



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： 2011I005
研究責任者： 宮本 剛志、住友化学株式会社
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-11A
利用期間： 2011年8月～2012年7月

リチウムイオン二次電池正極材の酸素状態解析 O K-edge XAFS study of Cathode Material for Li-ion Secondary Batteries

宮本 剛志、濱松 浩、塩屋 俊直、今成 裕一郎
Takeshi Miyamoto, Hiroshi Hamamatsu, Toshinao Shioya, Yuichiro Imanari

住友化学株式会社
Sumitomo Chemical Co., Ltd.

アブストラクト：

$\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ 正極材の高電圧充電による容量増加の機構を解明するために、軟X線 XAFS による解析を行った。酸素の K 吸収端と遷移金属の L 吸収端のスペクトルから、初回充電時の初期では Ni と O によって電荷が補償され、4.5 V 付近の電圧平坦部の前で Ni の酸化が完了していることが分かった。電圧平坦部では Ni と Mn がわずかに還元され、Mn-L_{II,III} 吸収端に対する O-K 吸収端のエッジジャンプの減少から酸素の脱離が示唆された。これらの結果は高容量化の機構を解明するための知見になると考えられる。

Abstract:

Anomalous increase in the capacity of $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ by charging at higher voltage was studied using soft X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy (XAFS). O K-edge and metal L-edge XAFS spectra revealed that the charge compensation was achieved in Ni and O sites and the oxidation of Ni completed before the plateau (~4.5 V) of the first charging cycle. During the plateau Ni and Mn were slightly reduced and oxygen loss was suggested from the decrease of O K-edge jump normalized to Mn L_{II,III}-edge. These findings give us insight to the understanding of the capacity gain.

キーワード： 軟X線 XAFS、リチウムイオン二次電池

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高サイクル寿命などの優れた特性をもつため、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器で広く用いられている。近年、車載用途でのリチウムイオン二次電池の本格的な使用検討が進んでいる。しかし、現行のリチウムイオン二次電池では正極材の容量が低いため電気自動車走行における航続距離が十分ではなく、より高容量な正極材の開発が求められている。

Li過剰Mn複合酸化物 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ は、初回充電時に高電圧で充電すると放電容量が増加する。Li過剰とMn含有という類似した特徴をもつ固溶体系正極材 $\text{LiMO}_2\cdot\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (M=Ni, Co, Mn) については、LuやDahnらによって初回充電時にLiだけでなく酸素も結晶から抜

けると報告[1]されているが、その高容量化の機構はいまだ明らかにされていない。

そこで本研究では、初回充電時に4.5 V付近の電圧平坦部を経ることで放電容量が増加する機構を解明するために、充電による正極材中の酸素の状態変化に関する知見を得ることを目的に、軟X線XAFS測定を行った。充放電を経た正極材は活性が高く、大気中の水分などとの反応で試料の表面が変質する恐れがあり、不活性な雰囲気のまま試料を搬送するシステムが不可欠である[2]。そこで、測定条件の確立に向けて以下の項目について検討を行った。

- 1) Mn酸化物試料による測定条件の検討
- 2) 不活性試料輸送システムの製作
- 3) 正極材への適用

2. 実験：

1) 軟X線XAFS測定条件の検討

各種Mn酸化物の粉末試料を用いて、全電子収量法と部分蛍光収量法によるO-K吸収端とMn-L_{II,III}吸収端スペクトルの測定条件と、エッジジャンプの比率からそれらの組成比が解析できないか検討した。粉末試料は、導電性テープに貼りつけて測定した。

2) 不活性試料輸送システムの製作

充放電した正極材は、大気中で水分などと反応しやすいため、測定試料を不活性な雰囲気のまま測定装置に導入する必要がある。文献[2]を参考にグローブボックスで電池から分解、回収した正極シートをビームラインまでAr雰囲気中に密閉した状態で輸送できるシステムを製作し、その性能評価を行った。

3) 正極材への適用

Li_{1.23}(Ni_{1/4}Mn_{3/4})_{0.77}O₂を正極材とした電池を、所定の条件で充電、放電した後、グローブボックス内で解体した。電解液溶媒にてリンスした正極シートを、不活性試料輸送システムを用いてビームラインへ搬送し測定した。

軟X線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-11A [3]にて行った。800 line/mmの回折格子とM2球面鏡を用いて分光し、S1とS2スリットは50, 25 μmとした。測定は、全電子収量法と部分蛍光収量法で行った。Auメッシュカレントとサンプルカレントは、

I-Vアンプで増幅して計測した。部分蛍光収量法では、試料からの蛍光X線をSDD検出器で検出し、マルチチャンネルアナライザーで着目する元素からの蛍光X線を選別してスペクトルを得た。光のエネルギーは、MnO₂粉末のMn-L_{III}吸収端のピークトップを641.1 eVとした。測定データの解析にはAthena [4]を用いた。

3. 結果および考察：

1) 軟X線XAFS測定条件の検討

図1に電子収量法と部分蛍光収量法で測定した各種Mn酸化物のO-K吸収端スペクトルとMn-L_{II,III}吸収端スペクトルを示す。電子収量スペクトルの大まかな形状は文献[5]を再現した。Mnの価数が大きくなるほど、Oの530 eV付近のピークは低エネルギー側に、Mnの640 eV付近のピークは高エネルギー側にシフトする傾向が見られ、MnとOの電子状態の違いを反映したものと考えられる。

電子収量スペクトルに対して、部分蛍光収量スペクトルの立ち上がりのエネルギーは、MnO₂やMn₃O₄、Mn₂O₃ではよく一致したが、MnOでは一致しなかった。これは、電子収量の方が、分析深さが浅く表面敏感であり、MnOの表面がバルクに比べてより酸化されているためと考えられる。

XAFSスペクトルのエッジジャンプは各元素の量に比例することから、その比率から組成比

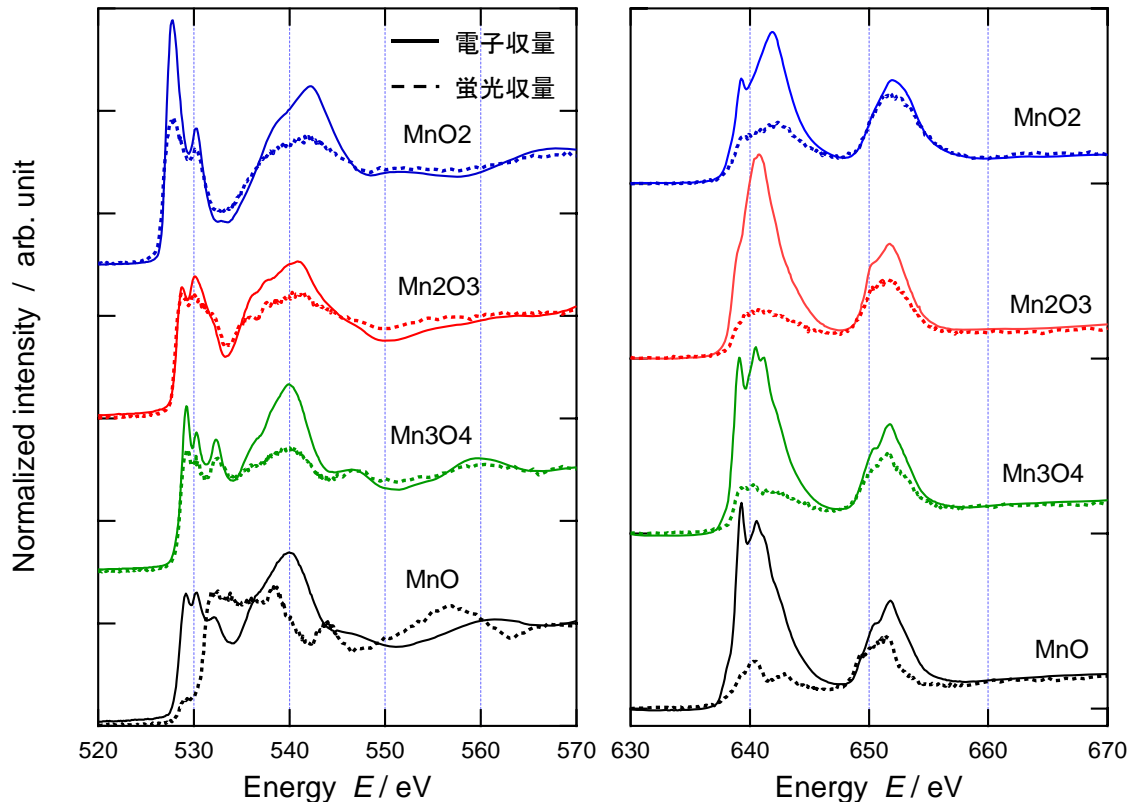


図1 Mn酸化物のO-KとMn-L_{II,III}XAFSスペクトル。電子収量(実線)、部分蛍光収量(点線)。

率を求めることができると考えられる。Mn 酸化物の O-K 吸収端と Mn-L_{II,III} 吸収端のエッジジャンプの比を、組成比 O/Mn に対してプロットした (図 2)。部分蛍光収量から求めた場合、両者に高い正の相関がみられ、エッジジャンプの比から O/Mn 組成比が推定できることが分かった。一方で電子収量から求めた場合は、部分蛍光収量とは異なる傾向を示しており、試料の表面組成の違いを反映している可能性がある。

2) 不活性試料輸送システムの製作

充放電した正極材は、大気中の水分や二酸化炭素などと反応する可能性が考えられる。そのために、充放電した正極材の酸素の化学状態や組成を、軟 X 線の XAFS を用いて解析するためには、試料を不活性雰囲気中でサンプリングし、ビームラインまで搬送するシステムが必要となり、以下の仕様の搬送システムを製作した：

- ・グローブボックスへ導入可能なサイズ
- ・ビームラインまで不活性雰囲気中で密閉した状態で輸送可能
- ・全電子収量法と蛍光法の両手法に対応

図 3 に活性炭シートの O-K 吸収端スペクトル (部分蛍光法) を示す。大気中でサンプリングした活性炭シートからは、 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ 粉末と同程度の信号強度が検出され、測定上妨害となることが分かった。活性炭シートを 50°C で真空加熱処理し、今回製作したトランスファーベッセルを用いて不活性雰囲気中でサンプリングした場合、部分蛍光収量法で O のエッジは不検出レベルまで減少した。本手法により大気中の水分など酸素を含む成分のコンタミを大幅に抑制できることが確認された。

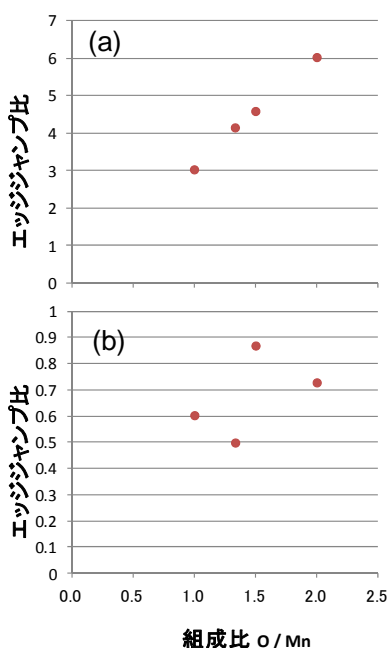


図 2 O/Mn エッジジャンプ比の組成依存性。(a)部分蛍光収量、(b)電子収量。

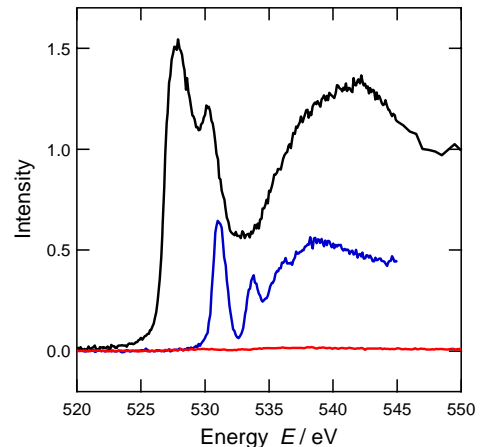


図 3 サンプリング条件による活性炭シートの O-K 端 XAFS スペクトルの変化 (青: 未処理大気下、赤: 真空加熱処理)。黒線は $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ のデータ。

3) 正極材への適用

$\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ の充電曲線を図 4 に示す。高電圧で充電を行うと、80 mAh/g を超えた 4.5 V 付近で電圧が平坦な領域が現れ、充電容量が大幅に増加した。図中に示す各充電容量において充電を停止し、不活性試料搬送システムを用いて正極シートの軟 X 線 XAFS 測定を行った。

図 5 に Ni-L 吸収端 XAFS スペクトルを示す。充電前との比較から、Ni のピークは充電によって高エネルギー側にシフトするが、電圧平坦部ではシフトはほとんど見られなかった。また Mn-L 吸収端 XAFS スペクトルにはシフトは見られなかった。従って充電初期に Ni が酸化され、電圧平坦部までに完了していることを示している。

O-K 吸収端 XAFS スペクトルを図 6 に示す。充電によって 527 eV 付近の $1s \rightarrow 2p$ 吸収ピークは、低エネルギー側に広幅化した。このことは充電による酸素の電子状態の変化を示しており、Ni だけでなく O の電子も電荷補償に関与していると考えられる。

電圧平坦部における Ni と Mn のスペクトルの変化を詳細にみると、ピークの低エネルギー側に肩が強くなる傾向が見られた。放電した試料

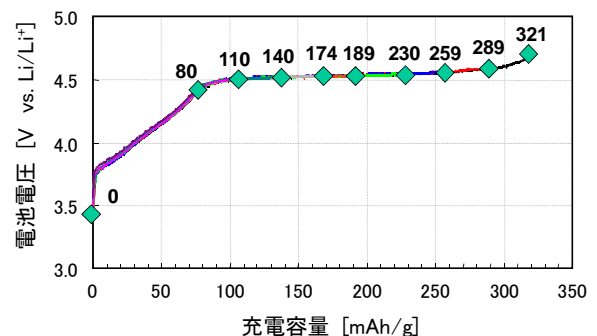


図 4 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ の充電曲線

でも、未充電品に比べて Ni と Mn のスペクトルは若干低エネルギー側にシフトを示した。

電圧平坦部での正極材中の酸素組成の変化を調べるため、Mn と O の部分蛍光収量 XAFS スペクトルのエッジジャンプの比から O/Mn 組成比を推定した。充電前に比べて、4.3 V 充電した試料では酸素組成に変化は見られなかったが、高電圧充電 (4.8V) した試料では $15\pm 3\%$ 減少した。後者を放電した試料でも酸素は同程度減少したままであり、この減少は不可逆な変化と考えられる。以上の結果から、電圧平坦部では不可逆的に結晶から酸素が抜け、Ni と Mn がわずかに還元される状態が形成されることが、放電容量増加の要因と考えられる。

4. まとめ:

Li 過剰 Mn 複合酸化物 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ 正極材の高電圧充電による容量増加の機構を、軟 X 線 XAFS を用いて解析した。酸素の K 吸収端と遷移金属の L 吸収端のスペクトルから、電圧平坦部の前で Ni の酸化は完了し、Ni と O によって電荷補償されていることが分かった。電圧平坦部では Ni と Mn がわずかに還元され、Mn-L_{II,III} 吸収端に対する O-K 吸収端のエッジジャンプの減少から結晶から酸素が不可逆的に抜けていることが示唆された。これらの結果は高容量化の機構を解明するための有効な知見と考えられる。

軟 X 線 XAFS では、測定上電池を分解しなければならず、分解時のサンプルの変化に対する懸念や試料準備の手間が課題である。例えば硬 X 線 XAFS や粉末回折法などでその場測定した電池を分解し、軟 X 線 XAFS も測定できる様な利用体制も含めた環境が整備され、それらの手法を相補的、総合的に活用することで、より信頼性が高い解析が可能になるのではないかと期待される。

参考文献

- [1] Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A815.
- [2] M. Nakayama, Y. Uchimoto, M. Wakihara et al., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 11197.
- [3] K. Amemiya, Y. Kitajima, T. Ohta and K. Ito, *J. Synchrotron Rad.*, **3** (1996) 282.
- [4] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12** (2005) 537.
- [5] B. Gilbert, B. H. Frazer, A. Belz et al., *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 2939.

成果発表状況: なし

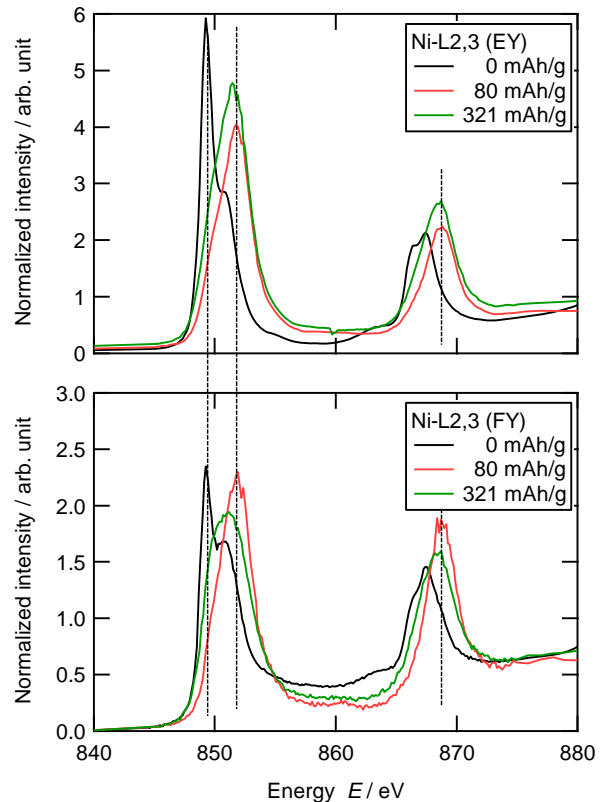


図 5 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ の Ni L 端 XAFS

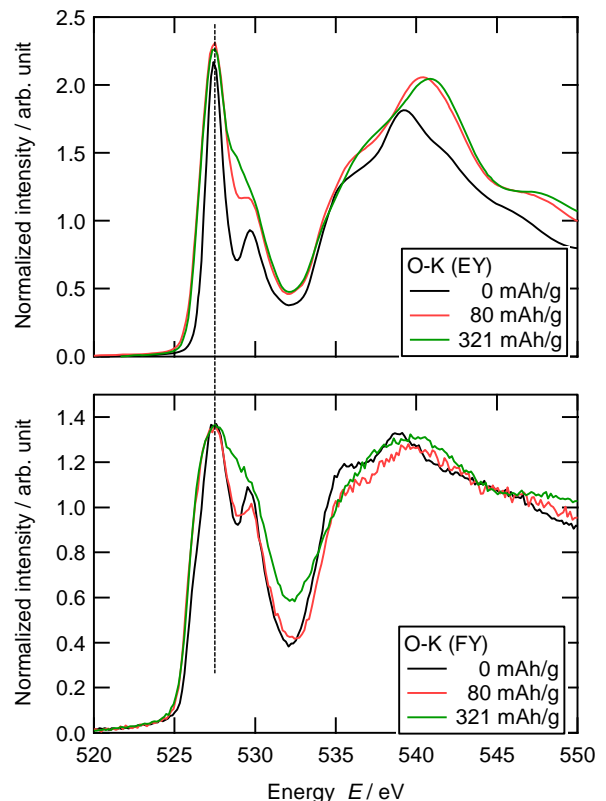


図 6 $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.77}\text{O}_2$ の O K 端 XAFS