



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： 2012I002

研究責任者： 佐野篤史、TDK 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-7C BL-9C BL-12C

利用期間： 2012年4月～2013年3月

昇温 XAFS による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ に混合した VOPO_4 の反応解析 Thermal reaction analysis for mixture of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and VOPO_4 by in-situ XAFS method

野島昭信、福田啓一、山岡和希子、北村洋貴
Akinobu Nojima, Keiichi Fukuda, Wakiko Yamaoka, Hiroki Kitamura

TDK 株式会社
TDK Corporation

アブストラクト：

リチウムイオン電池正極材料である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の電池特性を改善する検討をしている。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は VOPO_4 と混合し熱処理すると $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の結晶性が大きく変化する。この熱反応機構を解明するために昇温 in-situ XAFS による化学状態の変化と局所構造の変化の解析を行った。Li 脱離により不安定な状態にある $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ に熱が加わることで主に Co が還元されると同時に Li サイトへ移動し、スピネル構造に相変化する事がわかった。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ is one of the most promising materials for Li ion battery and we studied improvement of its battery property. We found the sintering process for the mixture of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and VOPO_4 get $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ change its crystallinity. We investigated chemical state and local structure of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ by using of in situ XAFS method to understand the thermal reaction process. It was revealed that its crystal structure is transformed into spinel phase, which is thermally induced by Co moving to Li deficient site.

キーワード： in-situ XAFS リチウムイオン電池

1. はじめに：

リチウムイオン二次電池は携帯機器の進歩、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。これらの特性を満足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。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (以下 NMC と記す)は高容量正極材料のひとつである。NMC の理論容量は約 280mAh/g であるが、長期サイクルでの利用を考えると 6 割程度の容量しか使うことができない。これは無理に Li を引き抜こうとすると構造が不安定な状態になり相変化しやすくなるためである。この課題を克服するため、異種材料との混合正極を検討してきた。そのなかで NMC と VOPO_4 を混合し熱処理を行うと NMC の結晶

性が変化する現象を確認した。

この現象は NMC 単体で同じ熱処理を行っても現れず、 VOPO_4 と混合することによってはじめて発現する。本研究は、この NMC の相変化を抑制するために、この現象に関する知見を得ることを目的とし、昇温 in-situ XAFS による熱反応過程の解明と相変化後の NMC の構造解析を試みた。

2. 実験：

昇温 in-situ XAFS 測定は透過法で行うため、測定に用いる試料は粉末試料を BN で希釈しペレット状にする必要がある。実際の熱処理環境とは異なるため、BN 希釈による影響を把握する必要がある。そこで、以下の手順で実験を進めた。

[1]BN希釈の影響確認

NMCとVOPO₄を混合した粉末とBNで希釈しペレット状にした試料を同時に焼成炉で熱処理し、仕上がり状態を比較する。

[2]NMCの相変化解析

室温から800°CまでのNMCの状態変化を測定する。

XAFS測定はBL-7C、BL-9C及びBL-12CにてQuick Scanによる測定を行った。高温in-situセルはPF所有のものをお借りした。

3. 結果および考察:

[1]BN希釈による影響の確認

NMCとVOPO₄の混合粉末と、この混合粉末から採取しBNで希釈したペレット状の試料を同時に400°Cで熱処理しXAFS測定試料とした。測定結果の一例としてCo K EdgeのXANESの結果とEXAFS振動のフーリエ変換をFig.1に示す。どちらもほぼ一致したスペクトルを得ることができ、若干のずれは反応の進度の差であり、ペレット状の試料の方が、反応が進んでいることがわかった。この結果から本研究で評価する試料はBNで希釈しペレット状にしても混合粉末と同じ反応を再現することができる。したがって、in-situ XAFS測定で見られる反応は炉の中で起きている反応の再現であると解釈できる。

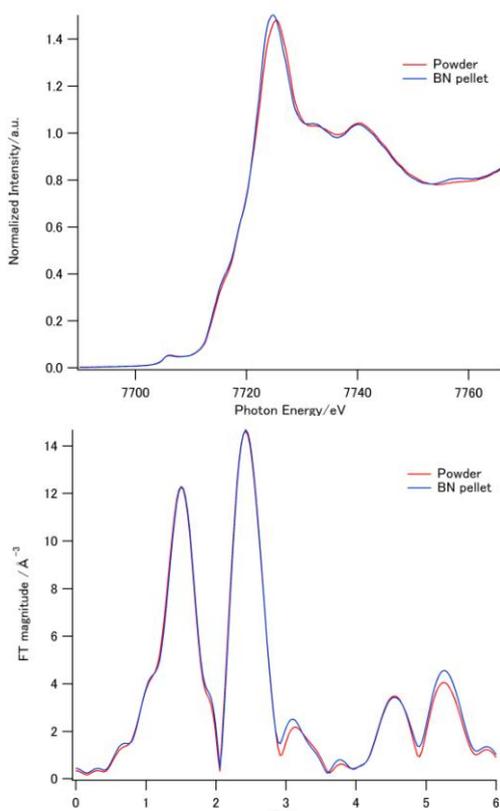


Fig.1(上)Co K Edge XANES (下)EXAFS振動のフーリエ変換

[2]NMCの相変化解析

昇温 in-situ セルを用いて室温から800°CまでのNMCの状態変化を測定した。Fig.2にMn Co NiのXANESを示す。Mn Coは400°Cから、Niは600°Cから変化している。特にCoは大きく還元方向にシフトしているのがわかった。

社内で行ったX線回折測定からNMCは熱処理によりVOPO₄と反応し、NMCからLiが脱離することがわかっている。その結果からLiを失うNMCの遷移金属の価数は電荷補償で酸化される傾向にあると推測していたが、逆の反応が起きていた。

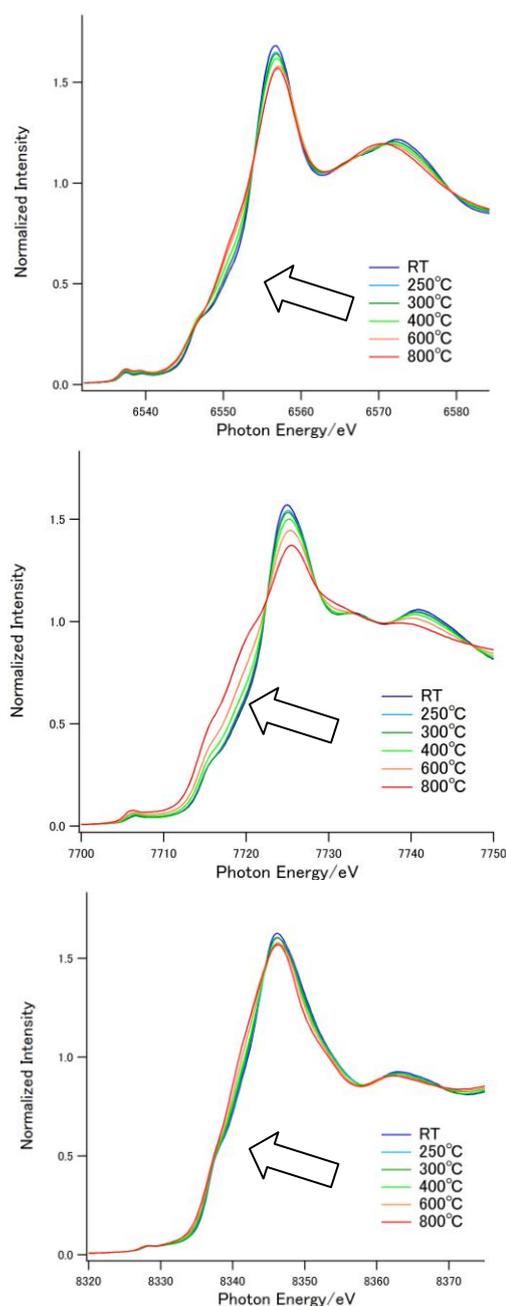


Fig.2 昇温過程における遷移金属の状態変化 (上)Mn K Edge (中)Co K Edge (下)Ni K Edge

Fig.3 に熱処理前後と Co_3O_4 標準試料の Co K Edge XANES を示す。熱処理後と Co_3O_4 は完全に一致はしていないが、非常に似たスペクトルであることがわかる。そこで昇温測定で得られた Co の XANES について Co_3O_4 と NMC の標準スペクトルを用いて LCF 解析 (Linear Combination Fit)を行った。フィッティングから得られた各温度に対する NMC の濃度と XRD の多相解析から得られたデータを重ねたものを Fig.4 に示す。昇温 XRD は 300°C 付近で変化しているのに対し、XAFS では 350°C から変化がはじまっている。PF スタッフによって XAFS 測定に用いた in situ セルの試料位置における温度を調べていただいたところ、設定温度よりも 1 割程度低いことが判明した。これが原因で反応開始温度が XRD と異なると考えられる。

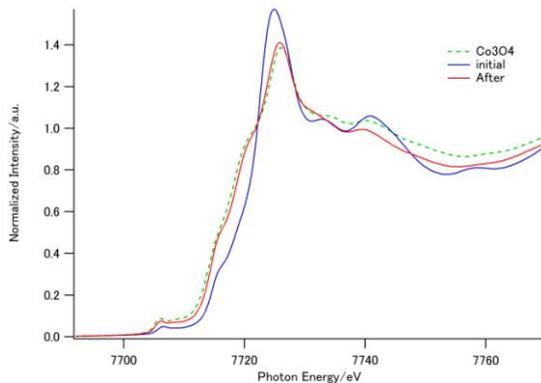


Fig.3 熱処理前後の NMC と Co_3O_4 の Co K Edge

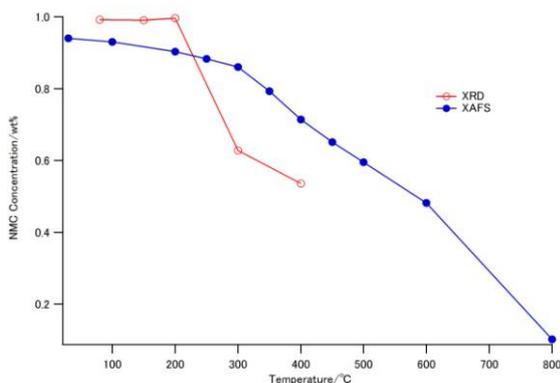


Fig.4 NMC と Co_3O_4 の割合

[3]局所構造変化解析

昇温 in-situ 測定で得られた EXAFS 振動のフーリエ変換を Fig.5 に示す。温度が上昇するにつれピーク強度が低下している。これは熱による Debye-Waller 因子の増大が影響していると思われる。点線で示す in-situ 測定前後の結果を比較すると in-situ 測定後は 3Å 付近にピークが現れ、その強度は Co が最も高く Mn, Ni は同程度である。このピークは Co_3O_4 の 4 配位 Co と 6 配位 Co 間の距離と一致する。

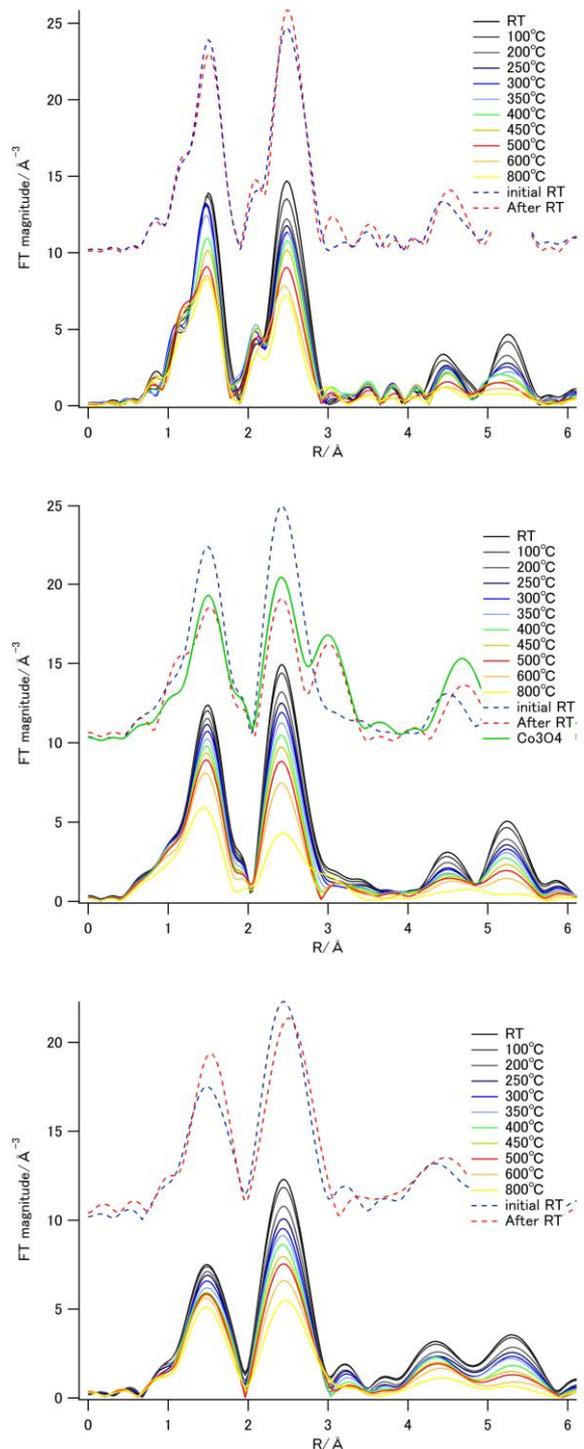


Fig.5 EXAFS 振動のフーリエ変換 (上)Mn(中)Co(下)Ni

熱により相変化する過程の詳細を調べるため Mn, Co, Ni の EXAFS 解析を行った。カーブフィッティングは Artemis を使用した。構造モデルは空間群 $R-3m$, $a=b=2.85980\text{Å}$, $c=14.2250\text{Å}$ とした。フィッティング範囲は $R=1-3\text{Å}$ 、パラメータは配位数 \times 減衰因子 $N \cdot \text{amp}$ 、原子位置のずれ delr 、Debye-Waller 因子 ss は第一近接と第二近接で別に設定し、 E_0 のずれ量である enot は共通と

した。フィッティングから得られた温度に対する各パラメータを Fig.6 に示す。R 因子は Co のみ 600°C 付近から急激に上昇し構造モデルから外れていくのがわかる。原子間距離については、遷移金属間距離は温度とともに増加傾向にあるが、Mn-M のみ 600°C から急激に変化する。また Mn-O のみ温度に対する変化があまり見られていない。Debye-Waller 因子の変化については遷移金属元素間距離、酸素と遷移金属元素間距離ともにどの元素も同じような変化を示すが、600°C からの変化は Co が最も大きい。これらの結果から Mn が最も安定した状態で存在し、Co が最も不安定な状態で存在していることがわかった。Ni は 2 価で存在しているため還元は起こりにくい。そのため Ni は熱による影響を受けにくかったと考えられる。

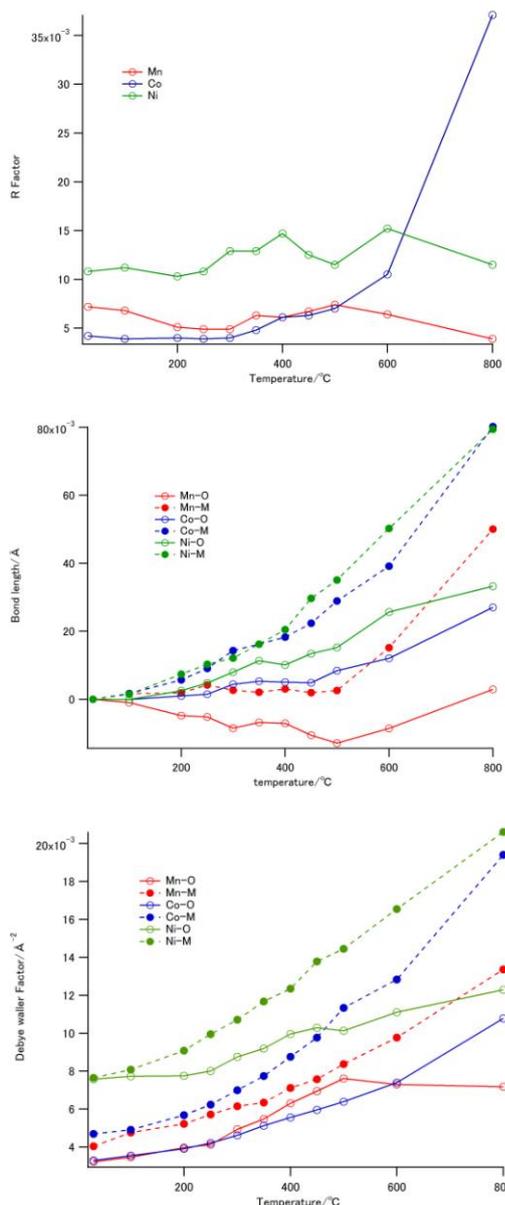


Fig.6 フィッティングパラメータと温度の関係 (上)R factor(中)原子間距離(下)Debye-Waller 因子

4. まとめ：

昇温 XAFS により正極材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の熱劣化解析を行い、以下の点が明らかになった。

- (1) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と VOPO_4 を混合し熱処理をすると Li が脱離し $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は不安定な構造になる。この不安定な状態のところ熱が加わると遷移金属サイトの Co が Li サイトに移動し相変化することで構造が安定する。これが $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の劣化過程である。
- (2) 熱による相変化とは層状岩塩構造からスピネル構造への相変化であり、相変化後の構造は Co が Li サイトに移動し Co_3O_4 に近い構造になっていると考えられる。
- (3) 研究当初は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の劣化に VOPO_4 が直接的な関与をしていると考えていたが、 VOPO_4 は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ から Li を脱入りするだけで $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を直接劣化させるものではなかった。
- (4) このトライアルユースを通し、in-situ XAFS 測定の有効性を確認することができた。弊社が取り扱う材料は焼成過程で材料の特徴を付けるものが多く、他材料への展開を今後検討したい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり高エネルギー加速器研究機構の脇坂研究員、西野研究員には解析や実験手順についての的確な助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

参考文献

成果発表状況：
なし