



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2013I007

研究責任者： 滝本 康幸、旭硝子株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C

利用期間： 2013年 10月～2014年 9月

リチウムイオン二次電池用正極材料の *in situ* XAFS 測定 *In situ* XAFS Measurement of Cathode Materials for Li-ion Secondary Batteries

滝本 康幸¹、酒井 智弘¹、田村 昌彦¹、江口 諒¹、伊藤 孝憲²
Yasuyuki Takimoto¹, Tomohiro Sakai¹, Masahiko Tamura¹, Ryo Eguchi¹, Takanori Ito

¹旭硝子株式会社、²AGC セイミケミカル株式会社
¹Asahi Glass Co., LTD., ²AGC Seimi Chemical Co., LTD.

アブストラクト：

リチウムイオン二次電池用正極材の充放電に伴う遷移金属価数の変化を把握するために XAFS を活用した以下の実験を実施した。まず、Li, Ni, Co, Mn 組成比を変化させた三元系正極材 $\text{Li}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ の XAFS 測定を実施した。Ni K-edge エネルギーは試料毎に変化するのに対し、Co, Mn K-edge エネルギーはほとんど変化が認められなかった。Ni K-edge エネルギーは組成から予想した Ni 価数とよい直線関係を示した。次に、リチウム過剰正極材 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の充放電サイクル試験前後での充放電中の価数変化を調べる目的で、*in situ* XAFS 測定を実施した。吸収端および pre-edge の解析から、充放電サイクル試験品において、初期品には見られない低充電(SOC)領域での Mn^{3+} 生成が起きていることが示唆された。

We performed XAFS measurements for comprehending the valence change of the transition metal elements in cathode materials of Li-ion secondary batteries during charge-discharge processes. First, we measured Ni, Co, and Mn K-edge XAFS of $\text{Li}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ with varying the ratio of Li, Ni, Co and Mn. It was revealed that the Ni K-edge energies changed with varying the metal composition ratio, whereas the Co and Mn K-edge energy did not change with varying the composition. The Ni K-edge energy had a strong linear correlation with the Ni valences estimated by calculating from the element composition. Secondly, *in situ* XAFS measurements were performed in order to elucidate the behavior of Ni, Co and Mn valence during the charge for the fresh and charge/discharge cycled samples. The Mn K-edge and pre-edge analysis suggested that, in the cycled sample, Mn^{3+} , which was not observed in the fresh sample, would generate in a low state of charge (SOC) region.

キーワード： XAFS、リチウムイオン二次電池、正極材、価数

1. はじめに：

リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度や優れた充放電サイクル特性を有するため、モバイルフォンやモバイル PC などをはじめとする携帯機器の電源として広く使われている。最近では地球温暖化問題への対応策として、自動車の駆動電源としての活用に期待が集まっている。市場の拡大が見込まれる中で、高エネルギー化と低コスト化を両立できる正極材の開発が必須となっている。

これらのニーズに応える正極材として、三元系正極材 $\text{Li}_{1+w}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ [1-3]や、三元系正極材と Li_2MnO_3 を固溶させたリチウム過剰正極材 [4,5]などが考えられている。充放電時の電荷補償は主に遷移金属価数の変化によることから、合成時および充放電時の遷移金属価数の把握は、材料設計における重要な情報となる。しかし、これらのように複数の遷移金属を含む材料は、一般的な酸化還元滴定などでは平均的な価数しか議論できない。また試験用の小型セルに用いる正極材

は量が少ないので、充放電試料についての精度良い分析は通常難しい。

本研究では XAFS を用いることで、各遷移金属の価数の議論が可能となると考えた。最初に XAFS の有用性確認の目的で、三元系正極材料の組成比による遷移金属価数変化について議論した。次に、充放電に伴う遷移金属価数変化の様子を捉えるために、*in situ* XAFS 測定治具を作製した。リチウム過剰正極材料の初期品とサイクル品を充電しながら *in situ* XAFS 測定を行い、スペクトル変化を遷移金属価数変化に結び付けて議論した。

2. 実験：

三元系正極材は、Li, Ni, Co, Mn 組成比を数水準変化させたもの、リチウム過剰正極材は、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ($0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) を合成した。正極材の XAFS 測定は、正極材、導電助剤および結着剤を混合し、アルミ箔に塗布した状態で実施した。

充放電のためのセルとして、フランジ型電池セルを用いた。負極は Li 箔、セパレータはポリプロピレン微多孔膜、電解液は $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DEC})$ を用いた。充放電装置はバイオロジック社製モジュール型ポテンシostat/ガルバナostat VSP を用いた。*In situ* XAFS 測定用にはセルに X 線通過孔が必要であり、フランジの軸部に 3mm φ の孔を開け、フィルムシールにより気密を確保した。本研

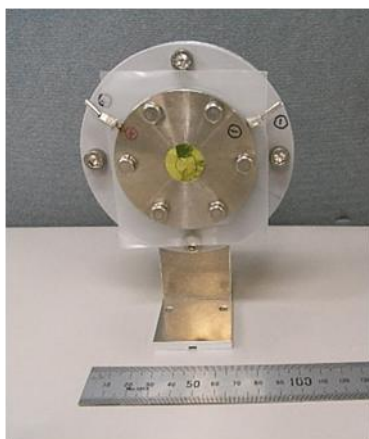


図 1. *In situ* XAFS 測定用電池セル

究で作製した *in situ* XAFS セルの外観を図 1 に示す。*In situ* XAFS セルにおける充電レートは、52 mA/g とした。測定前にいったん充電を止め回路をオープンにし、1 時間経過後、その状態を維持して測定した。

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の充放電サイクル試験品(サイクル品)を得るため、まず孔のないフランジ型セルで、初期品を 4.5 V 以上の電圧印加で活性化後、260 mA/g で 50 回充放電した。充放電サイクル試験後の放電容量維持率(測定レート; 52 mA/g)は 90 %であった。グローブボックス内でセルを解体して正極を取り出し、改めて *in situ* XAFS セルに組み込んだ。

XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL-9C にて行った。測定は透過法で実施した。分光結晶は Si(111)を用い、高次光除去は二つの分光結晶の平行性をわずかにずらすデチューンにより行った。エネルギーの校正は、Mn, Co, Ni 箔の吸収スペクトルの微分を取り、その第一ピークのエネルギーをそれぞれ、6537.6, 7709.5, 8331.7 eV とした。

3. 結果および考察：

1) 三元系正極材のスペクトル変化

Ni:Co:Mn = 1:1:1 とし、Li/Me (Me = Ni+Co+Mn)比をわずかずつ変えた試料の、Ni, Co, Mn K-edge の XANES スペクトルを、それぞれ図 2(a), (b), (c)に示す。これより、Li/Me の変化によって、Ni K-edge スペクトルは吸収端のエネルギーがシフトすることが分かった。一方で、Co, Mn K-edge スペクトルはほとんど変化しないことが分かった。同様に、Li/Me 比を固定して Ni, Co, Mn の比率を変化させた試料についても各吸収端の XAFS 測定を実施した。組成の違いによって吸収端のエネルギーがシフトする元素は Ni であることが確かめられた。既報[1]と同様に、組成により Ni の価数が変化していると考えられる。

ここで、Li, Co, Mn の価数をそれぞれ 1 価、

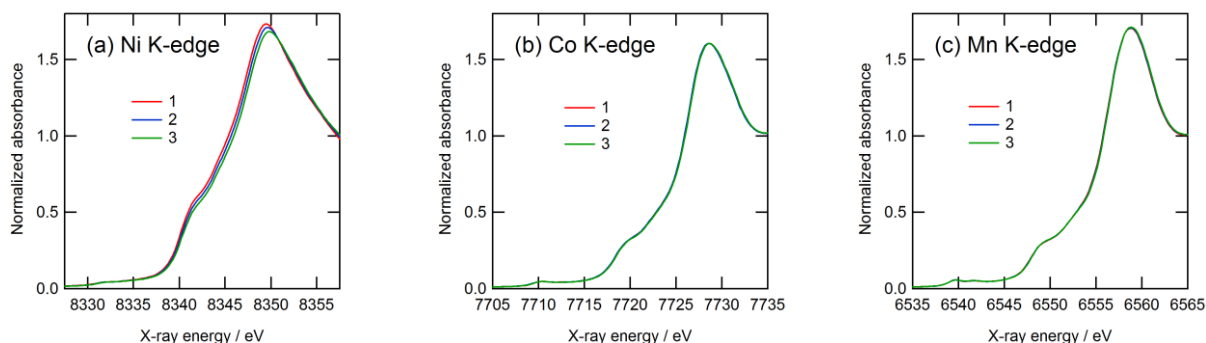


図 2. 各試料の XANES スペクトル (1→2→3 の順に、Li/Me 比が増大)

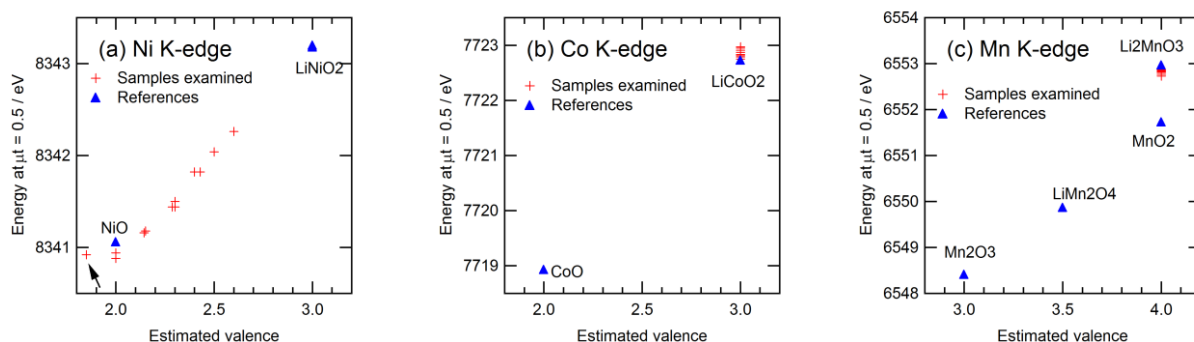


図 3. 正極材中各遷移金属の推算価数、参照試料中の遷移金属の価数と K 吸収端エネルギー値の関係

3 価、4 価、また正極材の組成式を $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ と仮定し、組成比から Ni の価数の推算値を求めた。また、XANES スペクトルの K-edge エネルギー値として、 $\mu t = 0.5$ を示すエネルギー値を読みとった。図 3(a)に Ni 価数と Ni K-edge エネルギー値の関係を示す。正極材の推算価数の他、参照試料中の遷移金属価数についても併せてプロットした。これより、矢印で示した試料を除いて、推算価数とエネルギー値の関係はほぼ直線関係であることがわかる。近似直線を高価数側に外挿すると、Ni が 3 価である LiNiO_2 のエネルギー値に近づく。一方、低価数側 (2 価側) は NiO のエネルギー値とほぼ一致する。すなわち、2 価と 3 価の間では、Ni 推算価数と Ni K-edge エネルギーとの間で直線関係が成り立ち、Ni K-edge エネルギー値からこの直線を用いて正極材中の Ni 価数の推算が可能であることがわかる。

ただし、矢印で示した、推算上 Ni 価数が 2 より小さくなる試料については、Ni K-edge のさらなる低エ

ネルギー側へのシフトは見られなかった。本研究における合成法では、Li, Ni, Co, Mn 組成比に関わらず Ni 価数が 2 価以下にはならないことが、本結果から示唆される。

同様に、正極材および参照試料中の Co, Mn の推算価数と、XANES スペクトルから読みとった Co, Mn K-edge エネルギー値の関係を、それぞれ図 3(b),(c)に示す。これより、Co や Mn の価数は推算通りそれぞれ 3 価、4 価であって、組成により変化しないことがわかる。

以上から、本研究で Li, Ni, Co, Mn 組成比を振って得られた正極材において、組成の影響で価数変化している元素は Ni であり、その価数は XANES スペクトルから簡易的に導出可能であることが示唆された。実際の正極材では、さらに他の元素を添加することもあり、本研究と同様に XANES スペクトルを評価することにより、添加に伴う遷移金属のわずかな価数変化を捉えられる可能性が示唆され、今

後につながる結果と言える。

2) リチウム過剰正極材の *in situ* XAFS 測定

リチウム過剰正極材は、初回充電時に 4.5 V 以上の電圧をかけること(活性化)により、Li 脱離の際に遷移金属のみならず酸素の酸化が起これ、酸素ガスが発生する[4]。この過程を経ることによって、三元系では得られない高い充放電容量が得られる。リチウム過剰正極材料の結晶構造[5-7] や、初回充電時の遷移金属と酸素の酸化状態変化[8-10]について多くの研究が実施されているが、明確な定説化には至っていない。また、三元系に比べて高容量が魅力的であるのに対して、充放電サイクルに伴う放電電圧低下が大きいことが問題であり、実用化にあたり改善が必須である。放電電圧低下原因として、充放電サイクルによりスピネル構造が現れることが指摘されている[11]が、変化の進行過程については報告例が少ない。本研究では、*in situ* XAFS

の測定技術の獲得とともに、サイクル品の各遷移金属の価数について議論できる情報の取得を目標とした。

初期品およびサイクル品についての、(a)充電カーブ、(b)Ni K-edge、(c)Mn K-edge の XANES スペクトルを、それぞれ図 4, 5 に示す。なお、充電カーブに記した番号の充電状態(State of Charge; SOC)で XANES スペクトルを測定した。

図 4(b)より、充電に伴い Ni K-edge の XANES スペクトルは、4.5 V までは高エネルギー側にシフトするが、それ以降の充電では顕著なシフトが起きていない。これは、活性化前の過程で Ni の酸化が進み、活性化においては酸素の酸化が起こるといった既報の結果と一致している[8,9]。

図 4(c)の Mn K-edge の XANES スペクトル変化は、ピークトップ位置、および $\mu t = 0.25$ に相当する位置では充電に伴い高エネルギー側にシフトするのに対し、 $\mu t = 0.5$ に相当する位置では逆向き

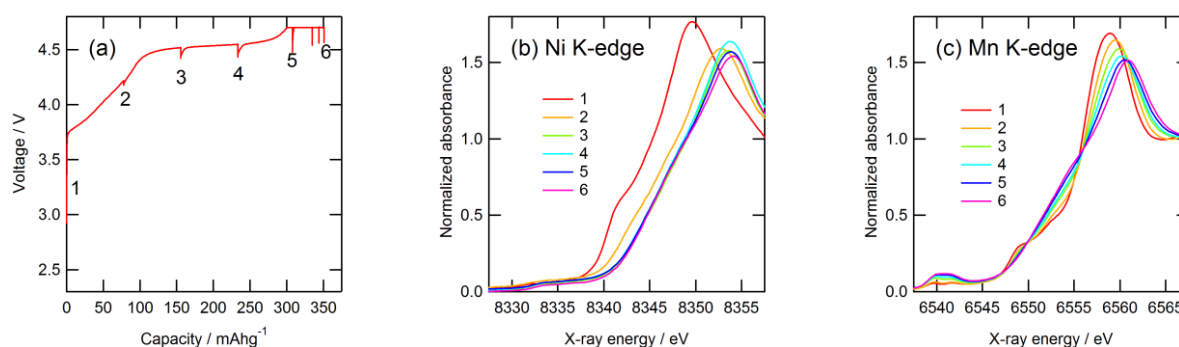


図 4. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 初期品の充電カーブ(a)と XANES スペクトル(b)(c) 充電カーブに記した番号は、同番号のスペクトルを測定した SOC を示す。

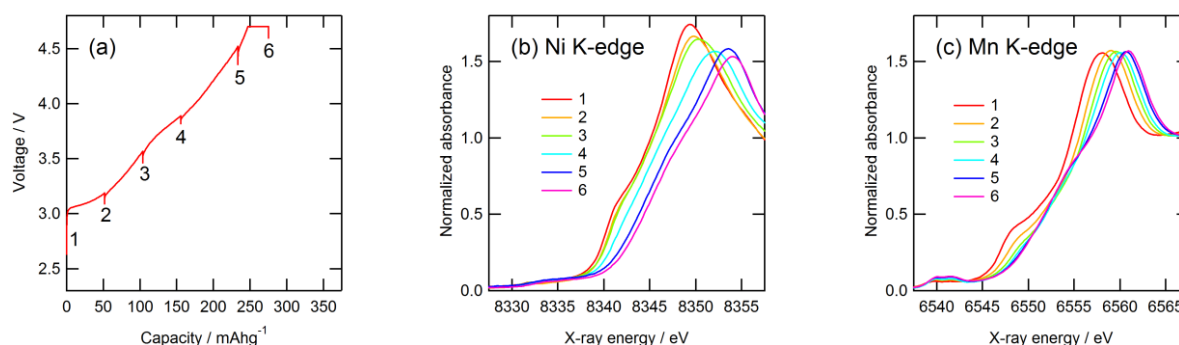


図 5. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ サイクル品の充電カーブ(a)と XANES スペクトル(b)(c) 充電カーブに記した番号は、同番号のスペクトルを測定した SOC を示す。

になっている。この変化は、三元系正極材の Mn K-edge スペクトルにも確認されており[12]、価数変化は伴わないと解釈される。それに対して、図 5(c) に示すサイクル品の Mn K-edge の XANES スペクトルの変化をみると、低 SOC 領域では充電に伴い、スペクトル全体が高エネルギー側にシフトし、初期品とは異なる動きを示す。この変化は、Mn が価数変化する LiMn_2O_4 正極材の充電時の変化に近い[13]。したがって、サイクル品においては、低 SOC 領域では、一部 Mn^{3+} が生成していると推察される。

Mn の価数変化についてさらに知見を得るために、pre-edge ピークについて調べた。図 6 に初期品およびサイクル品の充電に伴う Mn K pre-edge ピークの変化を示す。図 6(a) に示す初期品においては、pre-edge は 2 本のピーク(A, B)からなる。それに対して、図 6(b) に示すサイクル品においては、低 SOC 領域ではピーク A が強く、かつ低エネルギー側にシフトしている。既報の解釈を参考にすれば、低 SOC 領域で Mn^{3+} が生成していることを示唆している[8]。

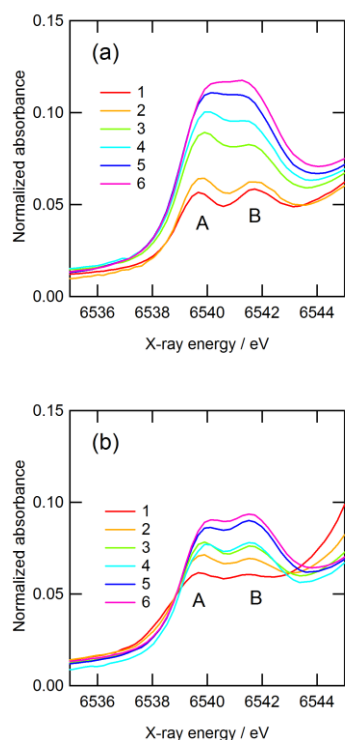


図 6. (a)初期品および(b)サイクル品の充電に伴う Mn K pre-edge ピーク形状変化

以上のように Mn K-edge および pre-edge のスペクトル変化から、サイクル品には一部 Mn^{3+} が生成している可能性が示唆された。このことは、充放電サイクルによりスピネル構造が生成し放電電圧が低下していく過程と関係していると推察される。充放電サイクルにより生成するスピネル構造は X 線回折などで捉えられている[11]が、回折ピークが捉えられる前に起こる変化についての説明は充分でない。本研究で得られた XAFS による知見は、構造変化過程を調べる上で有力な手掛かりになると思われる。

4. まとめ:

Li, Ni, Co, Mn 組成比を変化させた三元系正極材試料を合成し XAFS 測定を実施した。組成の違いにより、Ni K-edge エネルギーの変化が認められたが、Co, Mn K-edge エネルギーはほとんど変化が認められなかった。Ni K-edge エネルギーは組成から予想した Ni 価数とよい直線関係を示し、XANES から価数見積もりが可能であることがわかった。

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ のサイクル試験に伴う充放電機構変化を調べる目的で、*in situ* XAFS 測定を実施した。サイクル品において、初期品には見られない低 SOC 領域での Mn^{3+} 生成が起きていることが示唆された。

XAFS スペクトルは遷移金属の価数と配位構造の影響を受けるが、本研究で実施した半経験的見積もりの妥当性について、理論的な裏付けを進めることが望ましく、今後の課題として捉えていきたい。

参考文献

- [1] K.-S. Lee, S.-T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y.-K. Sun, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A971-A977.
- [2] M. Ma, N. A. Chernova, B. H. Toby, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, J. Power Sources 165 (2007) 517-534.
- [3] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, J. Power Sources 233 (2013) 121-130.
- [4] A. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C. S. Johnson, S.-H. Kang, M. M. Thackeray, P. G. Bruce,

- J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 8694-8698.
- [5] J. Bareño, C. H. Lei, J. G. Wen, S.-H. Kang, I. Petrov, D. P. Abraham, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1122-1127.
- [6] H. Yu, Ryo Ishikawa, Y.-G. So, N. Shibata, T. Kudo, H. Zhou, Y. Ikuhara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 5969-5973.
- [7] D. Mohanty, A. Huq, E. A. Payzant, A. S. Sefat, J. Li, D. P. Abraham, D. L. Wood III, C. Daniel, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4064-4070.
- [8] A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, M. Hatano, H. Horie, Y. Osawa, *J. Power Sources* 196 (2011) 6828-6834.
- [9] M. Oishi, T. Fujimoto, Y. Takahashi, Y. Orikasa, A. Kawamura, T. Ina, H. Yamashige, D. Takamatsu, K. Sato, H. Murayama, H. Tanida, H. Arai, H. Ishii, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, A. Mineshige, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 222 (2013) 45-51.
- [10] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, S. Belin, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 5700-5709.
- [11] D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood III, C. Daniel, *J. Power Sources* 229 (2013) 239-248.
- [12] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, E. J. Cairns, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113523.
- [13] O.-S. Kwon, M.-S. Kim, K.-B. Kim, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 510-516.

成果発表状況： なし

*yasuyuki-takimoto@agc.com