

2011年 10月 5日
次世代自動車産学官フォーラム
「革新的セラミック電池材料の研究開発」

Liイオン電池の研究開発

－正極活物質材料の開発と解析－



株式会社 豊田中央研究所

竹内 要二

内容

電池＝多様な材料を組み合わせたデバイス

- ① 正極、負極活物質は全く異なる材質
- ② 正極、負極は多孔体電極
- ③ 有機電解液を介して正極と負極が対向
- ④ 多孔体電極／有機電解液界面で電極(正・副)反応

電池研究開発の難しさの起源

正極活物質※へのMg添加による電池抵抗増加抑制

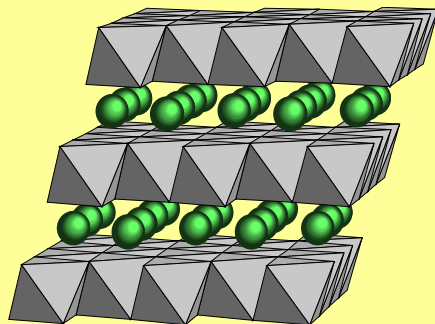
※ LiNiO_2 ベース材料

- ① 電池性能
- ② 劣化部位特定
- ③ 材料解析
- ④ 材料開発

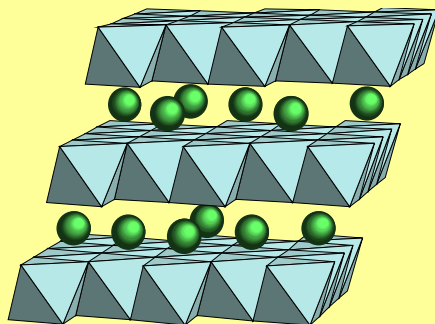
Liイオン二次電池の材料と充電・放電

放電状態

正極
層状酸化物

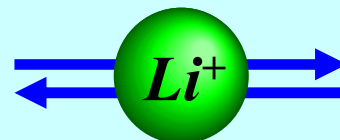


Ni系正極活物質
 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$



充電状態

充電



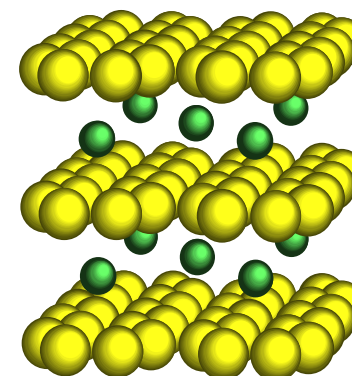
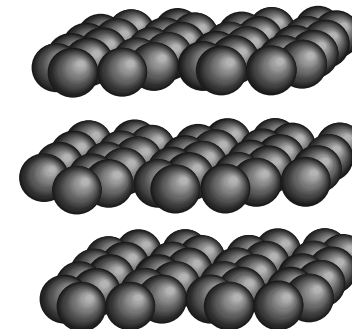
放電

電解液

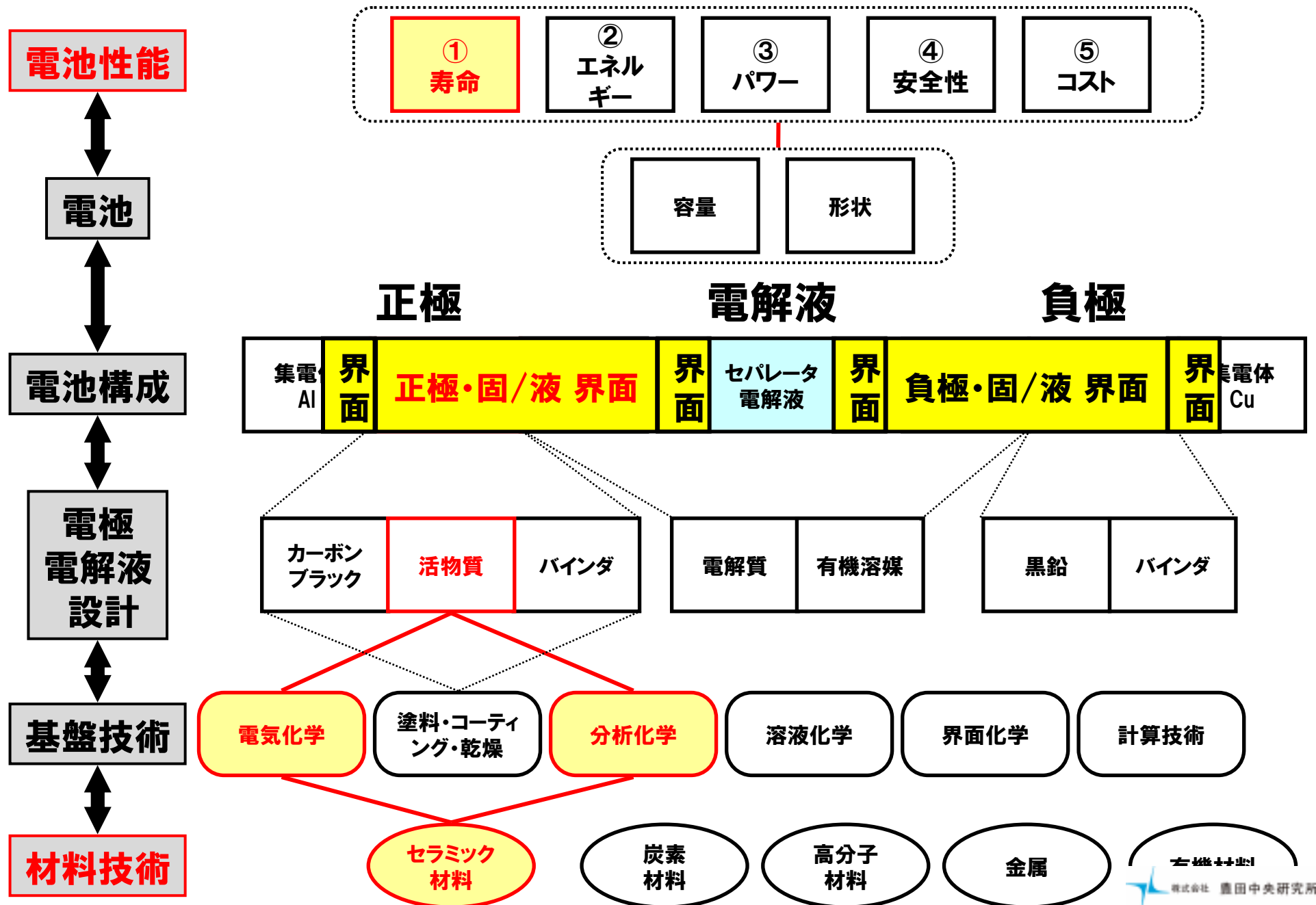
電解質 $LiPF_6$

溶媒 EC+DEC

負極
黒鉛



電池性能・基盤技術・材料技術



研究の目的とアプローチ

高温環境下(60℃サイクル)での劣化メカニズム解明とその対策

容量減少

正極 : LiMn_2O_4 (50%) $\Rightarrow$ LiNiO_2 系(85%)に変更

出力低下

高負荷を要求される用途で重要

劣化部位 : 正極活物質 $\Rightarrow$ 対策 : Mgサイト置換

電池性能

60サイクル試験 — 試験前・中・後 / 容量 抵抗

劣化部位特定

電気化学解析 — 交流インピーダンス GITT

材料解析

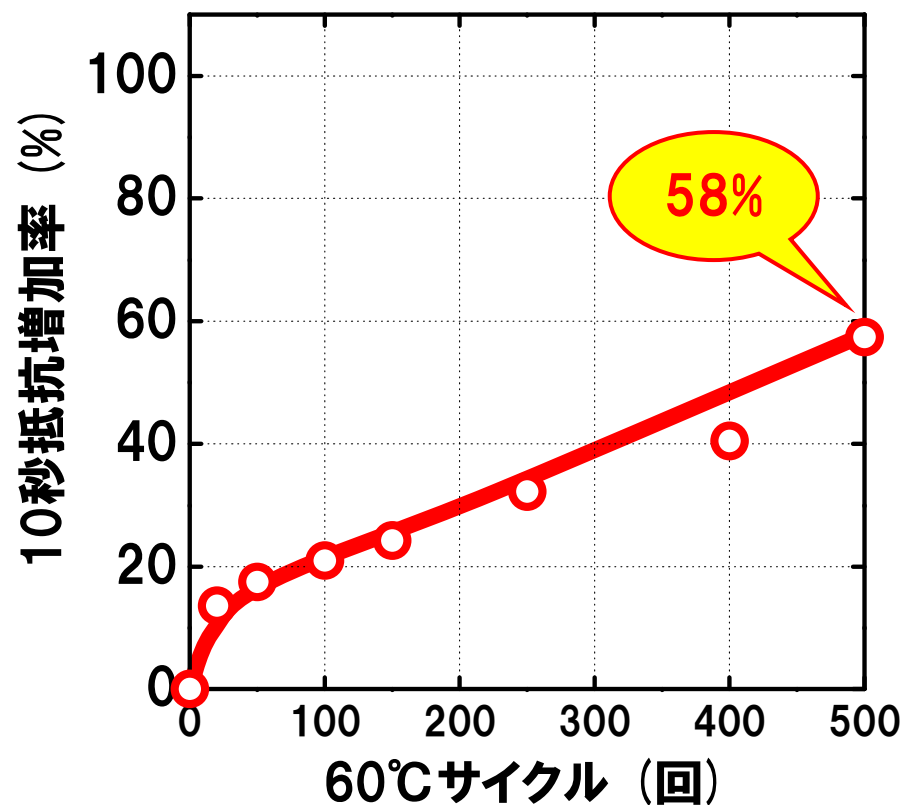
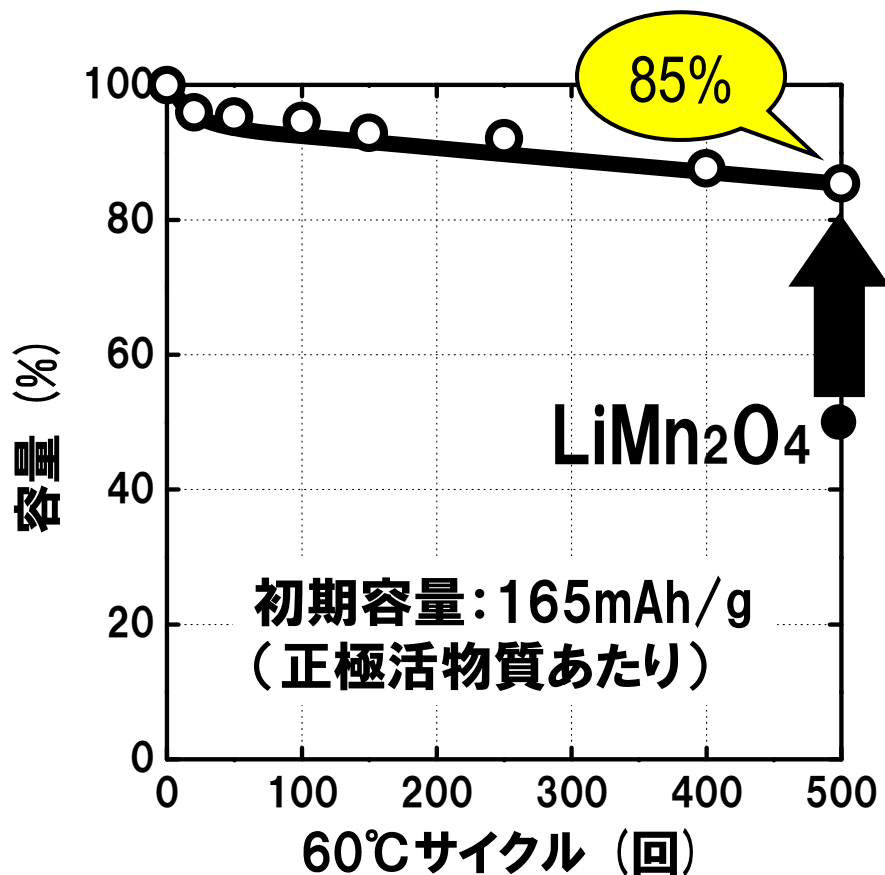
機器分析 — XRD XANES TEM ED

材料開発

サイト置換 — 抑制 Ni価数低下 構造

60℃サイクル試験による容量と抵抗増加(劣化)

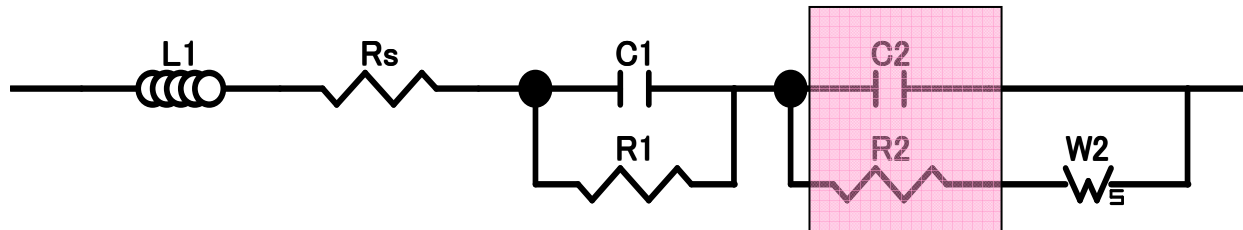
電池：捲回・円筒型 500mAh



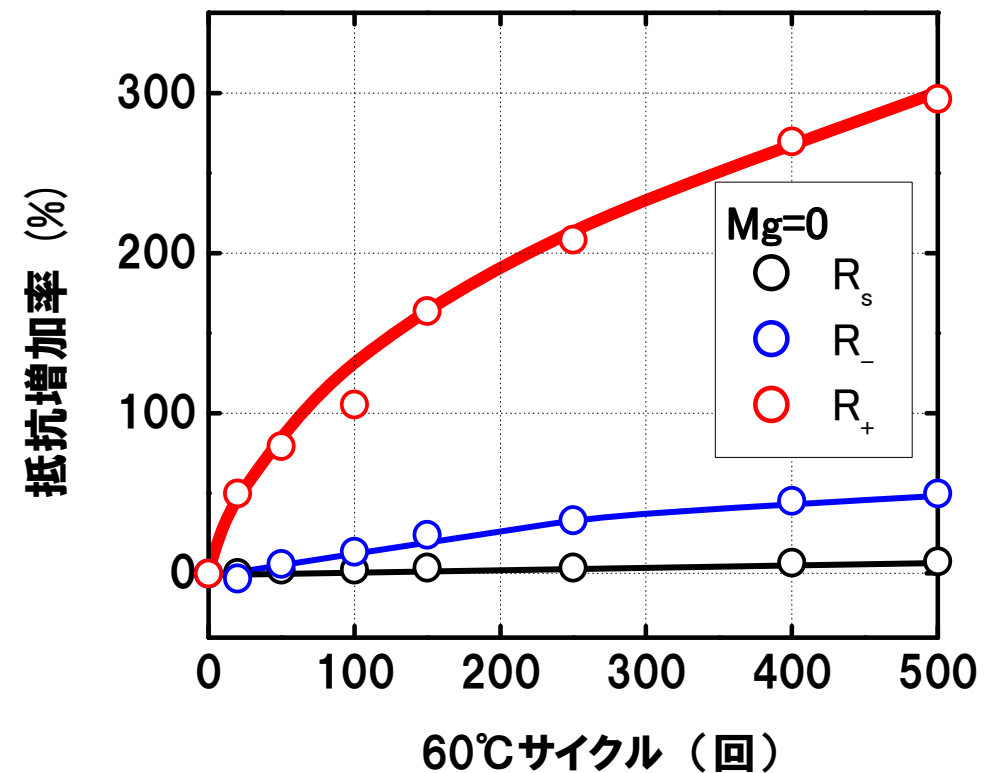
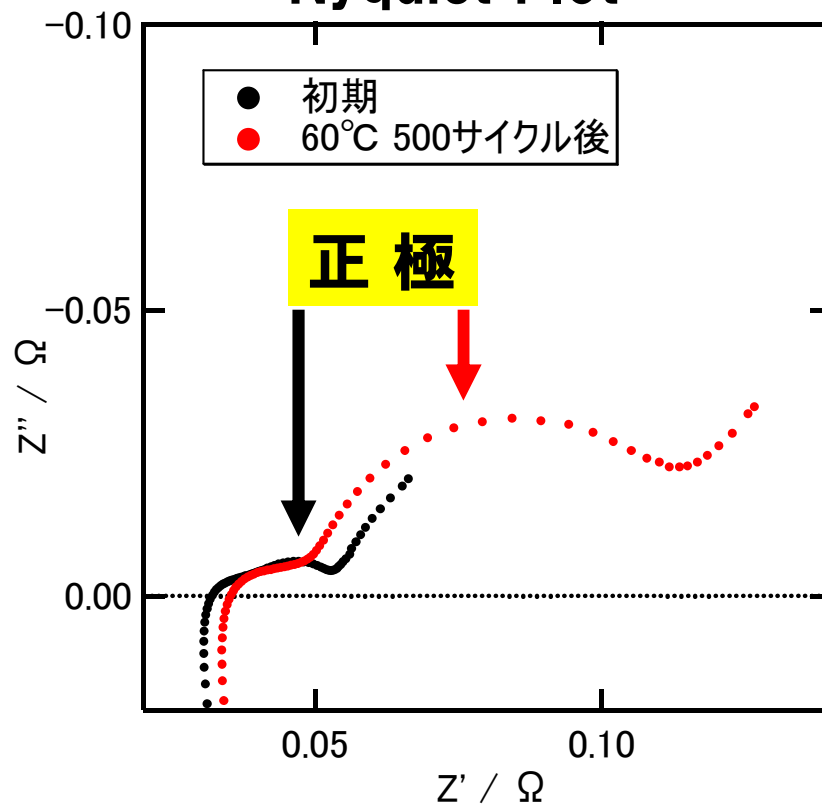
容量：Mn系⇒Ni系により大幅改善

抵抗：初期の1.5倍

交流インピーダンス測定と等価回路

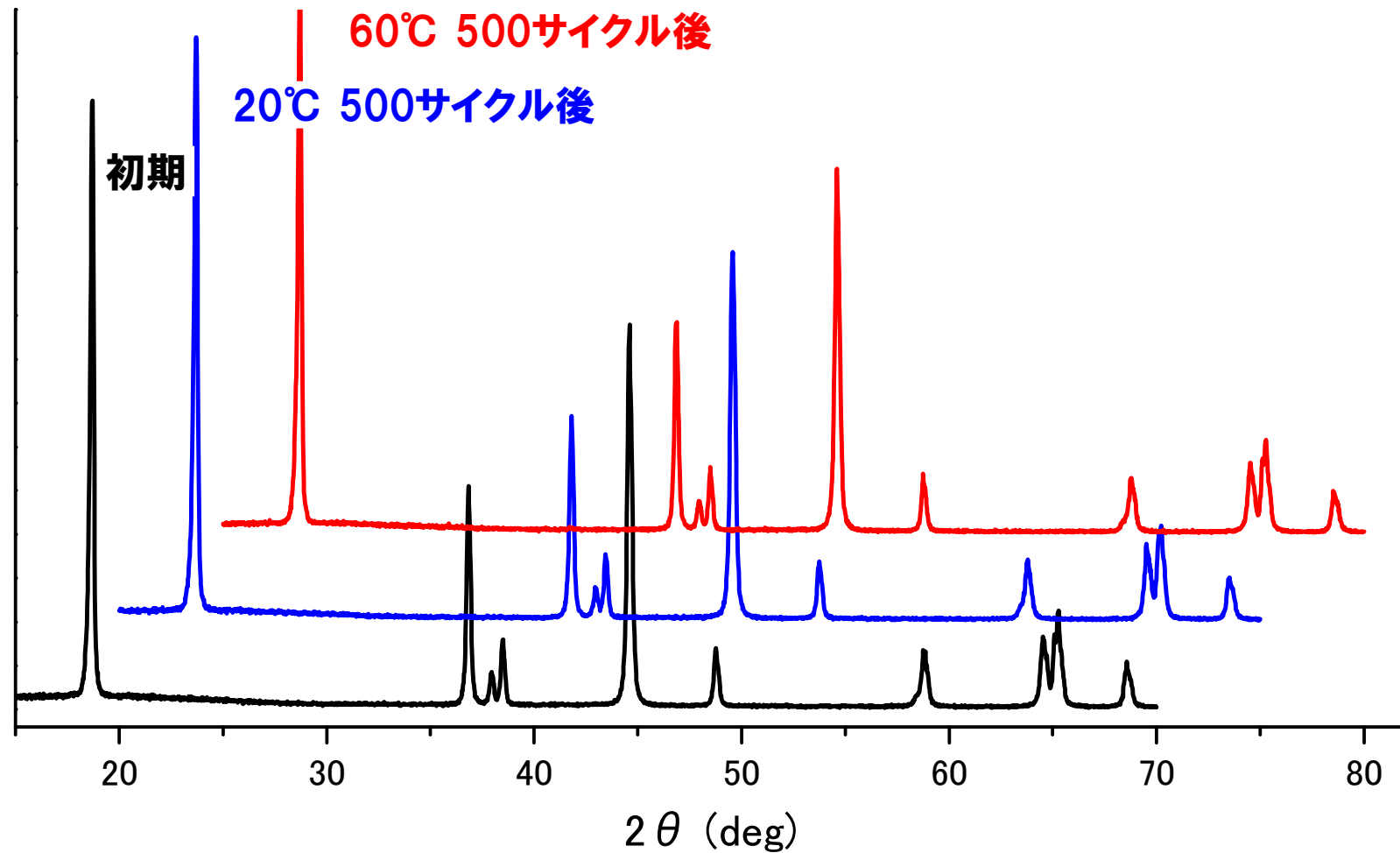


Nyquist Plot



正極の劣化が顕著 ⇒ 材料解析

正極活物質のXRDパターン

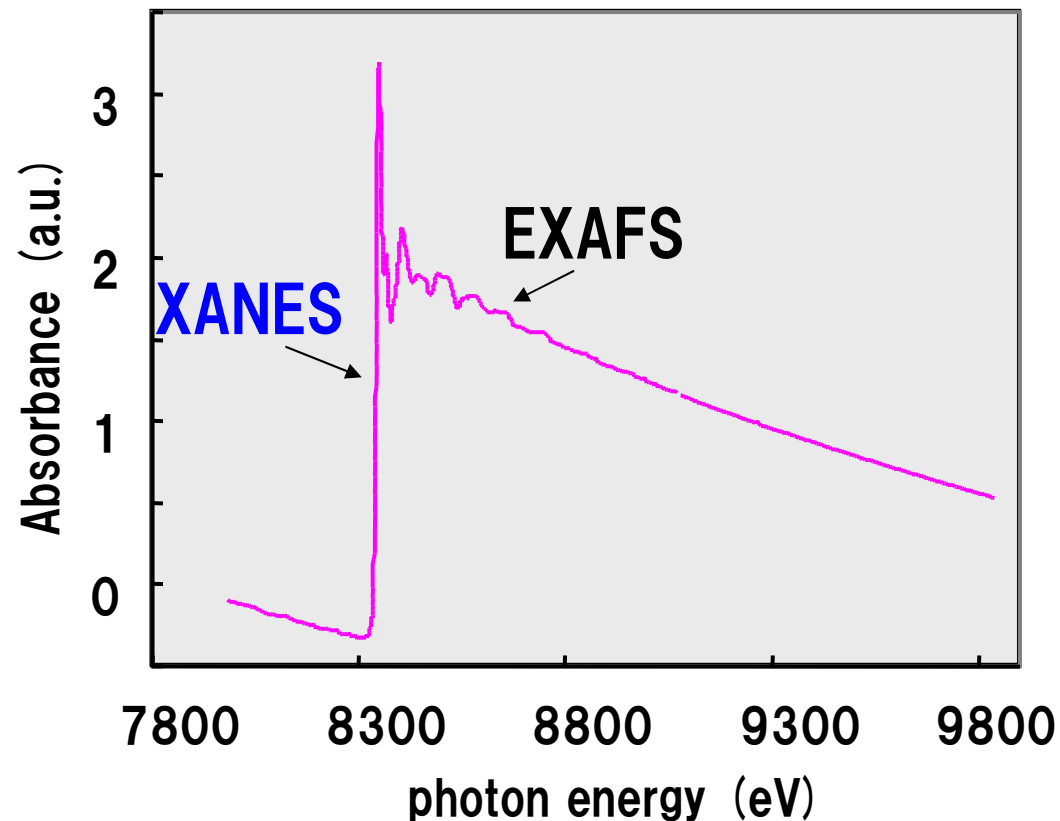


活物質の激しい劣化は無い $\Rightarrow$ 容量低下が小さいことに対応
言い換えると、微細な構造変化と予測できる

SPring-8（大型放射光施設）/ 豊田ビームライン



豊田ビームライン



Ni K-XAFS spectrum for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

XANES : 遷移金属(Ni,Co,Mn)の価数

EXAFS : 遷移金属周辺の構造

透過法

電子収量法

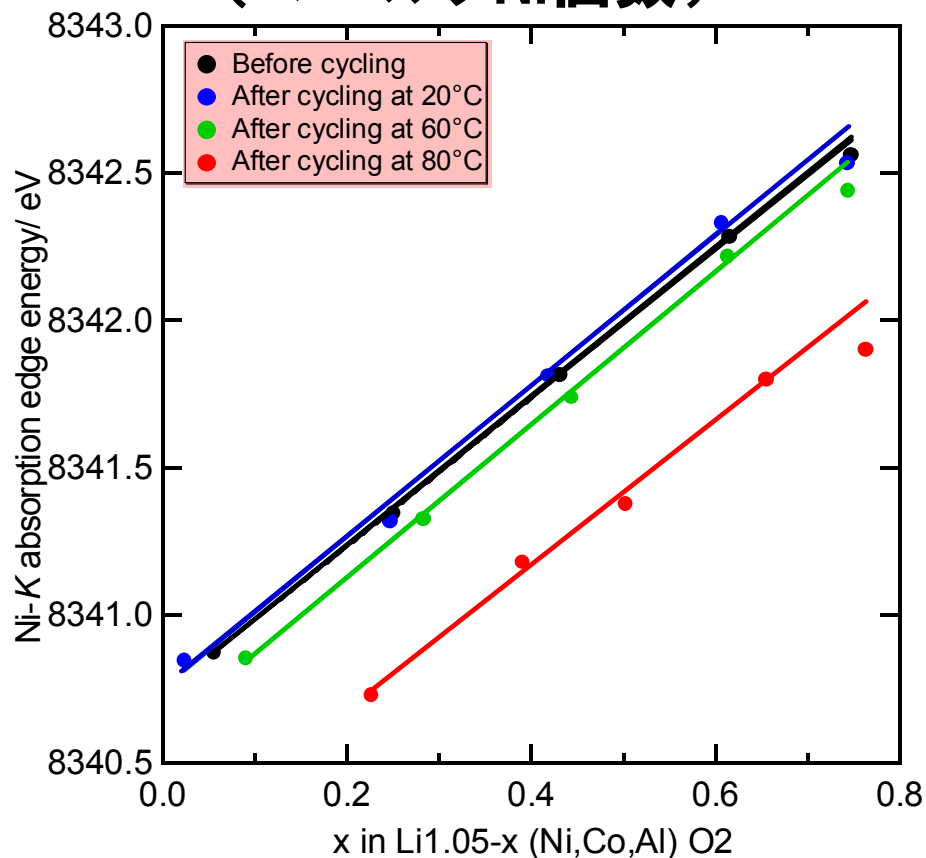
: バルク

: 表面近傍

電池から取出した活物質(電極)のXANES

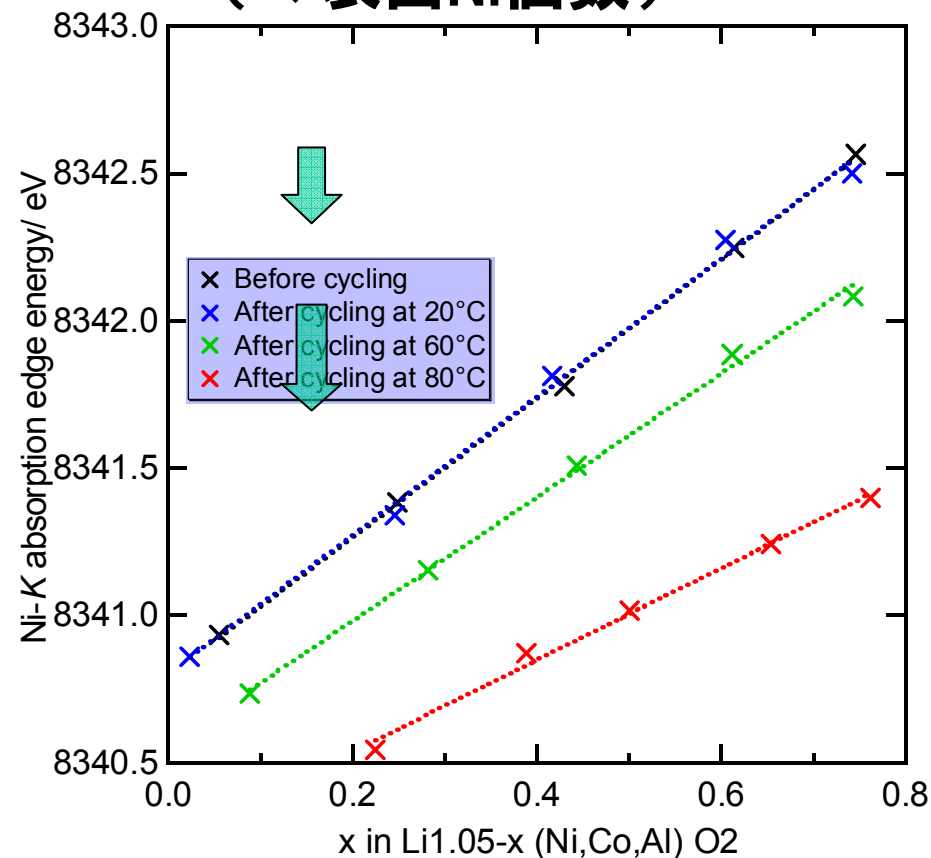
透過法

(⇒バルクNi価数)



電子収量法

(⇒表面Ni価数)



電子収量法XAFS:傾きが変化 ⇒ 不活性Niの表面局在示唆

Mgの添加効果

電池性能と機能発現要因

Mg添加への期待 焼成粉末のNRD、XANES解析

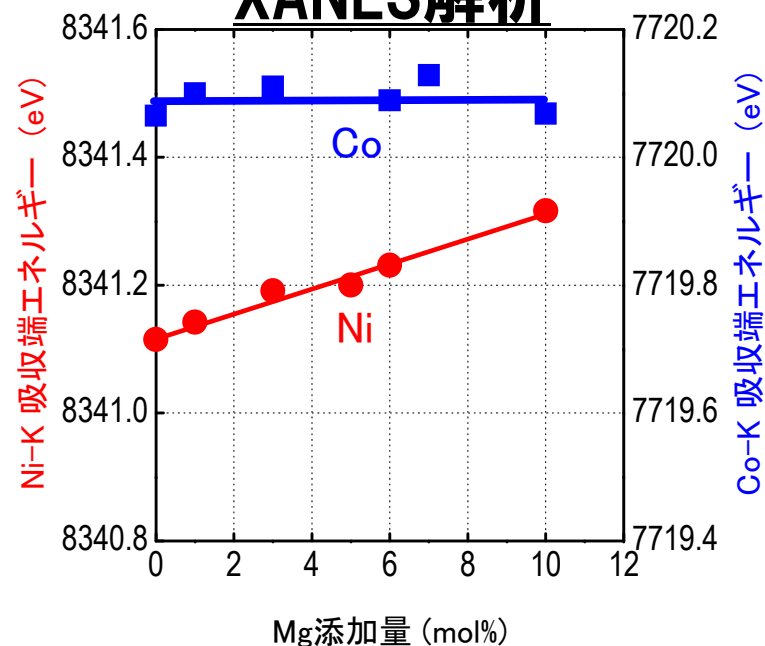
仮説 Mgのイオン半径はNi、Liに近いいため析出よりも置換
期待 Niサイト置換(占有) : Mg^{2+} の電荷補償のためNi価数上昇
Liサイト置換(占有) : Li層のピラーとしての役割

NRD解析

Atom	site	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> / Å ²
Li(1)	3b	1	0	0	0	1.064
Ni(1)	3a	0.752(4)	0	0	0.5	0.523
Mg(1)	3a	0.048(4)	0	0	0.5	= <i>B</i> (Ni(1))
Co(1)	3a	0.15	0	0	0.5	= <i>B</i> (Ni(1))
Al(1)	3a	0.05	0	0	0.5	= <i>B</i> (Ni(1))
O(1)	6c	1	0	0	0.24123(5)	0.992

$a=2.86660(3)$ Å, $c=14.19509(16)$ Å, $R_{\text{wp}}=4.42$, $R_p=3.37$, $S=1.5552$

XANES解析



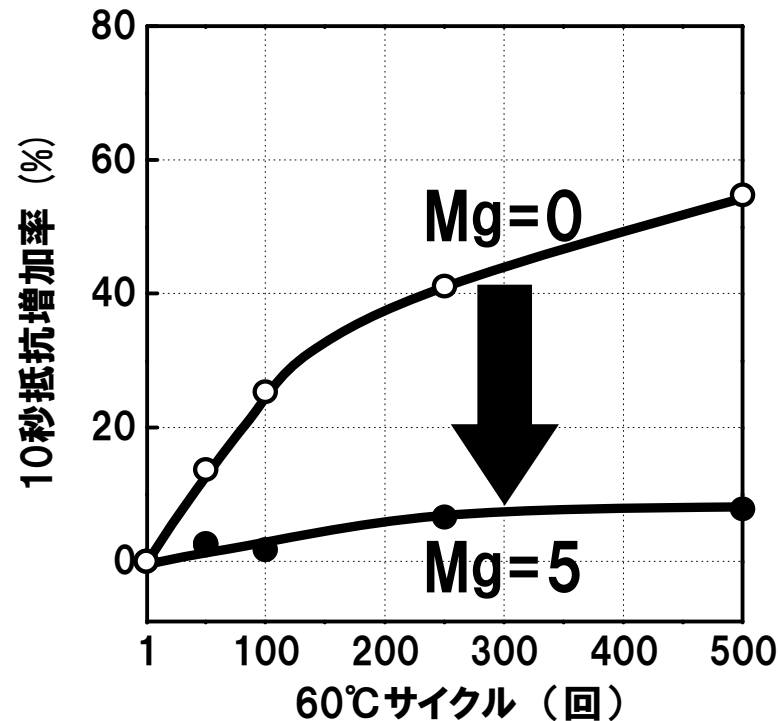
XRD : Mg添加量に伴いC軸長増加 LiまたはNiサイト置換

NRD : Niサイト占有

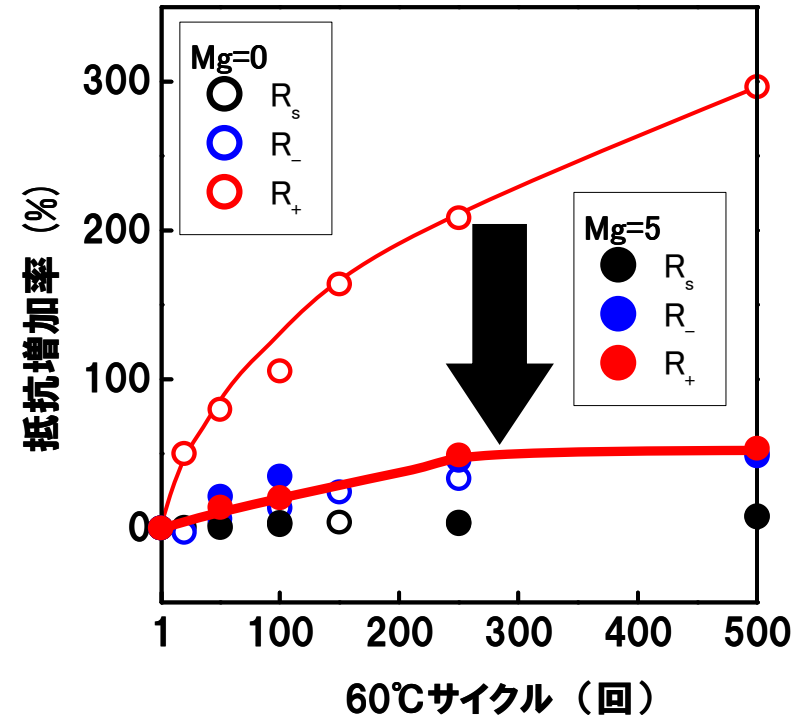
XANES : Ni平均価数 増加 $\Rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 電荷補償 $\Rightarrow$ Ni平均化数アップ

60℃サイクル試験と抵抗との関係

電池抵抗



交流インピーダンス法



**Mg置換 ⇒ 正極の抵抗成分のみ抵抗増加を抑制
純抵抗、負極抵抗成分はほぼ変化無し**

まとめ

非水系リチウムイオン電池

正極: LiNiO_2 / 電解液: LiPF_6 -炭酸塩溶媒系 / 負極: 黒鉛系

- 20℃～80℃環境下でサイクル試験を行い電池の劣化挙動を調べた
- 容量低下は比較的小さい⇔電池抵抗の増加は大きい
- 抵抗増加の主要因は正極
- XANES、EELS ⇒ 正極活物質のNi価数の低下を観察
- Mg元素置換 ⇒ 耐久試験後の抵抗増加を抑制
- Mgによる性能向上要因 ⇒ 活物質表面のNi価数低下を抑制