic factors and degradation mechanisms that govern them are not yet fully characterized. At the interface, the electrochemical potential difference between the electrode and lithium ions in the electrolyte should be compensated. This causes a potential drop around the interface, forming a space-charge layer at the electrode side and an electrical double layer at the electrolyte side. This results in anomalous transport properties at the interface, which differ from bulk properties. Phase transitions in active materials are accompanied by lithium insertion and extraction. Under real battery operating conditions, the crystal phase dynamically changes during lithium extraction/insertion. The dynamic phase transition is one of the critical parameters determining rate capability because the charge-discharge process of LIBs proceeds under non-equilibrium conditions. To this end, *operando* measurement techniques have been developed that enable analysis of the electrode/electrolyte interface of the reaction site and phase transitions of active materials.

*Key words*: Lithium-ion batteries; *operando* measurement; Hierarchical spatiotemporal analyses; Reaction dynamics

### 1 はじめに

リチウムイオン二次電池を代表とする蓄電デバイスは、高効率電気化学エネルギー変換デバイスであり、自動車等の移動媒体用電源やスマートグリッドの本格

普及での使用等、今後の環境・エネルギー問題の解決に向けて大きな役割を果たすと期待されている<sup>1</sup>。これらデバイスの高性能化、新規高性能蓄電池を実現するためには、デバイス内で逐次的に進行する、空間・時間的に広範囲にわたる階層反応を理解する必要がある。リチウムイオン二次電池の反応では複数の現象が絡み合っており、なおかつ非平衡状態であるため、従

\* 京都大学大学院人間・環境学研究科

来の蓄電池研究で使用されてきた解体分析では、反応速度の支配因子や劣化機構を的確に把握できないのが現状である。図1はリチウムイオン二次電池の反応を構成している現象を、それぞれの空間、時間スケールに対して示している。我々が一般に使用する段階でのリチウムイオン二次電池は最もスケールの大きい右上に位置しており、正極・負極と電解質を含んだセパレーターを積層して構成している。電極層では正極・負極には活物質、導電材、結着剤からなる合剤が用いられており、複雑な3次元構造を有している。リチウムイオンが活物質に挿入脱離を繰り返すことで反応が進行するが、活物質内ではイオン拡散による格子の再編が生じ、これに伴う相変化が進行する。活物質/電解質界面では電荷移動反応を伴って、リチウムイオンの挿入脱離が進行し、反応場を形成している。

リチウムイオン二次電池はパックレベルではcmのオーダーであり、合剤電極の厚みは数10～100  $\mu\text{m}$ 程度である。一方、活物質は、数10 nm～ $\mu\text{m}$ オーダーであり、電極・電解質界面の反応は、数nmのオーダーで形成している界面相で進行する。また、空間スケールと同時に反応に要する時間スケールも「時間」オーダーから「ミリ秒」まで多岐にわたる。このようなリチウムイオン二次電池の時間的・空間的階層構造を的確に解明することが性能向上のキーポイントである。しかし、デバイスが密閉構造で可視化が容易でな

いため、上記した反応の階層構造が特性に与える影響は、明らかにされていない。律速反応や不安定現象のメカニズムを解明するためには、電気化学反応が起こる“その場”で観察を行う、新しい高度な解析技術の研究開発が必要である。また、革新型蓄電池の要素技術開発においても、既存のデバイスの限界とその要因を解明することは必須である。本研究では、放射光X線の強い透過能、高い時間・空間分解能を利用し、それぞれの反応スケールに適した新規その場測定手法を放射光X線と組み合わせて開発し、蓄電池作動条件下での反応を直接観測し、反応機構を解明した。これらの結果は、リチウムイオン二次電池の高寿命化、高出力密度化、革新型蓄電池の創製につながる。

## 2 電極・電解質界面の反応機構解析

リチウムイオン二次電池の反応場は図2に示す電極・電解質界面である。電極・電解質界面においては、電極の内部ポテンシャルと電解質の内部ポテンシャルの差によって決まる電位（平衡電極電位）がかかっており、電荷分離が起こる。この電位差により、電極/電解質界面の電解質側においては、電位勾配をもつ電気二重層と呼ばれる領域が存在する。この電気二重層が反応場となり、イオンの移動と脱溶媒和、電極構造の変化等が起こっている。一方で、電極側においても、

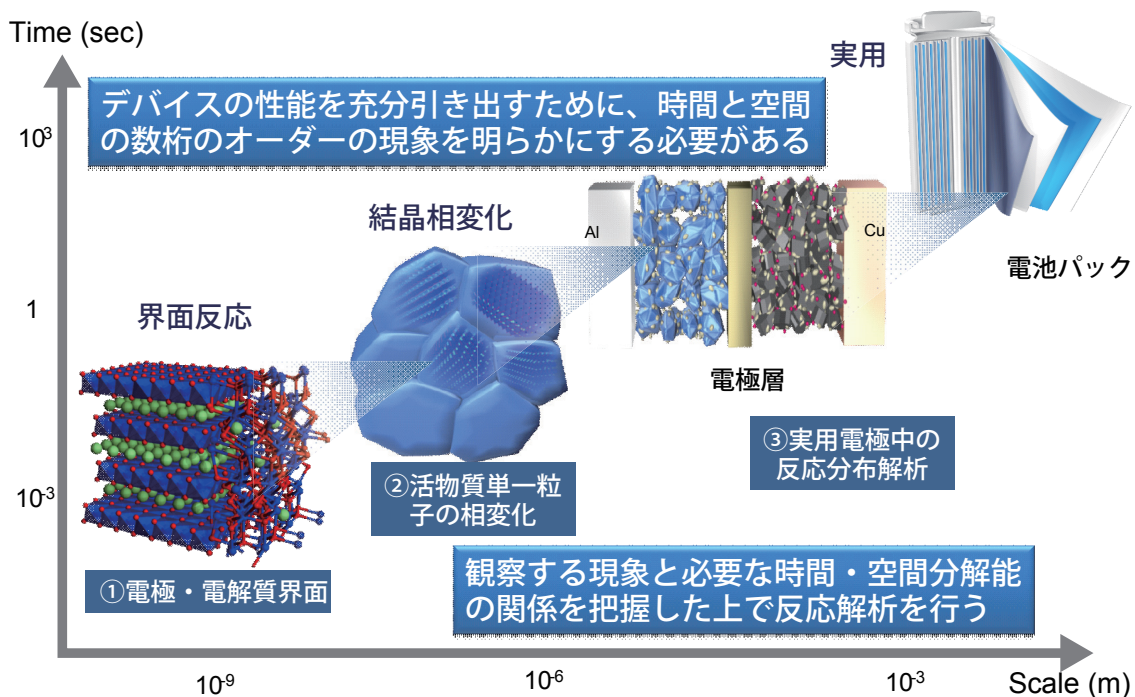


図1 リチウムイオン二次電池における反応の空間・時間スケールの模式図

先に述べた電位差により、複雑な空間電荷層が生成していると考えられている。

電極・電解質界面の情報を得ることは、今後の蓄電池の発展において非常に重要である。電気化学計測による交流インピーダンス法は、電極・電解質界面における現象解明に対して比較的簡便で強力なツールであるが<sup>2</sup>、界面の具体的な構造に関する情報は得られない。それ故に、電極・電解質界面を直接観察できる新しい手法の開発が求められている。近年では、薄膜モデル電極を用いて、X線反射率 (XRR) 法による電極・電解質界面のその場観察を行った例<sup>3</sup>、また、フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 法による電極・電解質界面のその場観察の報告例がある<sup>4</sup>。XRR 法からは、電極表面の密度や粗さに関する情報を得ることができ、また FT-IR 法からは電極表面に形成される有機物被膜に関する情報を得ることができる。これらの解析手法は界面研究にとって重要であるが、リチウムイオン二次電池における電極・電解質界面は未だにブラックボックスな面が多い。本研究では、電極・電解質界面をその場観測する手法として、放射光 X 線を用いた全反射蛍光 X 線吸収分光法 (XAS) に注目した。

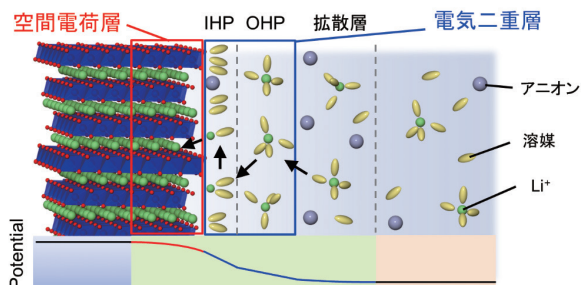


図2 リチウムイオン二次電池の電極/電解質界面の模式図

全反射蛍光 XAS 法は、入射 X 線が全反射する条件下において、試料表面から放出される蛍光 X 線を検出する手法である。全反射とは、屈折率が高い媒質から小さい媒質に光が入る際に、反射面に対する角度がある一定の角度 (臨界角,  $\theta_c$ ) 以下の場合、光が物質を透過せずすべて反射される現象である。本研究で試料として用いる  $\text{LiCoO}_2$  の結晶密度を約  $5.05 \text{ g/cm}^3$  と仮定して計算すると、Co の K 殻吸収端 (約  $7.71 \text{ keV}$ ) での臨界角は約  $5.9 \text{ mrad}$  ( $0.34 \text{ degree}$ ) である。全反射条件下においては、X 線はそのほとんどが物質中に浸透できないが、ごく一部はエバネッセント波として物質内部へ進行する。エバネッセント波の進入深さは、X 線のエネルギーや物質の電子密度によって異なるが、おおよそ数 nm 程度である<sup>5</sup>。

作製した  $\text{LiCoO}_2$  薄膜試料のみ (Before soak), セルを用いて電解液に接している状態 (After soak) で測定した X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) スペクトルについて Bulk (通常の薄膜斜入射測定) と Surface (全反射臨界角以下の角度で測定) の XANES スペクトルを比較した結果を図3にそれぞれ示す。

この結果から、電解液と接触することで Bulk のスペクトルはほとんど変化していないにもかかわらず、 $\text{LiCoO}_2$ ・電解質界面の Surface スペクトルが大きく変化していることがわかる。図3に示される  $\text{LiCoO}_2$  の Co-K 殻の XANES スペクトルにおいては、Co の価数状態を大きく反映する。Surface の吸収端立ち上がりのエネルギーが低エネルギー側にシフトしていることから、電解液と接触することで、界面近傍の  $\text{LiCoO}_2$  中の Co イオンが還元していることがわかる。

$\text{LiCoO}_2$  の充電過程では Co イオンが酸化、放電過程では還元され、これに対応して XANES の吸収端が高

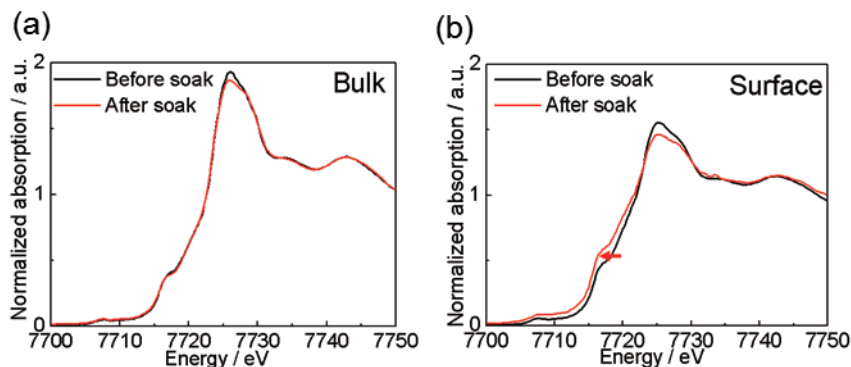


図3 電解液浸漬前後の  $\text{LiCoO}_2$  の XANES スペクトル。(a) はバルク情報、(b) は界面情報

エネルギー側, 低エネルギー側へそれぞれシフトする. 充電過程 3.2V, 3.8V, 4.0V, 4.2V, および放電過程 4.0V, 3.8V の電位における XANES スペクトルを計測し, 規格化強度 0.5 のエネルギー値をプロットした (図 4).

図のように Bulk のスペクトルから得られた Co の電子構造は, 充放電に伴い可逆的に変化していることがわかった. 一方, Surface の XANES スペクトルから得られた Co の電子構造は, Bulk のスペクトルとは異なり, 不可逆的に変化している. これは, 不可逆な挙動が結晶の界面から進行していることを示している. つまり, 図 5 に示すように電解液との接触によって生じた初期劣化は, 充放電に伴い劣化が増大し, 界面からバルクに劣化が進行してゆくと考えられる<sup>6</sup>. この現象は, リチウムイオン二次電池の長寿命化に対して, 安定な電極・電解質界面が重要な要因であることを直接的に示した例であり, 本研究では安定な界面の構築を行った.

電極・電解質界面の制御手法として正極活物質の Mg 被覆を行った. 上記と同様に LiCoO<sub>2</sub> 薄膜モデル

電極を作製した後に, 表面数 nm の Mg 層を被覆した. 被覆無の LiCoO<sub>2</sub> 電極と, Mg 被覆 LiCoO<sub>2</sub> 電極のサイクリックボルタモグラムから充電容量と放電容量を求め, 各サイクルにおけるクーロン効率を計算した結果および, 交流インピーダンス測定から算出した各電位における電極・電解質界面の相間イオン移動抵抗を図 6 に示す. 被覆無の電極は高電位でのクーロン効率が著しく減少したのに対し, Mg 被覆により, 高いクーロン効率を保持している. また, 被覆無の場合, 3桁以上の増加がみられた相間イオン移動抵抗も, Mg 被覆により抑制されていることがわかる. 以上から, Mg 表面被覆は, 高電位における安定性を向上させていることがわかる.

Mg 被覆 LiCoO<sub>2</sub> の全反射 XAS による Surface スペクトルと Bulk スペクトルを図 7 に示す. 電解液浸漬前後での Bulk スペクトルは, 変化していないことがわかる. これは, 被覆無 LiCoO<sub>2</sub> と同様, 電解液に触れた時点で生じる電極/電解質界面での変化は, バルクにまでは及ばないことを示唆している. さらに,

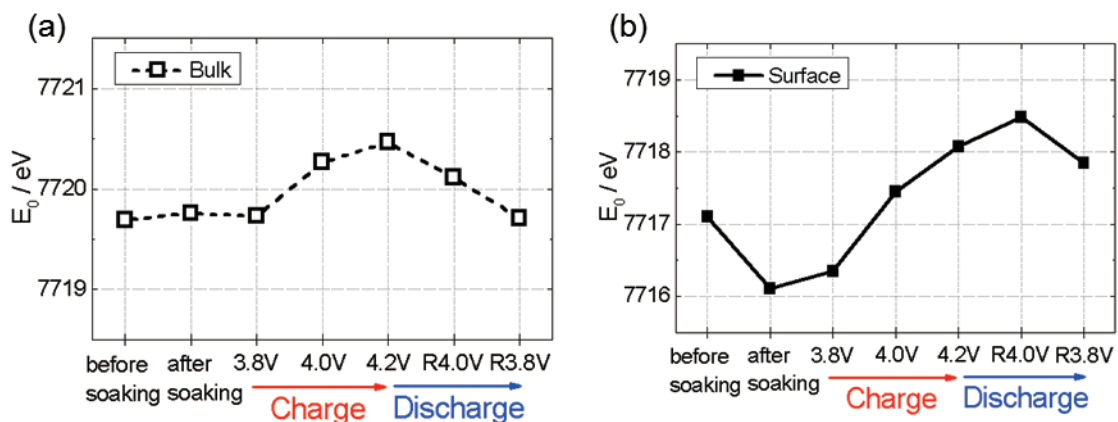


図 4 充放電反応に伴う (a) LiCoO<sub>2</sub> Bulk および (b) Surface の Co K-edge の吸収端シフト

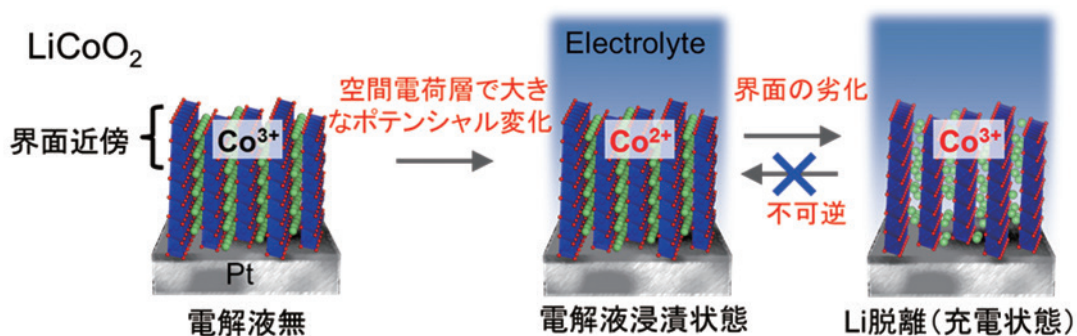


図 5 LiCoO<sub>2</sub> における電極・電解質界面の反応機構モデル



Surface スペクトルの吸収端位置も、変化していないことがわかる。これは、被覆無  $\text{LiCoO}_2$  でみられた電解液との接触によって形成した界面層が抑制されていると考えられる。Mg 被覆をすることで界面に Mg を含む固容相が生成し、この固溶体がピラーの役割を担い、界面の安定化および、高電位においてリチウムイオンが脱離した後の結晶構造を安定に保ち、電気化学特性の向上に寄与していると考えられる<sup>7,8</sup>。

### 3 電極活物質の非平衡相変化挙動

電極・電解質界面での反応の後、電極活物質中でのリチウムイオン挿入脱離反応が進行する。リチウムイオン二次電池の作動条件下では継続的なイオン・電子のやりとりにより、電極活物質が相変化し、特に、高速充放電下相変化では、平衡状態の相変化と異なった挙動が起こる可能性がある。従来は平衡状態での相状態、電子状態の解析を主として行われてきており、デバイスの性能に直接関わる非平衡構造変化の情報すら得られていないのが現状であった。本研究ではモデル

材料として  $\text{LiFePO}_4$  を取り上げ、電極活物質の非平衡状態における相変化の経時変化を明らかにし、高速反応の起源の解明を試みた例を紹介する。

$\text{LiFePO}_4$  は充放電反応において、Li-rich 相 (LFP 相) と Li-poor 相 (FP 相) に相分離し、二相の割合のみが変化する事で全体の Li 量が変化することが報告されている<sup>9</sup>。二相共存反応における LFP 相 / FP 相の相転移機構は、様々なモデルが考案されている。しかし、 $\text{LiFePO}_4$  の相転移挙動は明確で無く、今もなお新たなモデルが考案され続けているのが現状である。相転移挙動が解明されていない理由は、今まで挙げられたモデルのほとんどが平衡状態の測定から、もしくは計算から、非平衡状態を推測しているためである。実際の充放電反応でどのように相が変化するかを知ることには新規材料の設計指針を得るためにも重要であり、問題の解決が待たれている。本研究では放射光を用いた高速時分割測定の適用により二相共存系正極  $\text{LiFePO}_4$  における未知の相転移挙動を直接観測することで、高速充放電特性を有する正極材料の特徴を明らかにした<sup>10-12</sup>。本研究では今まで計算や定常状態の測

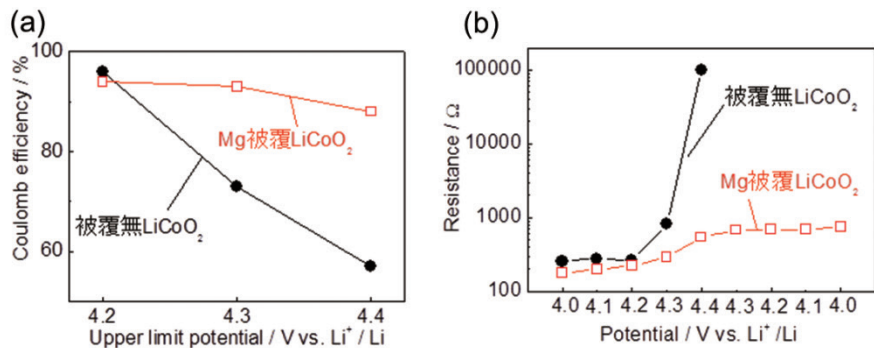


図6 (a) 被覆無  $\text{LiCoO}_2$  および Mg 被覆  $\text{LiCoO}_2$  のクーロン効率と折り返し電位の関係、(b) 相間イオン移動抵抗の電位依存性

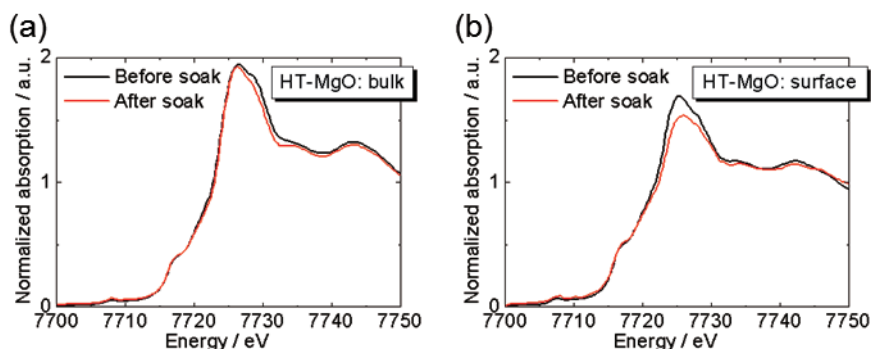


図7 電解液浸漬前後の Mg 被覆  $\text{LiCoO}_2$  の XANES スペクトル。(a) はバルク情報、(b) は界面情報

定からの推測でしか議論されてこなかった非平衡状態の相挙動について解明し、二相共存系電極の一般的な特性解明に繋がる見識を得られる点で重要である。

1 C 充電中の時間分解 XRD 測定結果と充電曲線を図 8 に示す。19.15°付近のピークが LFP 相の 211 面、020 面に、19.5°付近のピークが FP 相の 211 面に、19.85°付近のピークが FP 相の 020 面に相当する。充電反応進行に伴い LFP 相のピークが減少し、FP 相のピークが増加することから、二相共存反応が進行していることが分かる。しかし、特に 60 nm において顕著に、ピークのシフトが観察された。これは二相の格子定数、すなわち Li 量が変化する事を表す。

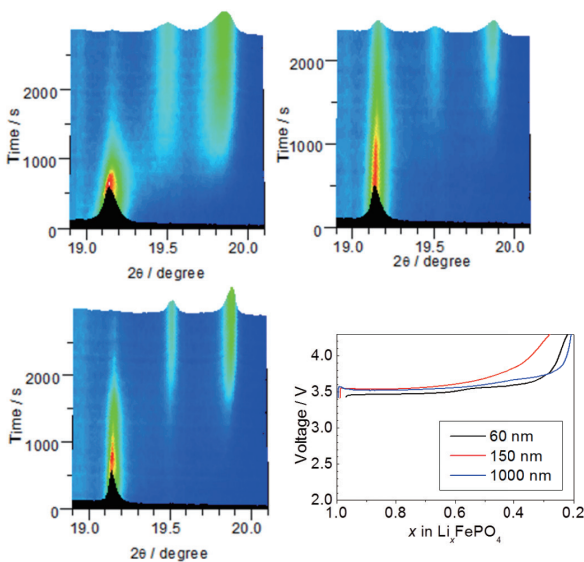


図 8  $\text{LiFePO}_4$  の時間分解 XRD パターン (粒径 (a) 60 nm, (b) 150 nm, (c) 1000 nm), (d) 時間分解測定時の充電プロファイル

1 C 充電反応中の格子定数変化を図 9(a) に示す。本実験では固溶相の影響を除くために、事前にプラトー領域直前まで充電する前処理を施している。LFP 相では、60 nm において格子定数の変化が見られた。他方で 150 nm, 1000 nm では格子定数変化が見られず、粒径による差異が確認された。一方 FP 相は、 $x = 0.9$  前後の組成から最初に出現する値は平衡状態の格子定数より大きくなり、反応進行に伴い格子定数値の減少が見られた。特に FP 相生成初期の格子定数変化が大きくなった。この格子定数の大きな減少は全ての粒径で同じ傾向が見られた。1 C 充電反応中の半値幅変化を図 9(b) に示す。LFP 相の半値幅は、特に 60 nm で大きく増加する傾向が見られた。FP 相では全てのサンプルで半値幅の減少が見られた。これらの変化の傾向は格子定数と一致し、格子定数が平衡状態の値に近いほど半値幅が小さくなる傾向が見られた。格子定数の変化は二相の Li 量の変化を反映していると考えられる。また半値幅の変化には結晶の歪みなども関与するが、主として結晶サイズの変化が観察されていると考えられる。すなわち非平衡状態においては速度論的な組成のずれが生じるため安定組成に達するのに遅れが生じる。このような Li 組成のずれの傾向は実験結果と一致しており、実際の電池作動化でこのような速度論的な Li 組成のずれが初めて確認された。

以上の結果から非平衡状態において相転移ではまず LFP の粒に FP 相が生成する。生成初期において FP 相は熱力学的に安定な組成よりも Li 量が多くなる。充電進行に伴い、Li 組成は最終的な安定組成に近づいていく。このような反応が複数の粒で起こり、反応が進んでいく。反応の途中で充電を停止すると、相境

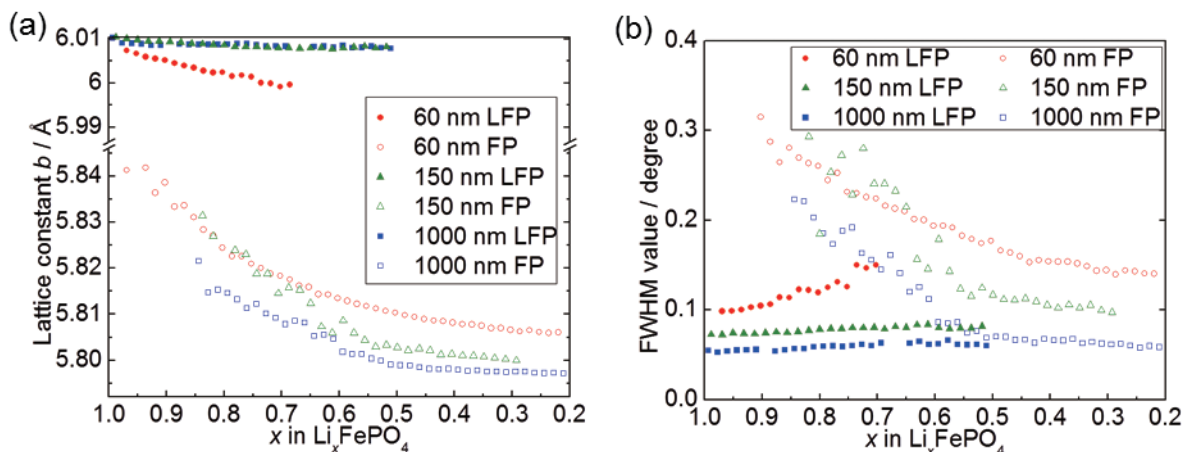


図 9 (a) in situ XRD から算出した格子定数変化, (b) in situ XRD から算出した半値幅変化

界が単一粒内に残存する事で界面エネルギー不安定になるために相境界が無くなるように緩和が起こる。本研究では二相共存領域における格子定数、半値幅の変化を初めて捉えた。格子定数変化は二相のLi量変化に対応しており、熱力学的に最安定でない新相の生成は速度論的に説明可能である。このように非平衡状態の測定においてのみ見られる相転移挙動を初めて観察し、相変化の動的なモデルを構築することに成功した。

レート 10 C で充放電反応を 5 サイクル繰り返し、15 分間緩和させた間の時間分解 XRD プロファイルを図 10 に示す。19.15° 付近のピークが LFP 相の 211 面、020 面に、19.5° 付近のピークが FP 相の 211 面に、19.85° 付近のピークが FP 相の 020 面に相当する。充電反応進行に伴い LFP 相のピークが減少し、FP 相のピークが増加することから、二相共存反応が進行していることが分かる。これに加えて、19.35° 付近に LFP 相、FP 相由来ではない新相のピークが出現した。新相ピークは最初の充電過程では出現しないが放電過程において成長し、続く充電過程で消滅する。

1 本の回折線からでは新たに出現したものが何であるかの議論は困難である。そこで、10 C 充放電中、他の角度範囲においても時分割 XRD 測定を行った。200, 301 回折線においても放電時に同様の新相生成が確認できた。020, 200, 301 面の新相のピークが  $\text{LiFePO}_4$  と同じ斜方晶であると仮定して格子定数を算出したところ、 $a = 10.21 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.945 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.750 \text{ \AA}$  となり、新相は LFP 相、FP 相の間の格子定数をとることが判明した。以後この  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  相を  $\text{L}_x\text{FP}$  相と定

義する。本研究で発見された  $\text{L}_x\text{FP}$  相の格子定数は、高温 XRD の結果として報告されている固溶相  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 0.6 \sim 0.75$ ) の値に極めて近くなった<sup>13,14</sup>。したがって、高温において安定に見られる固溶相  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $x = 0.6 \sim 0.75$ ) が室温における電気化学反応中の非平衡状態においても生成すると考えられる。

この  $\text{L}_x\text{FP}$  相の生成は速度依存性が存在する。図 11 は異なる充放電レートにて同様の実験を行った際、最も  $\text{L}_x\text{FP}$  相が生成する初期充放電直後の XRD パターンをプロットしたものである。 $\text{L}_x\text{FP}$  のピークは充電レートが増加するにつれて明確に確認できるようになる。同組成の状態でも 24 時間以上緩和した場合の XRD パ

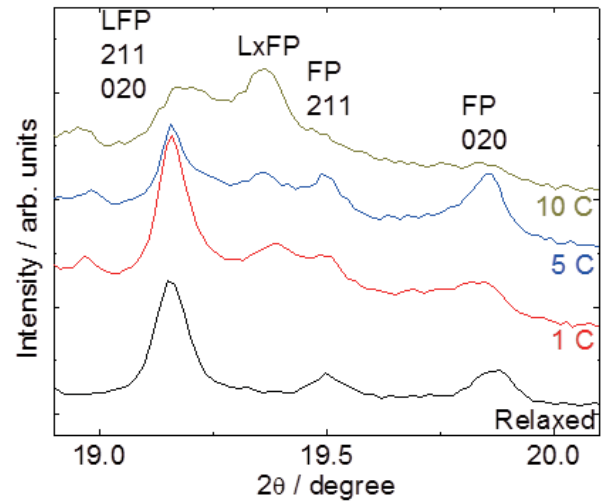


図 11  $\text{L}_x\text{FP}$  相生成の充放電速度依存性

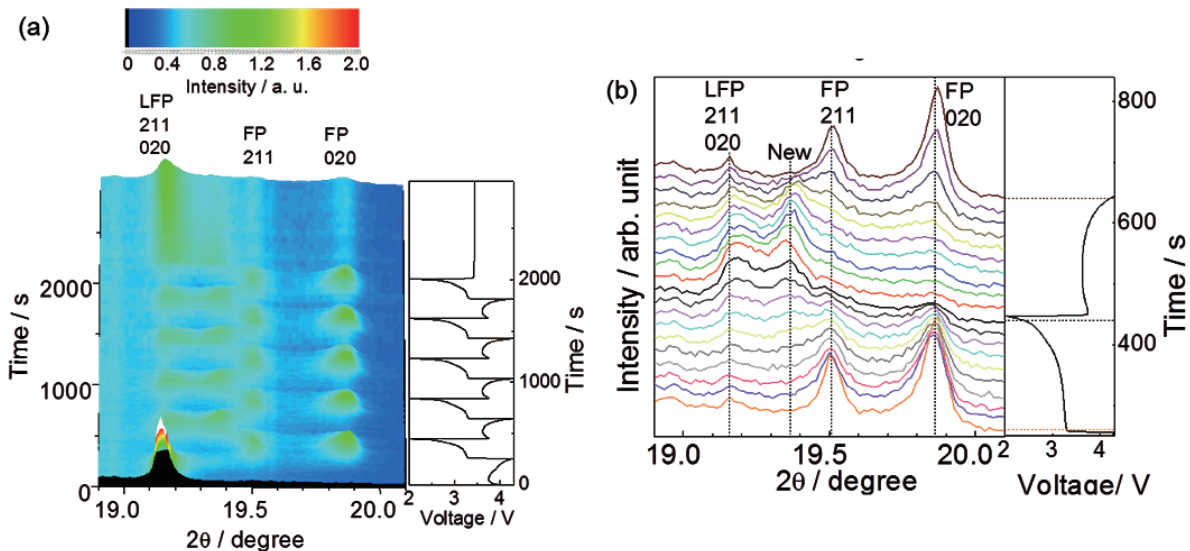


図 10 レート 10 C において充放電サイクル中の時間分解 XRD パターンおよび充放電曲線

ターンでは  $L_x$ FP のピークは全く見られなくなった。以上から、 $L_x$ FP 相は充放電速度が速い場合に優先的に成長し、平衡状態では観測することができない準安定相であることが判明した。

$L_x$ FP 相の存在は LFP/FP の相転移に大きな利点をもたらす。LFP/FP の二相における格子定数ギャップは b 軸で 3.6%, c 軸で 1.8% と大きいため、核生成に伴う界面エネルギーが大きくなる。したがって  $FePO_4$  から  $LiFePO_4$  に直接転移する反応では大きな電流は流れない。そこで準安定相  $Li_xFePO_4$  の存在が有意となる。 $FePO_4$  と  $Li_xFePO_4$  の格子ミスマッチは b 軸で 2.5%, c 軸で 0.66% と  $LiFePO_4$  より小さいため、 $Li_xFePO_4$  相の核生成が起こりやすくなる。核生成律速である  $LiFePO_4$  において、中間相  $Li_xFePO_4$  を経由した核生成が起こることで反応が滞りなく進行することが、 $LiFePO_4$  が優れた高速充放電特性を示す理由であると考えられる。

#### 4 まとめ

本研究ではリチウムイオン二次電池の階層構造に着目し、反応の起点となる電極・電解質界面、活物質の相変化挙動について、時間・空間分解能を考慮した新規解析手法の紹介、適用例を示した。リチウムイオン二次電池の高性能化、新たな革新電池の実現へ向けて、反応機構を明らかにした上で研究開発を進めることで、トライ&エラーによらない、基礎学理に基づく効率の良い開発が実現できると考えられる。

#### 文 献

1. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652–657 (2008).
2. M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, and M. Ue, *J. Power Sources*, **148**, 78–84 (2005).
3. M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268–15276 (2010).
4. M. Matsui, K. Dokko, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **177**, 184–193 (2008).
5. P. Wobrauschek, *X-Ray Spectrom.*, **36**, 289–300 (2007).
6. D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11597–11601 (2012).
7. K. Yamamoto, Y. Orikasa, D. Takamatsu, Y. Koyama, S. Mori, T. Masese, T. Mori, T. Minato, H. Tanida, T. Uruga, Z. Ogumi, and Y. Uchimoto, *Electrochemistry*, **82**, 897–900 (2014).
8. Y. Orikasa, D. Takamatsu, K. Yamamoto, Y. Koyama, S. Mori, T. Masese, T. Mori, T. Minato, H. Tanida, T. Uruga, Z. Ogumi, and Y. Uchimoto, *Adv Mater Interfaces*, **1**, 1400195 (2014).
9. A. Yamada, H. Koizumi, S. I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, and Y. Kobayashi, *Nature Materials*, **5**, 357–360 (2006).
10. Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *Chem. Mater.*, **25**, 1032–1039 (2013).
11. Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5497–5500 (2013).
12. Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, T. Minato, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3061–A3065 (2013).
13. G. Y. Chen, X. Y. Song, and T. J. Richardson, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A627–A632 (2007).
14. C. Delacourt, P. Poizot, J. M. Tarascon, and C. Masquelier, *Nature Materials*, **4**, 254–260 (2005).