

## 構造からみたリチウム電池電極材料

Structural Aspects of Materials for  
Lithium Battery Electrodes

菅野 了次\*

Ryoji Kanno

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology  
G1-1, Nagatsuta, Midori, Yokohama, 226-8502 Japan  
Tel/Fax: +81-45-924-5401, e-mail: kanno@echem.titech.ac.jp

## Abstract

Electrode materials for lithium batteries are reviewed from the viewpoint of their structures. The materials for the next generation are expected to have high lithium storage capacity and high power density with high thermal stability beyond these limitation values so far. The materials design concepts are important subject to achieve these high characteristics and will be discussed based on the reaction mechanisms using nano-space, nano-particles, and low crystallinity, for example. The new experimental methods by X-ray and neutron scattering techniques for determining a wide range of structures are also reviewed for these electrode materials. Furthermore, the importance of the interfacial structures will be discussed together with their characterization methods.

*Key words*: Electrode material; Lithium battery; Structural analysis; X-ray scattering; Neutron scattering

## 1 緒言

最高のエネルギー密度を達成できる電池として華々しく登場したリチウム電池は、高エネルギー密度と高出力密度の達成に向けて多大な努力が払われている。現在のリチウム電池は、いわゆるリチウムイオン電池の構成をもつ。すなわち、正極と負極の双方にインターカレーション電極を用いる点に特徴がある。初期の構成である  $\text{LiCoO}_2$  とグラファイトでは、その構

造自体の揺動が比較的少ないため、初期構造と充放電特性との関連はあまり議論されなかったが、次世代材料では結晶構造を特性改善や物質探索の指針として用いるようになってきている。後述のように、Ni や Mn を含む層状岩塩型正極の構造は変化に富み、固体化学的にも面白く、電池特性とも密接に関連するため、その構造を正確に記述できる解析手法が必要である。

今後の電池特性の課題である容量の増加と入出力速度の向上をめざした開発では、構造自体を低結晶化させることや、ナノ化する手法が多用されている。長距離構造から局所構造に至る様々なレベルの構造を電池特性と関連づけて開発指針を立てる必要に迫られてい

\* 東京工業大学大学院総合理工学研究科  
物質電子化学専攻 教授

る。本稿では様々な構造の立場からリチウム電池材料を概観する。

## 2 電極材料と反応機構

### 2.1 材料の概観

正極と負極の組み合わせで4 V程度の電位を発生させるリチウム電池には、さらなる高エネルギー密度、高入出力密度と安全性が要求されている。リチウム電池の電位は、2種類の電極材料の組み合わせによって発生する電位を決めることができる。その電極材料を、リチウム金属に対する電位とリチウムの吸蔵容量に対して整理してTarasconらが総説に報告している<sup>1)</sup>。その容量と電位に関する部分を最近の電極材料をあわせてプロットしたものをFig. 1に示す。一般的に用いられる正極材料は $\text{LiCoO}_2$ で150 mAh/gの容量をもち、負極材料グラファイト(370 mAh/g)と組み合わせでリチウムイオン電池を形成する。より高い容量をもつ電極材料を選択し、正極にはできるだけ電位の高い材料を、負極にはできるだけ低い材料を用いると、エネルギー密度が増加する。この観点から図を改めて眺めると、負極材料はおぼろげながら将来へのロードマップが見えてくる。グラファイト、ハードカーボンから微粒子系、窒化物、合金系、そして究極の負極材料であるリチウム金属へと容量が増加する。一方、正極材料に関しては、このような方向性がほとんどない。

現在の材料である層状岩塩型酸化物で様々な組成が試みられ、NiCo系、NiCoMn系、NiMn系などが提案されているが、理論容量は最大で270 mAh/g程度にすぎない。スピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、オリビン $\text{LiFePO}_4$ などは150 mAh/g程度の容量しかない。リチウム電池の大容量化を阻む1つの原因は、正極材料にある。

### 2.2 電池反応機構

リチウムイオン電池とよばれる二次電池には、インターカレーション反応が正極・負極の双方に用いられている。もともと、閏年を意味するインターカレーション(挿入)が、宿主構造を大きく変化させることなくゲストイオンを挿入する化学反応を示すようになった<sup>2)</sup>。この反応は、可逆性に富むため、充放電可逆性に優れた電池が構成できる。代表的な正極材料の結晶構造をFig. 2に示す。しかし、吸蔵するリチウム量は内部のリチウムの結晶学的位置の数によって決定されるため、容量の増加が難しい。このためインターカレーション機構に替わる新たな反応機構を見出す努力がおこなわれている。Fig. 3にインターカレーションに替わる反応機構の提案のいくつかを示す。負極では、構造中のナノサイズの空間を利用してリチウムクラスターを形成する反応、微粒子化して金属までの還元反応を可逆的にひきおこし、容量を増加させる方法、窒化物を用いてより遷移金属の広い酸化還元領域を利用する手法、膨張収縮を抑える工夫を施した合金系など、その試みは多岐にわたる。一方、正極材料に関しては容

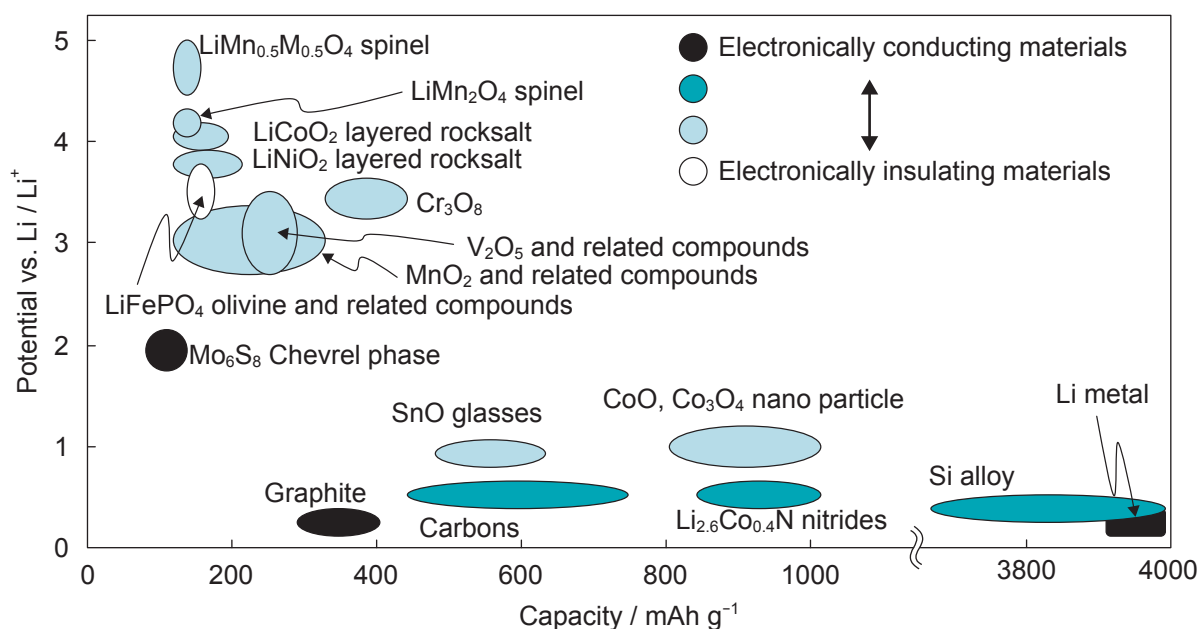


Fig. 1 Relationship between potential and capacity for electrode materials.

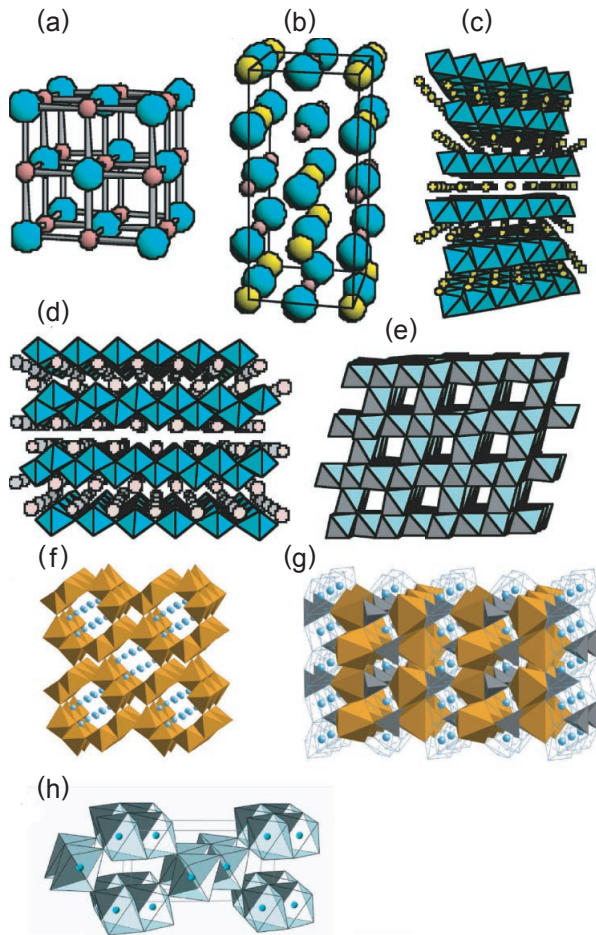


Fig. 2 Structures of intercalation electrodes. (a) NaCl, (b)  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>, (c)  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> [LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>], (d)  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub>(LiMnO<sub>2</sub>), (e) Spinel(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), (f) Holandite(LiFeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>), (g) Olivine(LiFePO<sub>4</sub>), and (h) Ramsdellite(MnO<sub>2</sub>).

量を大きく増加させる試みは、ほとんど成功していない。

### 3 構造の検出手段

#### 3.1 粉末構造解析—結晶構造

通常構造決定にはX線を用いる。X線は電子と相互作用して散乱現象を示すため、原子番号に比例して散乱強度が増加し、重い元素の情報得やすい。しかし、隣り合った元素や、磁性、リチウムやプロトンのような軽元素を検出するのが難しい。これに対して、中性子散乱は核による散乱であり、原子番号とは関係なく散乱能が決まるため、リチウムやプロトン、隣り合った元素が区別できるとともに、磁気構造も決定できる。電池材料のような粉末材料の構造解析に威力

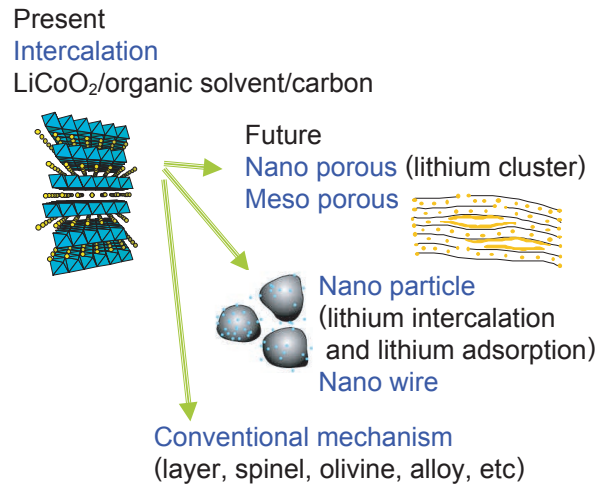


Fig. 3 Electrode reaction mechanism of lithium batteries. Various types of new battery reactions are proposed for the future lithium battery systems. In the IMLB 2006 meeting in Biarritz, there were many new proposals for new systems using nano-particles, meso-porous materials, and nano-wire materials.

を発揮するのは、粉末材料でも構造の精密化が可能な Rietveld 法である。この方法が電池材料に用いられるようになり、高結晶性の正極材料の充放電機構の解明が、それまでとは比較にならないほど容易になり、物質設計指針も経験に基づく曖昧模糊としたものから固体化学的な考察に基づく緻密なものへと変貌した。

#### 3.2 その他の散乱法—短距離秩序から長距離秩序に至る構造

電池特性は様々なレベルの構造に対応して変化する。Fig. 4 に材料の構造の模式図を示す。このような構造の決定に散乱法を用いるには、求める構造と同程度の波長の波を入射する必要がある。Fig. 5 に様々な回折計を用いて測定したハードカーボンの散乱図形を示す。通常構造解析には 0.5 から 10 Å 程度の領域を用いて構造を決定する。これが通常結晶構造に対応する。さらに大きな d 領域の情報を用いると、物質のナノ構造や表面の構造を調べることが可能になり(小角散乱)、広い領域の d 値を用いると動径分布関数から局所構造を決定することができる。このように、同じ物質の様々な領域を散乱法で決定することが可能である。インターカレーションに替わる反応を用いる材料や、表面やナノ構造の解析には、より広い d 領域の情報を用いる必要がある。



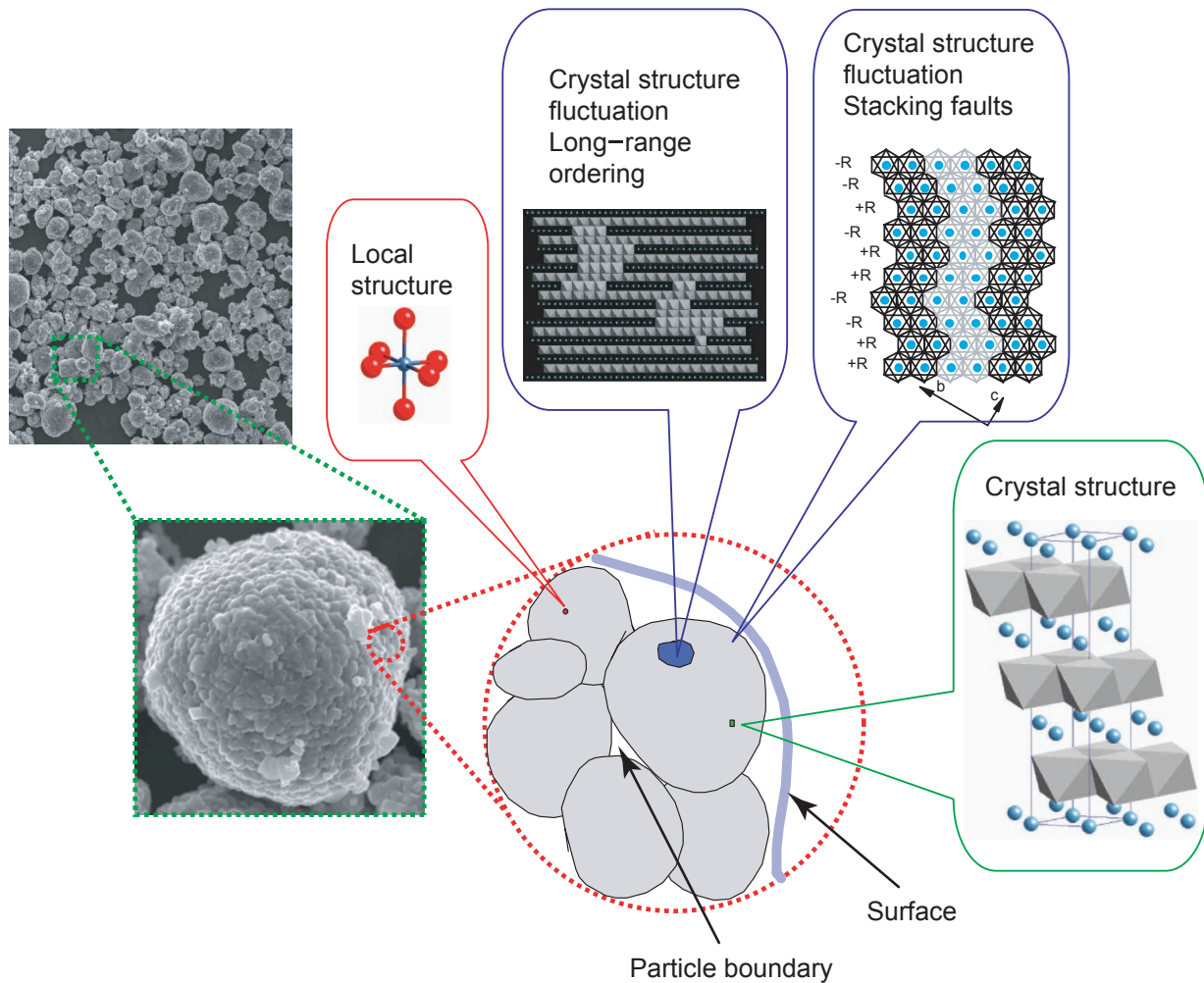


Fig. 4 Schematic drawing of the structures for electrode materials. Several levels of structures composed of battery materials are indicated: surface, grain-boundary, crystal structures, local structures, and long-range structures. All these structures affect the battery properties.

### 3.3 その他の構造観察手法－バルク構造中の局所構造

原子配列を TEM 観察で明らかにする手法や、電子線回折を用いて空間群を決定して、局所的な規則配列構造を明らかにする手法が用いられている。

### 3.4 その他の構造観察手法－電極表面構造

光電子分光法 (XPS) など電極表面を分析し、表面で進行する電気化学反応を類推する試みもおこなわれている。また、理想界面を作成して表面 X 線反射率測定などによる表面構造の in-situ 測定の試みも始まっている。

## 4 バルク構造から見た電極材料

### 4.1 インターカレーション反応

#### 4.1.1 層状岩塩型酸化物

最初に、従来の結晶構造解析法によって求めた構造と、電池特性とが関連している例を示す。層状岩塩型構造 ( $a\text{-NaFeO}_2$  型, Fig. 2 (c)) は、立方晶岩塩型構造の  $\langle 111 \rangle$  方向に遷移金属とリチウムが規則配列して二次元平面を形成し、リチウムの二次元拡散によって電池反応が進行する。層状岩塩型の物質に共通する特徴は、リチウム層に遷移金属(とくにニッケル)が、遷移金属層にリチウムが不規則配列する点で、充放電特性にはできるだけ不規則配列の少ない試料が望まれる。

$\text{LiCoO}_2$  に替わる正極材料として、ニッケル系  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  がある。  $\text{LiCoO}_2$  とは異なり、合成時にリチウム層にニッケルが不規則配列して充放電特性が低下するため、その不規則配列の程度を決定する手段としてリートベルト解析が用いられてきた。数パーセント以下の不規則配列量を、中性子散乱や X 線散乱を用いた解析で得ることができる。この不規則配列量

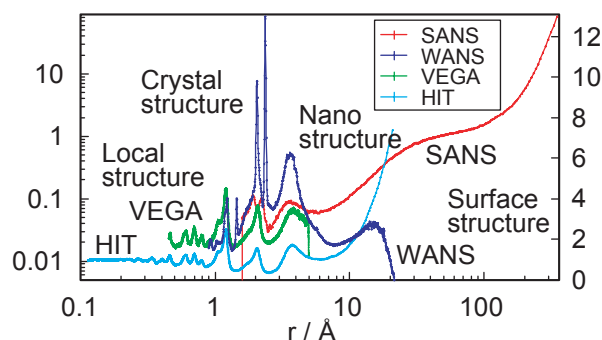


Fig. 5 Neutron scattering patterns using various diffractometers, powder diffractometer (VEGA), total scattering (HIT), small angle scattering (SANS), and wide angle scattering (WANS). Each diffractometer measures different  $d$ -ranges which provide different structure area of the materials, from local to long range structures.

は、磁性測定によっても極めて精密に決定でき、リートベルト法で求めた不規則量との相関が明らかになっている。合成過程において、反応を完結して結晶性の高い物質を作るためには合成温度を上げる必要があるが、リチウムが揮発性のためにリチウム欠損が生じてニッケルが還元されるとともにリチウム位置に入る。

最近の正極材料として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  や  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  が注目されている<sup>3,4)</sup>。 $\text{LiNiO}_2$  の Ni 位置を Co, Mn, Ni で置き換えた固溶体であり、代表的な組成は  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  と  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  である。主な特徴をつぎに示す。

- (i) 基本的な構造は、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  と同じ  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型構造である。Li 層には通常 1 割程度の不規則配列が存在する。
- (ii) 可逆容量は 2.5–4.2 V の終止電位で 110–150 mAh/g 程度を示す。充電時の熱安定性が  $\text{LiCoO}_2$  より優れる。
- (iii)  $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の状態が XPS 測定結果から明らかになっている。 $\text{Ni}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  が動的に変化して分布しているとの報告もあるが、 $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  の存在がこの物質系を  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$  とは異なった物質として特徴づけている。充放電には  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  の酸化還元が関与する。
- (iv) 4.2 V 付近で、 $\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$  組成の単斜晶が出現する。
- (v) 終止電位を 4.3–4.7 V に設定すると容量は増加して理論容量 (280 mAh/g) に近づく。しかし、電子伝導性に乏しいため電位降下が大きい。この物質系においてもリチウム位置の不規則配列が

問題になり<sup>5)</sup>、充放電容量と不規則配列量との相関が求められている。一連の層状岩塩型酸化物の問題点は、合成過程で反応を完結して結晶性の高い物質を作るためには合成温度を上げる必要があるが、リチウムが揮発性のためにリチウム欠損が生じてニッケルが還元されるとともにリチウム位置に入ることである。このため過剰のリチウムを出発物として用いる。このとき遷移金属層に Mn が存在すると、遷移金属層にも不規則配列が導入される。リチウムが蒸発してリチウム量が減少していく途中に反応を停止する必要がある、材料合成が難しい理由となっている。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  では、通常の実験条件のもとで不規則配列を低下させることが困難であるが、イオン交換法による合成で不規則配列のない試料が合成でき、容量・可逆特性ともに優れた材料を得たと報告されている<sup>6)</sup>。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の充放電機構は、層状岩塩型構造としてとらえるのみならず、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  との固溶体を含めて総合的に相関係と充放電機構を考察する必要がある。一方、充放電に関与する原子価に着目すると、これまでの  $\text{LiCoO}_2$  などでは 3+ と 4+ を利用しているのに対して、2+ と 4+ を利用しているのが異なっている。後述する超格子の存在が充放電特性と関連するのかどうか、結晶化学的、固体化学的におもしろい課題を提供している。

#### 4.1.2 スピネル

スピネル系材料も多岐にわたる。層状岩塩型と同様、構造と物性とが密接に関連している。4 V 級の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、5 V 級の  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  などが基本物質と考えることができる。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  スピネルでは、立方晶の空間群  $\text{Fd}3\text{m}$  の 8a 位置を Li、16d 位置を Mn が占め、16c 位置が格子間に対応する (Fig. 2 (e))。しかし、それぞれの位置で不規則配列が存在し、さらには酸素位置の欠陥生じるため構造は極めて複雑である。また、中性子散乱ではリチウムとマンガンの散乱能の差が小さいため、X 線を併用して構造を決定する必要がある。酸素欠損が存在すると電池特性は大きく低下する。Mn 位置の一部分を Li や他の安定元素で置換すると、充放電容量は低下するものの、安定な充放電挙動が得られるため、リチウム過剰スピネルが通常は用いられる。

#### 4.1.3 オリビン

オリビン型構造のリン酸塩  $\text{LiFePO}_4$  は、3.5 V の電位で理論容量は 150 mAh/g 程度と小さいものの、リン酸  $\text{PO}_4$  が安定した骨格構造を形成するため、充電時の熱安定性に優れる。Li と Fe は 6 配位八面体位置を占め、P が 4 配位四面体位置を占める (Fig. 2 (g))。鉄が構造中で孤立して存在しているために、電子伝導性

がほとんどない。このため粒子表面をカーボンで被覆して電子伝導性を付与すると優れた充放電特性を示す。Nbなど多価イオンを添加すると電子伝導率が劇的に向上するとの報告があったが<sup>7)</sup>、今のところ粒子表面にFe<sub>2</sub>Pなどのリン化合物が析出して導電性を向上していると考えられている。構造中をリチウムは稜共有でつながった6配位八面体を通じて一次元的に拡散すると計算から求められているが、拡散係数の異方性はそれほど大きくないとの報告もある<sup>8)</sup>。充放電はLiFePO<sub>4</sub>とFePO<sub>4</sub>の二相反応で進行するため電位は平坦である。極めて高率の充放電も可能であるため、二相領域が関与する充放電機構が提唱されている。二相境界が粒子内を移動するコアシェルモデルや、高温域での固溶領域<sup>9)</sup>、室温付近での固溶領域の存在<sup>10)</sup>、二相の境界領域でリチウム拡散モデル<sup>11)</sup>などの様々な提案があり、多くの話題を提供している。

## 4.2 ナノ空間

### 4.2.1 ハードカーボン

物質中の空間を利用して、リチウムの吸蔵量を増加させることが可能である。ここでは負極材料としてのハードカーボンの例を示す<sup>12)</sup>。初期のカーボンの研究で、リチウムが電気化学的に可逆的に吸蔵されることが明らかになったのは、結晶性のグラファイトとハードカーボンであるが、その後グラファイトが主に負極材料に用いられた。ハードカーボンは、グラファイトより容量が高く、充放電時に格子の膨張収縮がないなどの特徴から、HEV用電池の負極として期待され、近年再び研究が進んでいる。このような低結晶性で複雑な内部構造をもつ物質の構造決定手段はこれまでほとんどなかったため、その構造の詳細やリチウム吸蔵機構は不明であった。ハードカーボン(石油ピッチの1200℃熱処理試料)を段階的にリチウム化した試料の中角-広角領域の粉末中性子回折(VEGA回折計)、小角-中領域の散乱(SANS回折計)、全散乱(HIT回折計)を用いた総合的な構造解析の例を紹介する。

- (i) 積層欠陥に基づく構造解析：粉末X線および粉末中性子回折測定で得られた回折図形を基に積層欠陥に基づくシミュレーション(Diffax)によって、初期構造およびリチウムインターカレートにともなう構造変化(a面方向の変位およびc軸方向の変位)の程度がわかった。
- (ii) 小角散乱：リチウム吸蔵量の異なる小角散乱図形をFig. 6に示す。広角域にグラファイト領域に起因するブラッグ反射が観測されるとともに、低角領域にナノ構造の存在を示すブロードな反射が観

測される。ボイドのサイズ、形状、分布が決定できる。散乱図形はボイドのランダム分岐構造と回転楕円体の組み合わせでよいフィットが得られた。

- (iii) 全散乱：測定データのフーリエ変換から動径分布関数、カーボンの配位数が決定できる。全領域にわたってほぼ3で、グラファイトと同じであった。
- (iv) 総合的な構造モデル：ハードカーボンの構造と吸蔵機構をFig. 7に示す。これまでFranklinモデルに基づくもの、そのモデルに類似したカードハウスモデル、Conardらの提案したwaveモデルなどが提案されているが、実験の結果得られた構造はカードハウス型構造ではなく、連続した炭素面がグラファイト領域と細孔領域の双方を形成するwaveモデルに近い。構造中にはグラファイト領域とナノサイズの細孔が存在し、リチウム化の初期段階ではグラファイト領域にインターカレートし、後に細孔領域にリチウムクラスタとなって存在する。結晶性の低い材料で、局所構造から長距離にわたる構造が決定でき、全領域にわたる構造がリチウム電池特性と密接に関連していることが理解できる。

### 4.2.2 二酸化マンガン-最も歴史があり、構造の詳細が不明な電池材料

構造中のナノ空間と正極材料の特性向上と関連させた例はほとんどない。ナノ空間にリチウムを多量に挿入するためには、正極材料の場合は格子欠陥を利用して空間を広げるなどのアイデアが必要である。ここでは構造中のトンネルサイズが、積層欠陥の存在によって広がる可能性のあるMnO<sub>2</sub>の例を述べる。二酸化マンガンは $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ などの多形があり、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>(電解マンガン)は古くから乾電池の材料として用いられている。しかし、その構造は複雑で殆ど理解されていない。この構造を決定した研究例としてPannetierらの報告がある<sup>13)</sup>。それまでブロードなX線粉末回折図形のみを基にして電池特性に関する様々な議論がおこなわれていたが、初めて結晶学的な正確さでMnO<sub>2</sub>の構造を取り扱った極めて優れた成果である。彼らは積層欠陥<sup>14)</sup>を基本としてラムスデライトとピロルーサイトとの双晶と積層欠陥を組み合わせる構造の詳細を議論している。このMnO<sub>2</sub>に対して、ハードカーボンで用いたように、中性子小角散乱や全散乱を用いて構造を決定した例をつぎに示す<sup>15)</sup>。中性子小角散乱から、粒子表面はフラクタル次元であること、トンネルサイズが熱処理で小さくなることが明らかになった。動径分布関数からMnの周りの配位の状況の変化と、



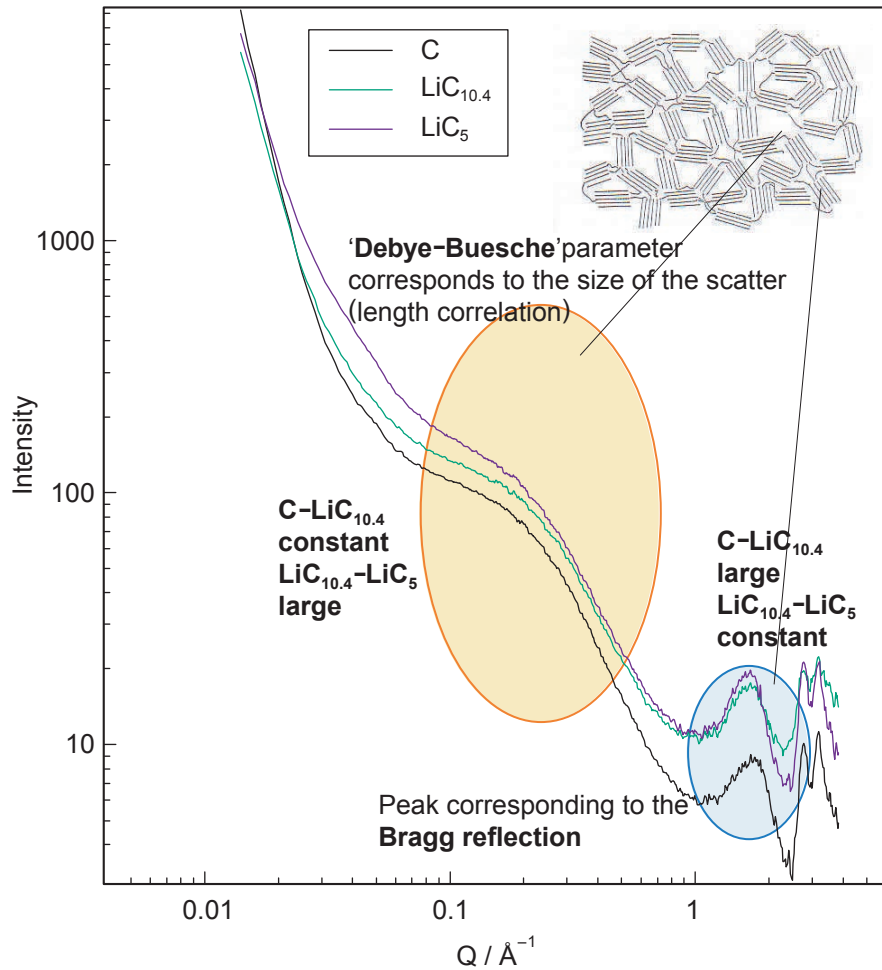


Fig. 6 Small angle scattering patterns of the hard carbon. The patterns are composed of Bragg reflections and a scattering from the nano-voids.

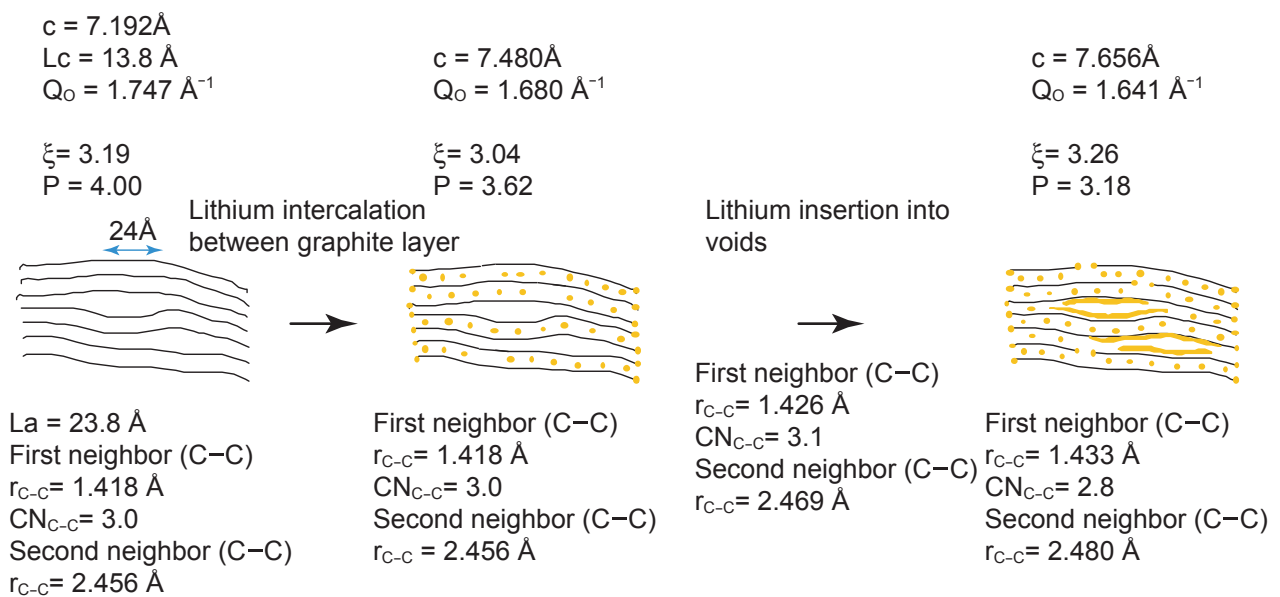


Fig. 7 Electrode structure and reaction mechanism of the hard carbon determined by various neutron scattering techniques.

プロトンの位置が確認でき、 $\text{MnO}_2$  中では  $2 \times 1$  と  $1 \times 1$  のトンネル中と、 $\text{Mn}^{3+}$  の周りに存在する2種類のプロトンが存在し、トンネル中に存在するプロトンは加熱によって容易に除去できるが、 $\text{Mn}^{3+}$  の周りに存在するプロトンは、加熱によって除去できず、熱処理による構造の崩壊と共に除去されることが明らかになった。リチウムがインターカレート可能な構造を保ちながら、構造中に存在するプロトンを除去すると、リチウム吸蔵容量を増加させることが可能になる。二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) の構造の模式図を Fig. 8 に示す。 $\text{MnO}_6$  八面体の1つの大きさを1単位として、 $2 \times 1$  と  $1 \times 1$  のトンネルの積層によりナノ空間が形成され、その中にプロトンが存在する。 $\text{Mn}^{3+}$  の周りに存在するプロトンと、トンネルの中央に存在するプロトンのそれぞれが電池充放電機構と関係する。このように、乾電池やリチウム一次電池の電極材料として多く使用されているにもかかわらず、結晶性が低いため構造に基づいた議論が全くされていなかった材料でも、固体化学の観点から充放電を議論する対象になってきた。

#### 4.2.3 メソ孔材料

ナノ、メソ、ミクロと構造中の細孔サイズが増加するにしたがって、リチウム吸蔵容量が増加すると期待されるが、リチウム吸蔵には最適の細孔が存在し、メソ孔の領域になるとリチウムが格子内拡散で細孔内に吸蔵されることはあり得ない。このようなメソ孔は、むしろ電解液と電極との接触面積を増加させるために利用できる。

### 4.3 ナノ粒子

#### 4.3.1 ナノ粒子の効果—容量・入出力特性の向上

ナノ粒子化の効果は、つぎのよう考えることがで

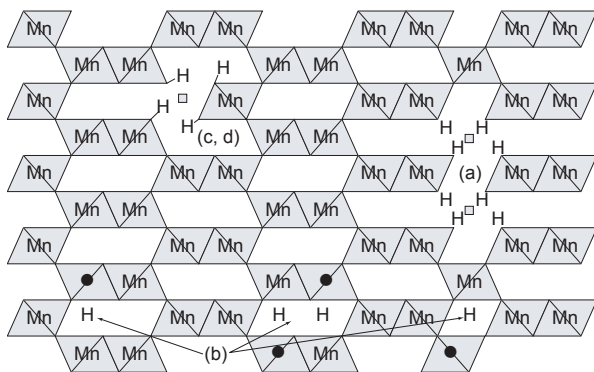


Fig. 8 Schematic drawing of the  $\text{MnO}_2$  structure. The stacking faults composed of  $1 \times 1$  and  $1 \times 2$  tunnels provide nano-scale voids where two-types of proton exist.

きる。

- (i) バルク材料に出現する相転移現象をナノ粒子化によって押さえることが出来る。可逆的なリチウムのインターカレーションをひきおこすことが可能になる。4.3.3でこの例を示す。
- (ii) 比表面積を最大にすることができるために、リチウムとの反応面積を最大にすることが可能である。
- (iii) 粒子内のリチウム拡散経路を最小にすることができるために、反応速度を上げることが可能になる。(ii), (iii)の効果によって高出力化が達成できる。とくに、オリビン正極では粒子の微細化が大きな効果を上げている。
- (iv) ナノ粒子特有の反応機構が出現する可能性がある。4.3.2でこの例を示す。

このようなナノ粒子の充放電機構を、構造解析に基づいて解明した例はあまりなく、今後の進展が期待される。

#### 4.3.2 ナノ粒子で可逆反応が出現した例—遷移金属酸化物 MO

電極材料をナノ粒子にした際の効果が期待されている。負極材料に遷移金属酸化物のナノ粒子を用いた際に大きな容量を示す<sup>16)</sup>。CoO, NiO, CuO, FeOなどの一酸化物において、1-5 nm程度の粒子を電極に使用した場合、 $2\text{CoO} + \text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2\text{Co}$ の反応が可逆的に進行し、700 mAh/gを超える大きな容量を示す。古典的なリチウムのインサージョン反応やリチウム合金の形成反応とは異なり、金属粒子の酸化還元が可逆的に進行する極めて不思議な反応である。ナノ粒子化によって、これまでとは異なった特性が出現することは、今後のリチウム電池反応を考える上で重要である。

#### 4.3.3 ナノ粒子化でバルク材料とは異なった相転移挙動が現れた例— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ の穏やかな酸化によってナノサイズの $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得ることができ、このナノ粒子はバルクとは異なる充放電機構を示す<sup>17)</sup>。1  $\mu\text{m}$ の粒径の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のリチウム充放電容量は50 mAh/g程度であるのに対し、7 nm程度の微粒子は230 mAh/g程度の充放電容量を示す。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と同じスピネル構造を持ち、リチウムをインターカレートするとスピネル構造から岩塩型構造へと相転移し、この相転移過程が不可逆であるために充放電が可能でない。しかし7 nmの粒径の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はリチウムインターカレートによっても相転移をひきおこすことなく、可逆的にリチウムが出入りする。微粒子化によって、バル



クとは異なった相転移現象があらわれるため、この手法を用いてこれまで調べられていた様々な材料においても、新たな特性が出現する可能性がある。

#### 4.4 非晶質化

インターカレーション反応は優れた可逆性を示すが、リチウムが占める結晶学的な位置が限られているために、可逆容量には限界がある。非晶質化によってこの限界を打ち破る試みは古くからおこなわれている。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>18)</sup>で結晶質より大きな容量が非晶質化で達成されている。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などを添加してアモルファス化することで電解液との安定性を向上させることや<sup>19)</sup>、クロムやバナジウムなどの遷移金属酸化物に替わり、マンガン系でも様々な試みがおこなわれている。非晶質化した正極材料については総説<sup>19)</sup>に詳しく述べられている。

ゾル・ゲル法で作成したアモルファス $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>が、MnO<sub>2</sub>に対して1.6 molのLiを吸蔵して440 mAh/gの充放電容量を示すことが報告されている<sup>20)</sup>。1モル以上のリチウムをMO<sub>2</sub>中に吸蔵できると、これまでの層状岩塩型酸化物の理論容量である270 mAh/gをはるかに超えることが可能になる。非晶質では電位の変化を結晶性の物質よりなだらかにできるため、平均電位は低いものの高容量が可能になる。非晶質酸化物で1電子反応より多くの電子を充放電に関与させることで高容量を達成しようとする研究は、この他にも報告されている<sup>21)</sup>。LiMnO<sub>2</sub>の誘導体であるLi<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>MnO<sub>2.85</sub>I<sub>0.12</sub>が、1.5から4.2 Vの領域でMn 1個に対してLiを1.3以上吸蔵し、LiMnO<sub>2</sub>の理論容量に迫る260 mAh/g以上を可逆的に達成したとの報告もある<sup>22)</sup>。

#### 4.5 バルク構造中の局所構造— TEM 観察による局所構造解析

##### 4.5.1 局所構造と充放電機構との関連

層状岩塩型酸化物では、リチウムのディインターカレートにともないリチウム層にリチウム空孔が増加するため、その空孔が規則配列する。研究の初期の段階から、その規則配列によってLiCoO<sub>2</sub>やLiNiO<sub>2</sub>でLi量が0.5付近で単斜晶相があらわれるとされてきた。なかでも、LiCoO<sub>2</sub>ではTEM観察によって欠陥の規則配列の詳細が明らかにされた。

一方、LiNiO<sub>2</sub>に替わる正極材料として期待されているLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>においても、最近のTEM観察で長距離にわたる規則配列が存在するとされている。この物質では、合成時にLiの一部が遷移金属層に入り、遷移金属層ではLi、Ni、Mnの三種類のイオンが存在

する複雑な状況が出現する。その規則配列が最近議論されている。この物質ではP3<sub>1</sub>2の空間群で $\sqrt{3}a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}a_{\text{hex}} \times c_{\text{hex}}$ の超格子が提案されている<sup>23)</sup>。Ni<sup>2+</sup>とMn<sup>4+</sup>の相互作用、もしくはLi<sup>+</sup>とMn<sup>4+</sup>の強い相互作用が規則配列をひきおこす。ここで観測される超格子は、リチウム層の規則配列によるLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の超格子と同じであるが、遷移金属層の金属位置が1:2に分裂することでひきおこされるLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の層内の規則配列とも類似している。この超格子の配列はLi(Li<sub>1/9</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>5/9</sub>)O<sub>2</sub>でも観測された。層内の規則配列が、電気化学特性にどのような影響を与えるかは今後の検討課題である。

このような規則配列は、TEM観察や第一原理計算で存在が示唆されているものの、中性子やX線回折などを用いた構造解析法では決定されていない。最近、ISISの大強度中性子回折データに基づき、リートベルト解析と同時に動径分布解析をおこない、全体構造と局所構造を同時に決定する手法が展開されつつある<sup>24)</sup>。このように、層状岩塩型酸化物ではTEM観察によってイオン分布を明らかにする研究がアメリカ、ヨーロッパで急速に進展している。

##### 4.5.2 局所構造と出力特性・充放電機構

LiFePO<sub>4</sub>は充放電過程でLiFePO<sub>4</sub>とFePO<sub>4</sub>の2相反応で進行する。水熱合成で得た単結晶を臭素によってLi<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub>の組成までディインターカレートしてTEM観察をおこなうと、LiFePO<sub>4</sub>とFePO<sub>4</sub>の100 nm程度の領域が交互に存在するのが明らかにされた<sup>11)</sup>。その境界領域では格子のミスマッチからbc面でディスロケーションが存在し、これがリチウムの不規則配列の領域に対応する。この領域ではb軸方向にリチウムが拡散するとともに、そのディスロケーション領域そのものが充放電とともにa軸方向へ移動する。このことから、広いac面をもつ試料が反応に有利であると推論している。リチウムのディインターカレートは電極材料と電解液、導電剤の3相が同時に存在する境界領域でのみ現れるとした報告もあることから、カーボンコートしたac表面では多くの核発生が生じるため高速反応に有利である。

## 5 バルク構造から界面構造へ

電極と電解質の界面での電気化学反応の重要性が小久見らによって提案されている<sup>25)</sup>。一連の電池反応では、溶液中の溶媒和したリチウムイオンが電極表面（いわゆる電気化学二重層）で脱溶媒和し、表

面へ吸着、表面拡散して電荷交換反応が進行し、電極内部へインターカレートして、電極内部で拡散する (Fig. 9)。一連の過程の中で、脱溶媒和反応の重要性が指摘されている。しかし、表面での反応の詳細を明らかにするには、実際の表面構造を明らかにすることが必須である。XPS, TEM, 表面 X 線散乱などの新たな手法によって様々なアプローチがようやく始まってきた (Fig. 10)。

### 5.1 界面構造—XPSによる界面構造の検出

充放電特性が電極表面での反応と関連しているため、表面解析がおこなわれている。グラファイト負極ではエッジ面に SEI (固体電解質界面相) とよばれる界面が生成して、グラファイト内にリチウムが可逆的にインターカレート可能になることはよく知られており、これまでに SEI 生成に関する様々な研究報告がある。正極側の電解質・電極界面においてもこのような SEI 層生成が示唆され、実際に観測されるようになってきた。

表面の光電子分光法 (XPS) によって、電極表面 (表

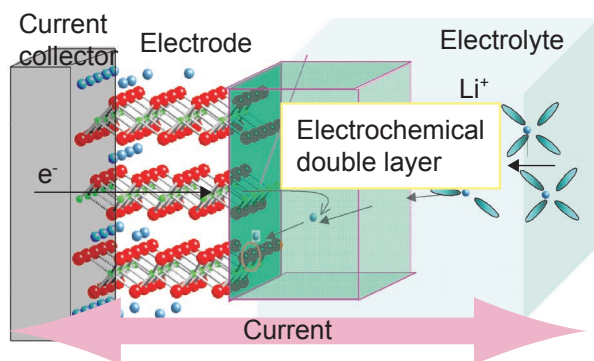


Fig. 9 Electrochemical reactions at the interface between electrode and electrolyte. The electrode reaction at the electrochemical double layer is a rate determining step for the total battery reactions.

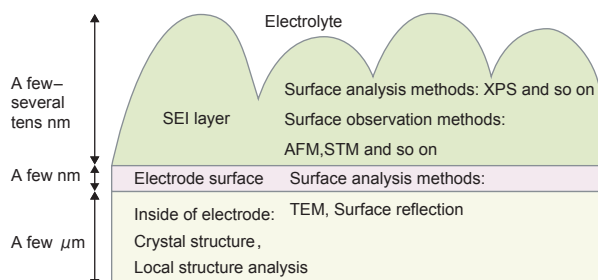
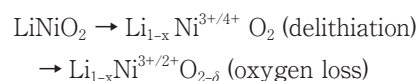


Fig. 10 Schematic drawing of the electrode surface and its characterization methods.

面からおよそ 4 nm 以下) に存在する元素を検出することができる。LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> で電極反応後の表面生成物を観測できる<sup>26)</sup>。また XPS による表面分析と、Ar エッチングを併用することによって表面から深さ方向の情報を検出できる。Edstrom らは放射光を用いた XPS 測定によって、代表的な正極材料である LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub> などの充放電後の表面分析をおこない、SEI 層生成の機構を調べている<sup>27)</sup>。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> などでは何種類かの反応生成物が電極表面に堆積した複雑な表面構造をもっているのに対して、カーボンでコートした LiFePO<sub>4</sub> では反応生成物が XPS では検出できないことを明らかにした。SEI の生成は、初期の充放電不可逆容量や長期保存性、充放電可逆性など様々な因子と密接に関連しており、その改善のためにありとあらゆる添加剤が試みられている。SEI を正確に検出して電池反応の制御にフィードバックできるかは重要な課題である。

### 5.2 界面構造—TEM 観察による電極特性劣化挙動説明

LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 粒子の表面で、加速エージング試験のあと TEM 観察による表面分析をおこなうと、岩塩型 Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O の層が表面に 2-5 nm 程度の厚さで存在しているのが明らかになった<sup>28)</sup>。劣化の激しいセルの正極表面ではこの層が 35 nm 程度と、より厚く存在していることから、充放電時の電池抵抗に表面での岩塩相の生成が深く関与していることが示唆される。劣化機構はつぎのように酸素が脱離することによると提案されている。



劣化試料の表面を直接観察することで、電極そのものの劣化機構を明らかにすることが可能である。

### 5.3 界面構造—モデル化した電極表面でのその場観察

我々は最近、理想電極表面をエピタキシャル法で作成し、その電極表面での反応挙動を in-situ X 線散乱法で明らかにする手法を開発している<sup>29)</sup>。このような手法によってこれまでブラックボックスであった電極表面での反応機構が明らかになるものと期待される。Ex-situ 測定から in-situ 測定への研究の流れが今後とも加速すると考えられる。

## 6 おわりに

本稿ではリチウム電池電極材料を、構造を中心に記述してきた。通常の結晶構造に基づいて考えられてきた電極材料の構造の概念が、短距離から長距離にわたる様々なレベルの構造を考える必要があることを述べた。残念なことに、本稿で記述した電極のみならず、電解質を含めたリチウム電池材料の構造研究は欧米では極めて高いレベルで進展している。本稿の参考文献には Science や Nature の論文や総説が多数見受けられ、この基礎研究分野がいかに世界で重要視されて注目されているか、競争の激しい分野であるかが読み取れる。日本発のリチウムイオン電池は企業の努力により世界で受け入れられたが、その電池の基礎研究に対する支持は残念ながら日本では極めて心許ない。今後、日本での大強度中性子源(JPARC)プロジェクトによる中性子ビームの利用が数年先に可能になり、ようやく欧米の研究の最先端で用いられていると同程度の装置環境が日本でも整う。今後の研究の進展と、実用材料開発へのフィードバックを期待したい。

## 文 献

- 1) J. M-. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 414, 359 (2001).
- 2) S. Whittingham, *Science*, **192**, 1226 (1976).
- 3) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 744 (2001).
- 4) N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 171 (2003).
- 5) K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, and M. S Whittingham, *J. Mater. Chem.*, **14**, 214 (2004).
- 6) K. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, and G. Ceder, *Science*, **311**, 17 (2006).
- 7) S. Chung, J. T. Bloking, and Y. Chiang, *Nature Mater.*, **1**, 123 (2002).
- 8) J. Maier, *IMLB 2006*, Abs. 227.
- 9) C. Delacourt, P. Poizot, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature Mater.*, **4**, 254 (2005).
- 10) A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, and Y. Kobayashi, *Nature Mater.*, **5**, 357 (2006).
- 11) G. Chen, X. Song, and T. J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A295 (2006).
- 12) M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunaga, K. Tatsumi, and R. Kanno, *J. Electrochem.Soc.*, **153**, A914, (2006).
- 13) J. Pannetier, et al., *Prog. Solid St. Chem.*, **23**, 1(1995)
- 14) M. M. J. Treacy, et al., *Proc. Roy. Soc., Lond*, A433, 499 (1991)
- 15) M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunaga, and R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E230 (2005).
- 16) P. Poizot, S. Laruelie, S. Grugeon, L. Dupont, and J. -M. Tarascon, *Nature*, 407, 496, (2000).
- 17) S. Kanzaki, T. Inada, T. Matsumura, N. Sonoyama, A. Yamada, M. Takano, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **146**, 323 (2005).
- 18) Y. Takeda, R. Kanno, Y. Oyabe, O. Yamamoto, K. Nobugaya, and F. Kanamaru, *J. Power Sources*, **14**, 215-221 (1985).
- 19) S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, and J. Yamaki, *Denki Kagaku* (presently Electrochemistry), **64**, 1000 (1996).
- 20) B. B. Owens, W. H. Smyrl, and J. J. Xu, *J. Power Sources*, **81-82**, 150 (1999).
- 21) J. J. Xu, A. J. Kinser, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1** (1) 1-3 (1998).
- 22) J. Kim and A. Manthiram, *Nature*, 390, 265 (1997).
- 23) Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W. -S. Yoon, and Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A155 (2004).
- 24) J. Breger, N. Dupre, P. J. Chupas, C. S. Johnson, Th. Proffen, K. Kan, and G. Ceder, C. P. Grey, *IMLB 2006*, Abs.29.
- 25) Z. Ogumi, *GS Yuasa Technical Report*, **1** (1), 5 (2004).
- 26) A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1358 (2002).
- 27) K. Edstrom, T. Bustafsson, and J. O. Thomas, *Electrochimica Acta*, **50**, 397 (2004).
- 28) D. P. Abraham, R.D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, *Electrochemistry Communications*, **4**, 620 (2002).
- 29) R. Kanno, et al. *IMLB 2006*, Abs.354, Abs.369, Abs.26, Abs. 62.