

2015 年（平成 27 年）9 月 22 日

株式会社豊田中央研究所

リチウム二次電池の謎を解き明かすユニークな測定手法を開発

— 逆転の発想で過渡的な中間状態を捉える新しい測定手法を開発し、急速充放電の謎を解く —

株式会社豊田中央研究所（代表取締役所長 菊池昇）は共同研究先のPSI（Paul Scherrer Institut; スイス）、ETH Zurich（Swiss Federal Institute of Technology Zurich; スイス）と共に、リチウム二次電池材料において、非常に速い充放電反応時にしか存在しない過渡的な中間状態を捉える手法を世界で初めて開発しました。

現在、蓄電能力の高いリチウム二次電池は携帯機器用電源のみならず、電動アシスト自転車、電気自動車などの駆動用電源にもその用途を展開しつつあります。これらの用途に対しては、急速な充放電が求められており、それを可能とする正極、負極材料の探索・改良が精力的に行われています。

しかし、どのような材料・改良が急速充放電に適するのかは未だ明らかではありません。急速充放電時における材料の状態、特に結晶構造を解析することが極めて困難であることが開発を妨げる要因となっています。

例えば、市販されているリチウム二次電池の正極材料として用いられているリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）には結晶構造が異なる 2 相（放電相： LiFePO_4 相、充電相： FePO_4 相）が共存し、その量比が変わることでリチウムを吸放出し、充放電を行っています。この 2 相は結晶構造が異なるだけでなく、格子体積も大きく異なる（約 7%）ことから、その相変化はそれほど急速に進行しないと予測されます。しかし、その予測に反し、実際は急速な充放電が可能であることが明らかになっています。この現象に関しては、理論、実験の両面から様々な仮説が立てられ、検討されてきましたが、決定的な確証を得るに至っていませんでした。

このような現象を解析する場合、従来の手法においては、材料を急速に充放電させて、その過程の瞬間、瞬間をスナップショットのようにその場で観測する手法（例えばX線回折測定（XRD））が用いられています。その際、鮮明な画像、すなわち意味のある情報を得るためには、材料を変化させる時間、すなわち充放電サイクルの時間（ t_{cycle} ）に対して、1回の観察時間（ t_{XRD} ）を極めて短くする必要があります（図 1（1））。しかし、1回の観察時間を短くすることには装置の限界があり、非常に急速な充放電中の情報を正確に測定することは困難でした。

そこで我々は発想を逆転させ、充放電サイクルの時間より測定時間を極端に長くとり、その間の変化を何サイクルも積算する方式を考案しました。これは従来のスナップショット方式に対して、長時間露光方式と呼ぶことができ、夜空の星の軌跡を記録するように過渡状態を経由するすべての状態を積算した情報が得られます（図 1（2））。また繰り返し測定することで、ノイズが小さく信頼性の高い情報を得ることができます。今回のような異なる LiFePO_4 相と FePO_4 相の他に別の過渡状態が存在するか否かを解析するためには、非常に適した手法であると言えます。

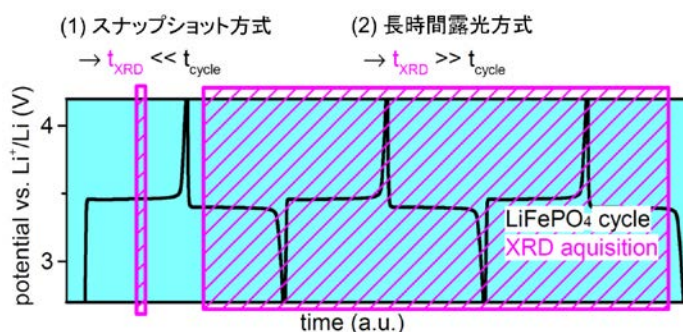


図1 従来の手法（スナップショット方式）と今回開発した手法（長時間露光方式）の概念図

Reprinted from Nature Comm., Vol. 6 (2015), 8169, © 2015 Nature Publishing Group.

本手法で得られた典型的な結果（XRD）を図2に示します。黒線で描かれた状態は低速で充放電した際の構造変化（ LiFePO_4 相+ FePO_4 相）を重ね書きしたものです。一方、赤線で描かれた状態は急速に充放電させた場合（100秒で1回の充放電）の構造変化を示します。低速で充放電した際には出現しなかった位置に LiFePO_4 相と FePO_4 相の橋渡しをするような信号が検出されています（図2矢印部）。この信号は特定のピークを形成せず、2相の間にほぼ均等な強度で存在することから、この材料は急速に充放電させた場合のみ、2相の間に格子定数が連続的に変化する過渡的な中間相を形成することが明らかになりました。この過渡的な中間相が格子体積の異なる2相（ LiFePO_4 相と FePO_4 相）の橋渡し役となって、予想を反した急速な充放電を可能にしていると推察されます。

本手法はこの材料の解析のみならず、電池内で急速な変化を引き起こす材料の構造変化を捉える新しい手法として幅広く用いることができ、今後、急速充放電を可能とする電池の開発を加速できるものと考えています。

本成果は9月8日付、Nature Communications 電子版（<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9169>）に掲載されました。

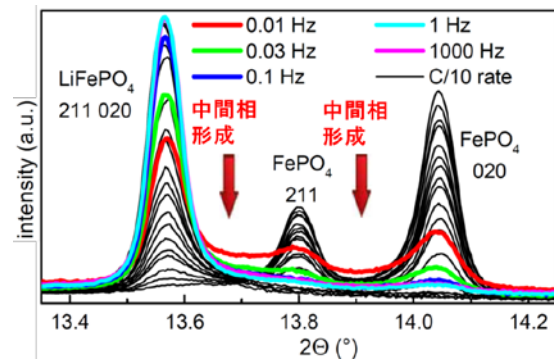


図2 LiFePO_4 の低速(黒線)充放電の XRD パターンと本手法を用いた急速(赤線)充放電時における XRD パターンの比較

Reprinted from Nature Comm., Vol. 6 (2015), 8169, © 2015 Nature Publishing Group.