



コンビナトリアル技術による放射光を利用した リチウム電池用正極材料の高速スクリーニング

藤本憲次郎¹・南部公平¹・吉村真実¹・滝沢和哉^{1,2}・
佐藤吉宣²・山本信雄²・伊東真一²
¹東京理科大学・²株式会社デンソー

1. 測定実施日

2016年9月2日 10:00～14:00(2シフト), BL5S2
2016年9月13日 14:30～18:30(1シフト), BL5S2
2016年10月6日 10:00～18:30(2シフト), BL5S1
2016年10月7日 10:00～18:30(2シフト), BL7U
2016年10月18日 10:00～18:30(2シフト), BL5S2

2. 概要

本申請では、電気自動車等への実用化が進むリチウムイオン電池用正極材料について、構造と物性の相関を精査しつつ、着目されつつあるマテリアル・インフォマティクスの要となる高速評価技術の構築を目指したものである。

リチウムイオン二次電池正極材として対象となる構造は多く報告されているが、本申請では、層状岩塩型およびスピネル型結晶構造を有する多元系複合酸化物に着目し、コンビナトリアル技術を駆使して見出した新規候補材料について放射光 X 線回折・XAFS により詳細な構造の評価を行った。層状岩塩型では、これまでに層状岩塩型の単一相としていた物質に、実際には岩塩型構造が第二相として含まれていた。スピネル型では酸素欠陥の有無や遷移金属サイトの価数が明確になった。また、材料評価と並行して、キャピラリーを用いることなく、より簡便に回折測定を行う治具開発を行い、次のステップに繋がる成果をえた。詳細は以降に触れることとする。

3. 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池正極材のは LiCoO_2 も代表例である層状岩塩型のほかに、スピネル型、オリビン型、ポリアニオンなど多くの物質が研究対象材

料となっている。リチウムの代替としてナトリウムやマグネシウムを用いる研究も活発になっている一方、リチウム系も遷移金属サイトを他元素置換した系で特性向上を図っている。我々は後者の多元系リチウムイオン二次電池正極材の探索の道を選び、材料探索を進めている。これまでに東京理科大学のグループでは層状岩塩型を有する $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_2$ の探索を進め、自ら開発したコンビナトリアル高速材料合成装置と高速粉末 X 線回折装置を駆使して $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{NiO}\cdot\text{CoO}_{1.33}\cdot\text{TiO}_2$ および $\text{LiNiO}_2\text{-LiCoO}_2\text{-LiFeO}_2\text{-LiTiO}_2$ から構成される疑四元系反応図を構築してきた。電池特性評価により、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Ti})\text{O}_2$ では遷移金属サイトに Ti が 20 %前後固溶し、かつ Ti が 10 %含まれる組成ではサイクル特性が他の組成と比較して優れていることを見出してきた。さらなる多元系を目指した $\text{LiNiO}_2\text{-LiCoO}_2\text{-LiFeO}_2\text{-LiTiO}_2$ では、層状岩塩型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_2$ の固溶領域も確認し、電極特性との関連性を調査しているところである。スピネル型結晶構造である LiMn_2O_4 についても Mn サイトへ多元置換する研究が多く見られるなか、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 系複合酸化物に着目し、層状岩塩系と併せて構造と物性の関連性を調査しているところである。

本申請では、上述の層状岩塩型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_2$ およびスピネル型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ の複数の試料群について、構造と物性との相関性をより明確なものとするために、放射光 X 線回折および XAFS 測定を行った。

また、材料探索の高速化や計算化学による材料予測が中心となるマテリアル・インフォマティクスが着目されつつある。合成技術および熱処理温度・雰囲気・時間を統一させて得たライブラリーの膨大な生データを用いることで、計算予測と物性の実測データがリンクすると期待し、その実現へ向けた一歩として結晶学データベースの高速・高効率での構築が必要となる。近年、放射光施設が増えてきており、放射光 X 線回折が身近なものになってきた。一般的に粉末試料の放射光 X 線回折を測定するには一試料ごとにガラスキャピラリー (Fig.1) へ封入するプロセスが必要になる。

申請者が開発したコンビナトリアル材料高速合成システムは、最大で一日当たり 100 種類のライブラリー作製が可能であり、その 100 種類を日々放射光 X 線回折測定用のキャピラリーへ封入するのは現実的ではない。そこで、それに代わる放射光 X 線回折測定用治具の開発を行う。



Fig.1 回折実験用試料キャピラリー

4. 実験内容

層状岩塩型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_2$ およびスピネル型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ の試料群は液相プロセスのひとつである静電噴霧堆積法 (Electrostatic Spray Deposition ; ESD) を用い、酸素雰囲気下 700 で熱処理することで得られた。ちなみに、上述の手法により合成した理由は、高速材料探索に用いた装置が ESD を基盤技術としたものであり、試料作製の再現性を含めたためである。得られた試料は BL5S2 において室温下、波長 0.6 の条件下で回折測定を、BL5S1 において室温下、Ni, Mn, Co, Ti の各 K 端の XAFS 測定を、BL7U において室温下、O-K 端を全電子収量法により測定した。

放射光 X 線回折測定用治具の開発にあたり、申請者が開発してきたコンビナトリアル材料高速合成システムを紹介する必要がある。Fig.2 は PC 制御によるロボットシステムであり、36 個の窪みがある 35 mm 四方 (厚さ 5 mm) の反応基板へ化学組成の異なる粉体多水準試料が埋まる。既存の手順では、粉体や膜のライブラリーが埋まる反応基板を熱処理した後、各試料を反応基板から取り出すことなく Fig.3 の高速 X 線回折装置により測定をしていた。しかしながら、X 線回折装置の装置原理上、厳密な格子定数を算出することは難しく、相同定をするのが限界であった。今回の申請では熱処理後のライブラリーをポリイミドテープへ転写し、数 10 から数 100 の試料が並ぶテープを作製し、カセットテープに似た概念で、連続的に放射光 X 線回折を測定できる治具を試作した。

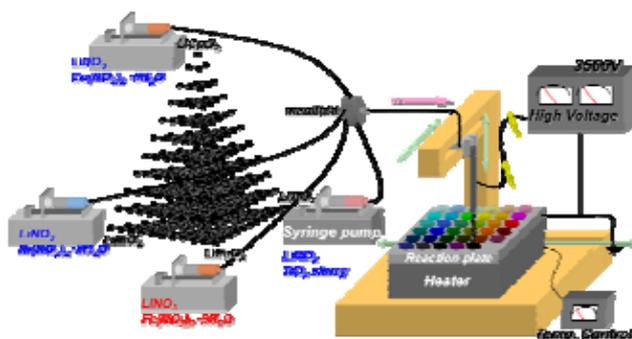


Fig.2 コンビナトリアル材料高速合成システム

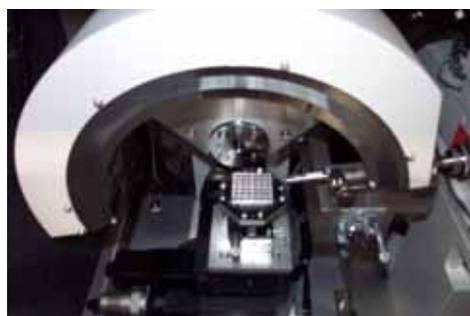


Fig.3 高速 X 線回折測定装置

5. 結果および考察

Fig.4 および Fig.5 は層状岩塩型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_2$ の一例として複数試料の XAFS および $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ のリートベルト解析結果を示したものである。この組成は実験室系 XRD では単一相の限界領域のひとつと見ていたが、放射光 X 線回折測定により、実際には第二相として岩塩型 LiFeO_2 を含む混合相であることが分かった。また、これまでの実験室系 XRD では層状岩塩構造におけるカチオンミキシング(リチウムイオンサイトへ他の遷移金属が混入する)比が高いと予測されていたが、実際にはその比が低く、酸素雰囲気での熱処理した効果があったことも示された。(*) また、XAFS 測定において Ti が 4 価、酸素欠損が無いとした場合、Ni および Fe の K 端を測定して求めた Co の平均価数は Fe が増えるにつれて Co の価数は下がる傾向が見られた。これら放射光のデータを層状岩塩型を含む組成領域で全て収集し、データベース化することで、ディープラーニングなどで材料予測に効果を発揮すると考えられる。

(*) 層状岩塩系のリチウムイオン二次電池正極材を合成するうえでカチオンミキシングは充放電の容量を低下させる大きな問題となっており、その改善手法のひとつとして合成過程における熱処理時に酸素雰囲気にする事で改善するとされている。

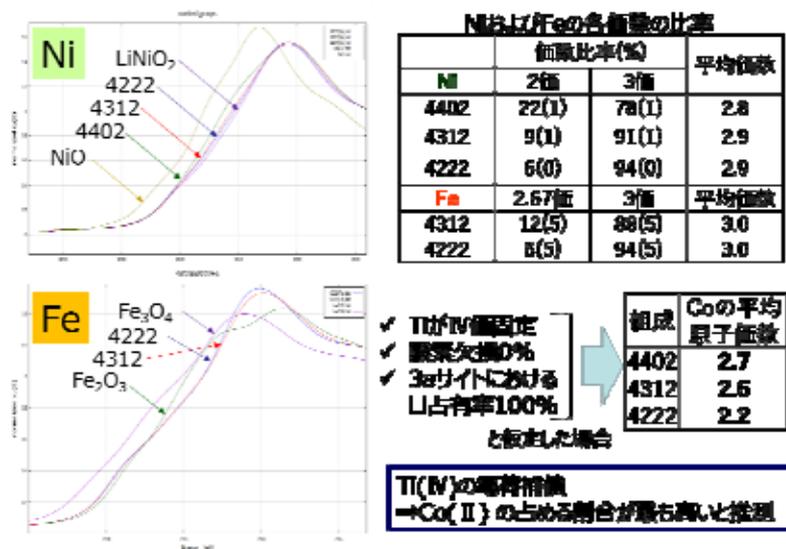


Fig.4 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$,
 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ の XAFS 解析結果

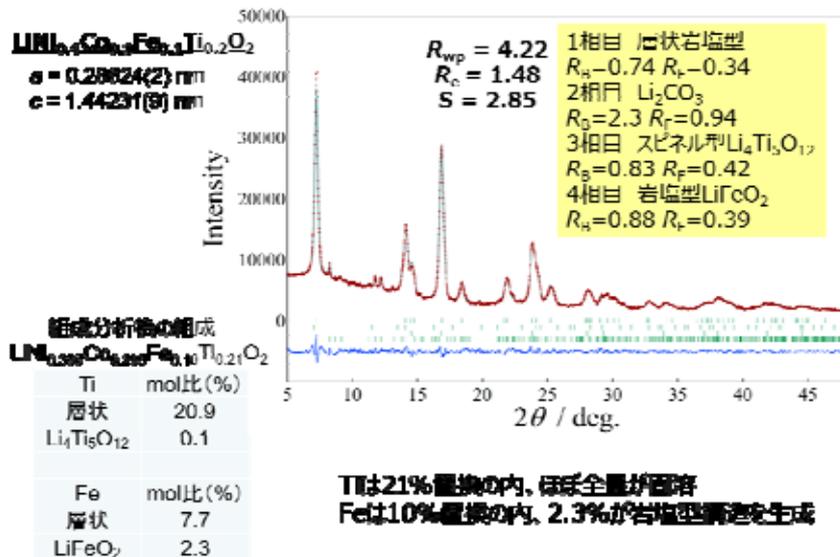


Fig.5 LiNi_{0.4}Co_{0.3}Fe_{0.1}Ti_{0.2}O₂ のリートベルト解析結果

スピネル型 Li(Ni,Mn,Ti)₂O₄ のなかでは LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O₄ が電極特性として優れた性能を有していた。スピネル系については焼成時に酸素欠損型が生じやすく、我々のグループで用いた静電噴霧熱分解法と酸素雰囲気焼成の組み合わせでの酸素欠損の有無も定量的な情報として必要であった。Fig.6 および Fig.7 に LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O₄ の XAFS データを示す。また、Table1 に Ni および Mn の価数ごとの存在比を示す。Ni²⁺/Ni³⁺=68%/32%, Mn³⁺/Mn⁴⁺=19%/81% を示し、Ti⁴⁺として電荷補償を考慮すると酸素は約 1%欠損することが分かった。この結果は放射光 X 線回折実験からリートベルト法による構造精密化計算で得られた酸素のサイト占有率の結果とよい一致を示した。

また、BL7U において O-K 端の観察をしたところ、Ti 置換量が増えるにつれてプレエッジ/メインピークの強度比が低下する傾向がみられた。これは少量の Ti 置換に由来する Ni-O/Mn-O の混成の低下を示唆するものであり、配位数低下/酸素欠損の増加などが考えられ、回折および遷移金属の XAFS データを補うものとなった。

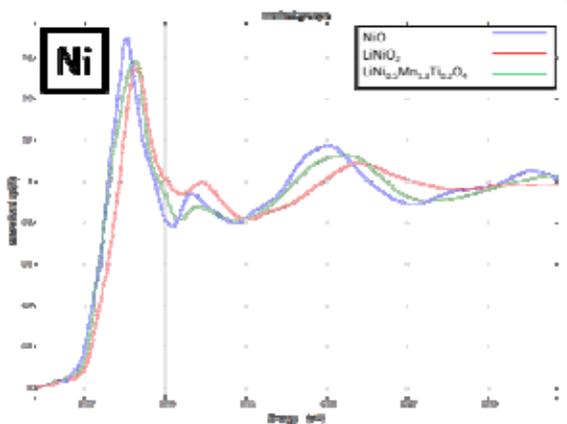


Fig.6 XAFS (Ni-K 端) スペクトル

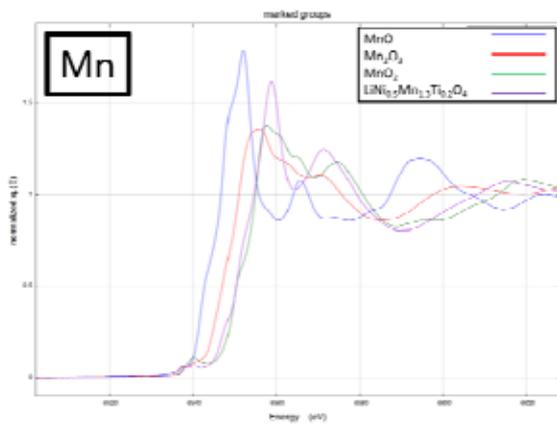


Fig.7 XAFS (Mn-K 端) スペクトル

Table1 XAFS による $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の価数解析結果

元素	比率(%)			平均
	2価	3価	4価	
Ni	0.681	0.319	—	2.319
Mn	0	0.194	0.806	3.806

Fig.8 左は 3 次元 CAD により作図した放射光 X 線回折のための主となる治具で、Fig.8 右 は実際に初めて三次元プリンタにより印刷した治具を平成 28 年 10 月 18 日にあいちシンクロトン光センターの回折装置へ装着したものである。測定試料は Fig.9 に示す概念図のように、Fig.2 のコンビナトリアル材料高速合成システムで合成した多水準ライブラリーをシール材(実際はポリイミドテープ)へ転写し、それを一列へ配列させたものを Fig.10 のように治具へセットした。測定可否を確認するために、ポリイミドテープへは NIST 標準試料のひとつである α -アルミナを均等付着させたもの、また研究対象であるスピネル型 LiMn_2O_4 をポリイミドテープへ転写したもの (Fig.10 が実試料) を実際に測定したものである。Fig.11 が実際に得られた回折パターンであり、構造精密化に耐えられる回折データが得られたことを確認できた。

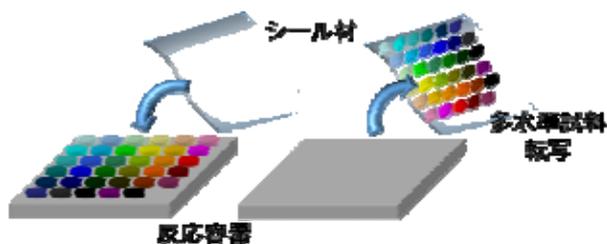
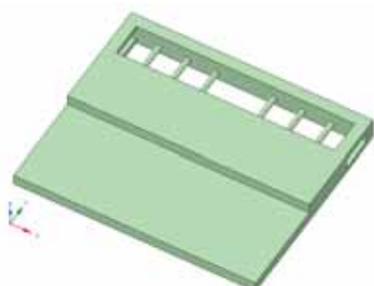


Fig.8 放射光実験用治具 3 D 図面 (左) 測定時写真 (右) <BL5S2>

Fig.9 粉末ライブラリーのシール材への転写イメージ

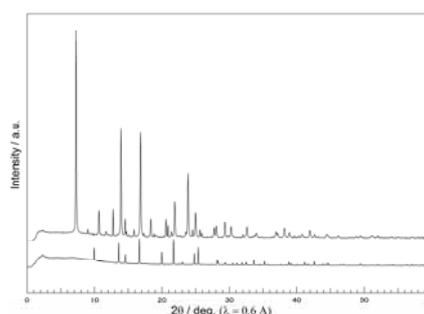
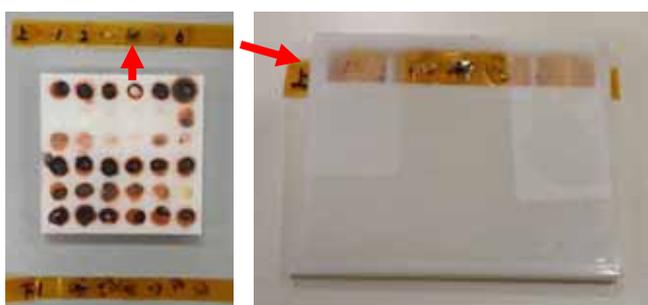


Fig.10 測定対象試料を治具へ装着させたときの写真

Fig.11 治具を用いた放射光 X 線回折データ

6.今後の課題

層状岩塩型およびスピネル型の試料群については全ての回折・XAFSデータの回収・解析が完了していないため、第5期での利用で完結を目指す。最終的には、自身の方法のみで作製した多水準試料群について、組成と構造のみならず、詳細な結晶学データをもデータベース化し、これをマテリアルインフォマティクスの領域へ生かしたい。

放射光 X 線回折のための治具開発については、多水準ライブラリーを転写したポリイミドテープを順次測定位置へ送り込む機能の構築が必要であり、今後はその実現を目指す。また、試作した治具は作製のたびに放射光施設であるあいちシンクロトロン光センターにて実測定を実施し、浮かび上がる問題点についてさらなる改良を進めることを予定している。