



# 先端研究施設共用促進事業 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： 2010I008

研究責任者： 氏名 内田信也 所属 TDK 株式会社 評価解析センター

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： 2010年10月～2011年12月

## 3元系正極材料に $V_2O_5$ 混合による初回充放電効率向上メカニズムの解析 Analysis of $V_2O_5$ composite LIB cathode material for improvement of initial charge-discharge efficiency

野島昭信<sup>1</sup>、北村洋貴<sup>1</sup>、蘇武正樹<sup>1</sup>、加賀谷康永<sup>1</sup>、中井泉<sup>2</sup>、内田信也<sup>1</sup>  
Akinobu Nojima<sup>1</sup>, Hiroki Kitamura<sup>1</sup>, Masaki Sobu<sup>1</sup>, Yasunaga Kagaya<sup>1</sup>, Izumi Nakai<sup>2</sup>, Nobuya Uchida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>TDK 株式会社 評価解析センター、<sup>2</sup> 東京理科大学 理学部 応用化学科

<sup>1</sup> Application and Analysis Center, TDK Corporation

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science

### アブストラクト：

我々は3元系正極材料( $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ )に  $V_2O_5$  を混合することで初回充放電効率が向上する現象を確認したが、メカニズムの詳細は十分理解できていなかった。そこで、充放電 in-situ XAFS により充放電過程中の遷移金属の価数変化を直接評価することで現象解明を試みた。

混合された酸化バナジウムは電極の状態では  $V_2O_5$  と異なる状態にあることがわかった。また、in-situ XAFS からは正極活物質の遷移金属とバナジウムの価数変化を確認することができた。その結果、放電過程において正極材料の価数が変化した後、活物質に戻れなかった Li が酸化バナジウムに入ることで充放電効率が向上することが判明した。

### 英文アブストラクト

We found that  $V_2O_5$  composite LIB cathode material, which is  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ , improves initial charge-discharge efficiency in our previous study, though we could not reveal the mechanism completely. We tried to evaluate valence of the transition metals directly during charge-discharge process by in-situ XAFS to resolve this phenomenon.

XANES and EXAFS analysis revealed that  $V_2O_5$  compounded with cathode material exist in the different state compared with standard  $V_2O_5$ . The valence shift of transition metals in the cathode material and vanadium were observed by in-situ XAFS, and it revealed the mechanism of the improvement. The vanadium oxide accommodates the Li that could not re-intercalate to the cathode material after the cathode material finished changing its valence during discharge process.

**キーワード：** Li イオン電池 in-situ XAFS 正極材料 価数

### 1. はじめに：

【背景】リチウムイオン二次電池は、そのエネルギー密度の高さから携帯電子機器の電源として広く用いられているのみならず、近年は自動車や蓄電システムなどの社会的インフラとしても注目が集まっている。リチウムイオン二次電池は携帯機器の進歩および利便性の向上及び実用的な電気自動車の開発の為に、より高容量、高出力でより高い安全性を有する事が求められている。これらの特性を改善するための主要な部材の一つが正極材料であり、材料特性の向上が電池性能の向上へ寄与している。リチウム金

属酸化物が主体である正極材料は、結晶構造や構成元素によって電池特性が異なることから幅広い材料系において盛んに研究開発が行われている。

【目的】正極材料として開発が進められている  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  (以下 NMC)は三元系と呼ばれる高容量を発現する正極材料のひとつだが、初回充電時に遷移金属元素が Li サイトに移動し Li の移動を阻害することで不可逆容量が発生し、初回充放電効率が低下するという課題がある。

同様な課題を持つ Li 過剰系正極と呼ばれる材料に  $V_2O_5$  を混合することで初回充放電効率が

向上するという報告はあるが[1]、我々も NMC に 10wt% 程度の  $V_2O_5$  を粉碎混合することで初回充放電効率が改善されることを確認した。当初、この特性改善は不可逆容量形成の要因である NMC に収容できなくなった Li を  $V_2O_5$  が収容することで充放電効率が向上していると考えていたが、XRD でこの混合正極の結晶性評価を行ったところ、 $V_2O_5$  の結晶性を示すピークは消え NMC を示すピークのみ確認された。また、得られたピークはシフトや強度の低下は見られないことから V が NMC 中に固溶していないと考えられる。つまり、この酸化バナジウムは非晶質で  $V_2O_5$  とは異なる状態にあり、Li 収容能力を有しているか不明である。この酸化バナジウムの存在によって、初回充放電効率が向上していることから充放電時に何かしらの機能は発現していると考えられる。そこで充放電過程における正極内の現象を理解し、初回充放電効率が向上するメカニズムを解明することを目的として、酸化バナジウムおよび NMC 中の各遷移金属元素を充放電 in-situ XAFS 測定を試みた。

【目標】充放電過程における酸化バナジウムの価数変化および遷移金属元素の価数、状態の変化を把握し、酸化バナジウムが充放電効率向上

に果たしている役割を明らかにすることで更なる充放電効率の向上を目指すための指針とする。

## 2. 実験：

【実験計画】1)in-situ測定に適した電池セルの構成を検討。2)in-situ XAFS測定による遷移金属の価数変化を確認。3)初期、4.3V充電、完全放電状態における酸化バナジウムの微細構造評価。

【試料】評価した正極活物質はNMCに $V_2O_5$ を15wt%混合したもので、乳鉢で粉碎混合後、400度で焼成している。

この正極活物質を使った電池の初回と2ndの充放電カーブをFig.1に、初回充放電容量と初回効率をTable.1に示す。 $V_2O_5$ 量が増えた分NMCの量が減るため容量は低下するが、充放電効率は向上している。充放電カーブは特徴的な形を示し、特に低電位側でいくつかの変極点を確認できる。2nd 充電においては低い電位領域でNMC単体では見られない容量変化が見られ、その分だけ充電容量が初回充電よりも増加している。これらの変化は酸化バナジウムの関与であることは容易に考えられるが、実際に何がどのような反応をしているかはわからない。

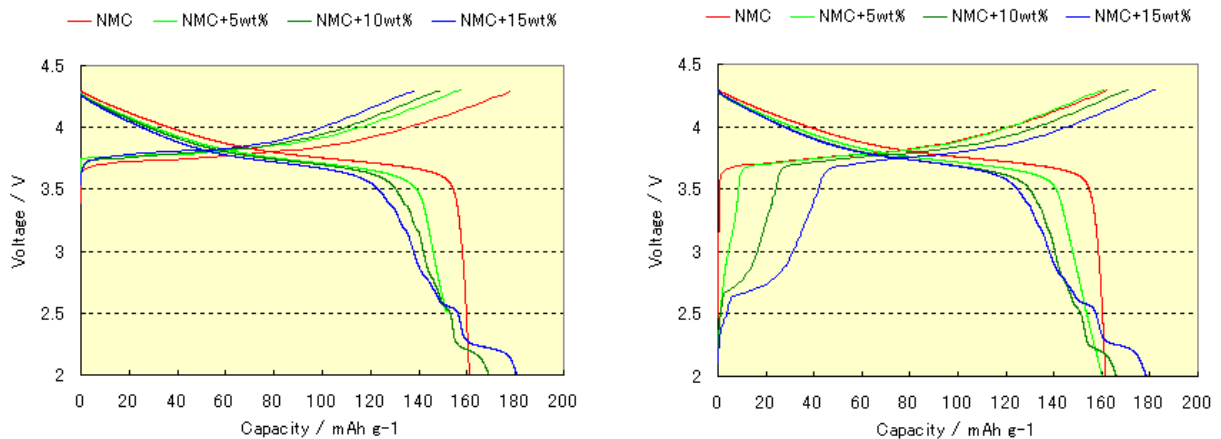


Fig.1 First and second charge-discharge curves of NMC, NMC+ $V_2O_5$  5wt% and NMC+ $V_2O_5$  10wt%

Table.1 1<sup>st</sup> efficiency at 2.5V cut off

	初回充電 mAh/g	初回放電 mAh/g	充放電効率 %
NMC	178.3	159.7	89.5
NMC+5wt%	158.1	151.4	95.8
NMC+10wt%	148.9	152.9	102.7
NMC+15wt%	138.3	156.0	112.8

【セルの構成】充放電in-situ XAFS測定をするにあたり、セルの構成部材によるX線の吸収を極力抑える電池セルを組む必要がある。しかし、特

別な専用セルを設計し用いるのではなく[2]、通常我々が組んでいる評価セルに近い構造で、負担をかけずXAFS測定に転用できるセル構造の方が、多くの電池を評価する場合でもセル作製にかかる労力を大幅に低減することができ実用性に優れる。そこで我々は、セルの構成部材で最もX線の吸収が大きい負極側で用いているCu箔集電体にビームが通れる程度の穴を開けるだけの、シンプルな吸収対策を施した。実験に用いたセルの構成は負極に金属リチウムを用いたものでFig.2に構成図を示す。

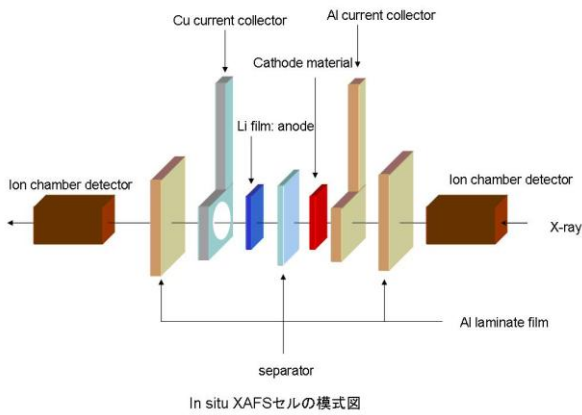


Fig.2 A schematic illustration of the construction of the in-situ cell for transmission XAFS measurements

【実験方法】XAFS測定はすべてBL09Cで行った。バナジウムの添加量は少ないが、ライトル検出器を使った蛍光法では、活物質がアルミラミネートで覆われており、かつ電解質成分であるPによる蛍光X線の吸収のためと推測しているが測定ができなかった。そのため測定はすべて透過法で行った。また、測定する元素が1状態に対しV, Mn, Co, Niと多いためQuick Scanによる測定を行った。バナジウムのEXAFSを解析するものについてはStep Scan測定を行った。

### 3. 結果および考察：

【初期状態】充放電前の正極活物質とリファレンスとして価数が異なる酸化バナジウム  $V_2O_5$  (5価)、 $VO_2$  (4価)、 $V_2O_3$  (3価)の XANES スペクトルを Fig.3 に示す。リファレンス試料との比較からNMC中の酸化バナジウムは4.5価付近で存在していることが分かったが、5467eV付近に見られるプリエッジピークの強度が標準試料に比べて強度が高いことが確認された。正極活物質中の酸化バナジウムと  $V_2O_5$  の EXAFS のフーリエ

変換を Fig.4 に示す。  $V_2O_5$  と比較するとスペクトル形状が異なっていることがわかる。つまり、正極活物質中の酸化バナジウムは5価に近い状態にあるが  $V_2O_5$  とは異なる構造を持つことがわかった。

一方、EXAFS のフーリエ変換は V-O の状態は大きく異なるが、V-V は比較的同じ位置に存在していることがわかった。このことから XANES のスペクトル形状の変化の起因は V-O の状態の違いを反映している可能性が考えられる。

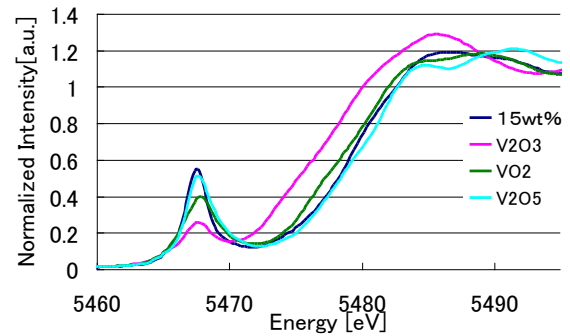


Fig.3 V K-XANES spectra of initial state and several reference samples for some vanadium valences

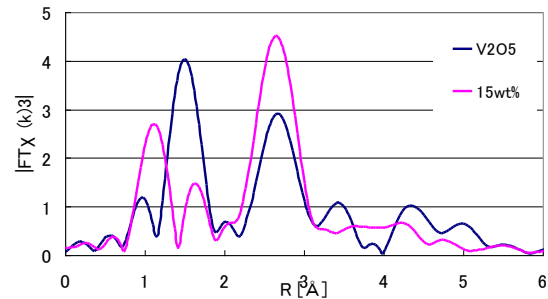
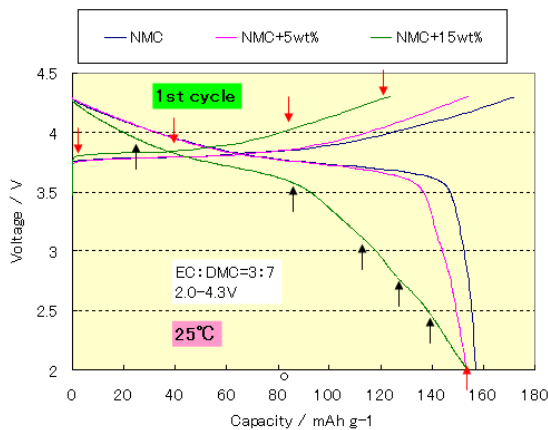


Fig.4 Fourier transforms of V K Edge EXAFS



b)

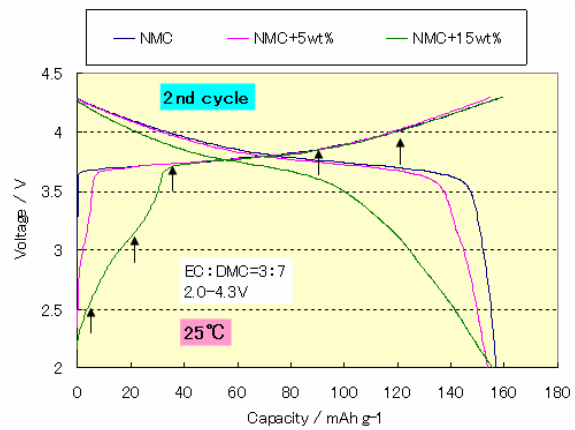


Fig.5 XAFS measured voltages during a) 1<sup>st</sup> charge-discharge process and b) 2<sup>nd</sup> charge process.

【in-situ XAFS】はじめのビームタイム 48 時間において測定条件の検討と混合量 15wt%の測定を行った。測定は時間の関係で初期状態からはじめ、2nd 充電の途中までの測定となった。実際に測定したセルの充放電カーブと測定電位を Fig.5 に示す。

V2O5 を添加した NMC と添加していない NMC を同じ電位で比較したときに、NMC から脱離した Li 量が同程度であることを Mn-XANES Co-XANES Ni-XANES がそれぞれ一致し、さらに EXAFS のフーリエ変換のピーク位置がおおよそ一致することから確認している。よって、充放電カーブで見られる違いは NMC 起因ではないといえる。例として初回充電過程の 4.0V で測定した Mn,Co,Ni の XANES と EXAFS のフーリエ変換を Fig.5 に示す。

充放電 in-situ XAFS により得られた混合量 15wt%の V-XANES スペクトルを Fig.6 に示す。初回充電過程においてスペクトルの変化は認められないが、初回放電過程からエネルギーのシフトが確認できる。また、2nd 充電過程においても同じ電位領域でエネルギーシフトが確認できる。これらエネルギーシフトはバナジウムの価数が増加していることを示しており、活物資中の酸化バナジウムが充放電に寄与していることを意味している。また、エネルギーのシフトと同時にプリエッジピークの強度が低下している。これは酸素とバナジウムの相互作用が関係していると考えられるが、詳細は考察で述べる。

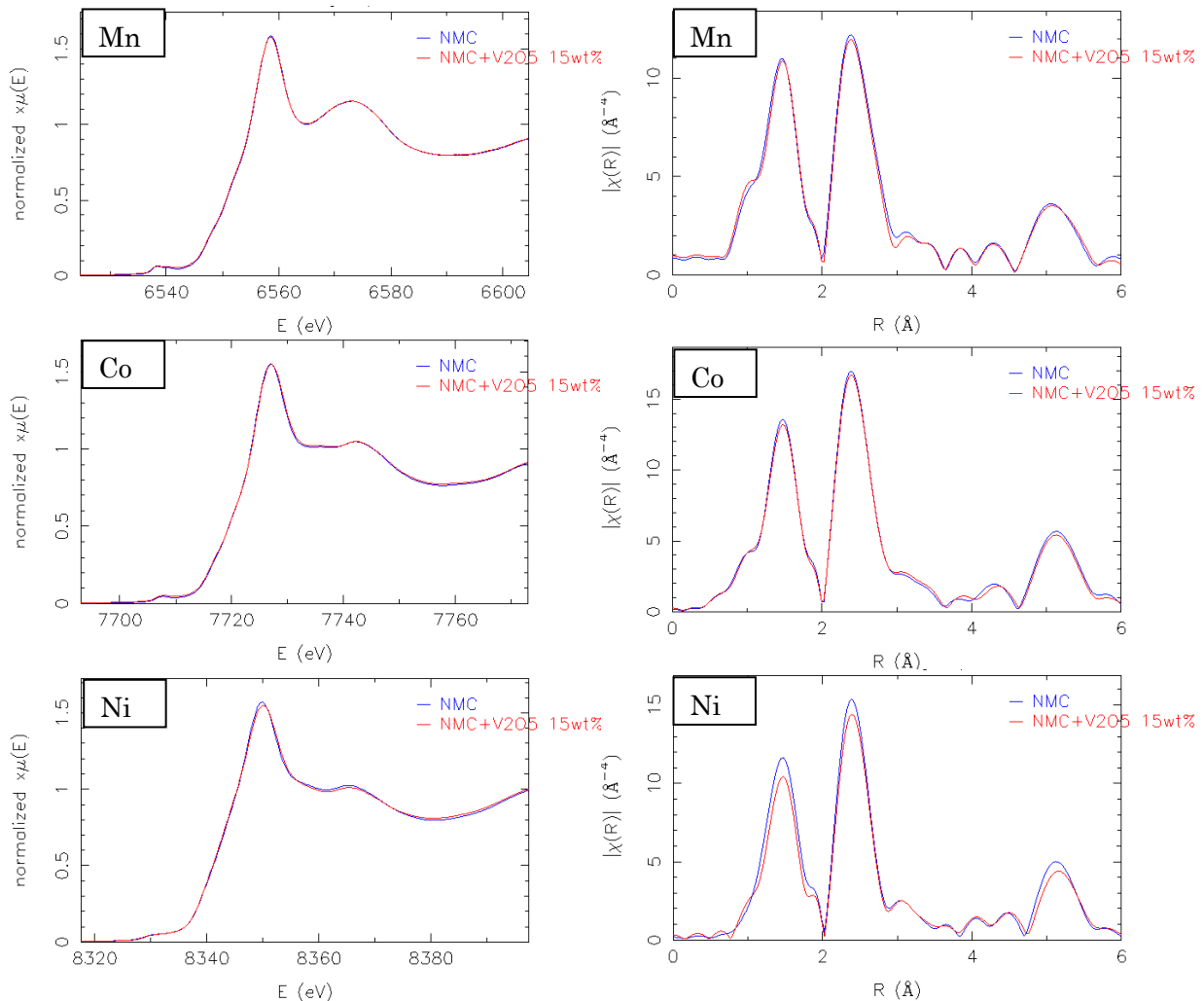


Fig.5 XANES spectra and Fourier transform magnitudes of transition metals at 4.0V of 1<sup>st</sup> charge process

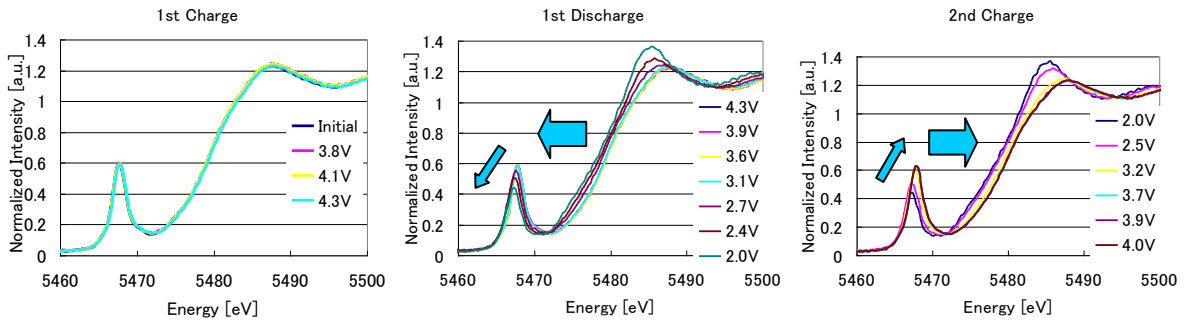


Fig.6 V-XANES spectra during charge-discharge process

標準物質を用いて XANES のエネルギーシフトから充放電過程における V, Mn, Co, Ni の価数を見積もった。各測定電位におけるそれぞれの価数の変化を Fig.7 に示す。グラフからわかるように、バナジウムの価数変化は NMC の充放電が終了した 3V 付近から始まっている。これは混合した酸化バナジウムも  $V_2O_5$  の特性である 3.5V 以下で発現する充放電特性を引き継いでいると考えられる。

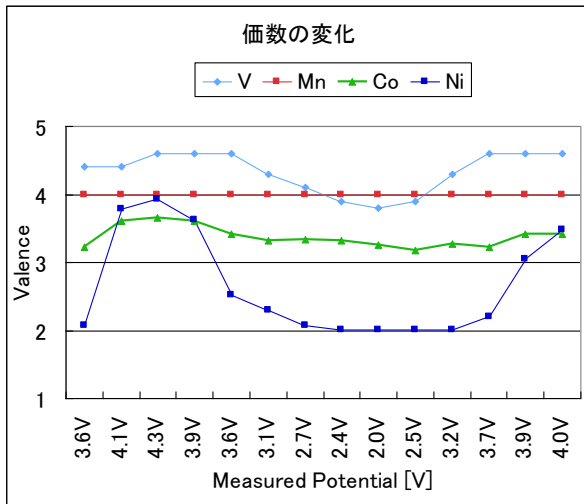


Fig.7 Valence variations during charge-discharge process

【考察】

バナジウム K-XANES で見られるプリエッジピークは V の 3d 軌道と O の 2p 軌道の混成から形成される軌道への遷移を示している。[3] Siprらによるとこのプリエッジピークは  $V_2O_5$  が持つバナジル基(V=O)に由来する電気双極子遷移によるものである。[4] これらの情報をもとに今回の実験結果を考察すると、in-situ XAFS からエネルギーシフトが起こると同時にプリエッジピークの強度が低下しているのは、酸化バナジウムに Li が取り込まれることで Li と O の相互作用が新たに発生し、その分バナジル基の相互作用が弱くなったためと考えられる。

今回の実験を通し、充放電過程においてバナ

ジル基の状態変化が充放電特性に関係していることがわかった。

4. まとめ：

本研究の目的は充放電過程において正極内部で起きている現象を理解し、 $V_2O_5$  添加による初回充放電効率が向上するメカニズムを解明することである。充放電 in-situ XAFS を行うことで正極活物質中の遷移金属の価数を見積もることができ、Li の脱離挿入過程を元素ごとに理解することができた。これにより低電位領域で酸化バナジウムが NMC に戻れなくなった Li を收容することで初回充放電効率が改善されたという直接的な証拠を得ることができたとともに、バナジル基の状態変化が Li 收容に関係していることがわかった。

以上のことからトライアルユースの目標は達成できたといえる。また、合成の条件によって特性が変わることを認識することができ、焼成条件による構造や状態の変化を評価するという新たな解析課題も見つかった。

今回の実験を通して、 $V_2O_5$  ライクな構造が残っていれば充放電に寄与できることがわかり、最適な粉碎条件の指針を電池開発部門へ説明、提案することができた。これは事業上において非常に有意義であり、開発の促進やコスト削減に貢献できたと言える。

今回のトライアルユースを通じて電池材料を評価するにあたり XAFS は非常に有効な手法であることを理解することができた。

参考文献

[1] J. Gyao et al, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 84-89  
 [2] Izumi. Nakai *Spectrochimica Acta Part B* 54 (1999) 143-149  
 [3] J. Wong, et al, *Phys. Rev. B*, 30, 5596 (1984)  
 [4] O. Sipr, et al, *Phys. Rev. B*, 60, 14115 (1999)