

(様式第 5 号)

EXAFS を用いた異種金属ドーピングした逆スピネル系正極の充放電 メカニズムの解明

Investigation of charge-discharge mechanism for dissimilar metal doped inverse
spinel cathode using ex situ EXAFS

喜多條 鮎子¹、小林 栄次²、辻 竜一³

Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Ryuichi Tsuji

1 九州大学炭素資源国際教育研究センター、2 九州大学先端物質化学研究所、
3 九州大学統合新領域

1 Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University, 2 Institute
for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 3 Graduate
School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}VO₄の充電過程における Co、Ni、Mn の XANES 測定を行った結果、Ni の価数変化は見られず、Co 及び、Mn の価数変化が充放電反応に大きく関与していることが明らかとなった。特に、3.9 V 以下の充電過程では、Mn のレドックス反応のみであり、3.9 V 以上の充電反応では、Co、Mn のレドックス反応により進行していることが明らかとなった。

(English)

We analyzed the oxidation state of Co, Ni and V after charge process for LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}VO₄ using Co, Ni or V K-edge XANES spectra. In the charge process, the oxidation state of Mn and Co changed to +3 from +2, while that of Ni was hardly changed by Li extraction. In particular, the charge process until 3.9 V has advanced by Mn²⁺/Mn³⁺ redox reaction, and that after 3.9 V has advanced by Mn²⁺/Mn³⁺ and Co²⁺/Co³⁺ redox reaction.

2. 背景と目的

リチウムイオン二次電池は、携帯電話用小型電池から、電気自動車や電力貯蔵用途の大型電源など利用分野が拡大している。それに伴い、高電圧・高容量といった高いエネルギー密度を持つ高性能な正極材料の開発が活発に行われている。その中で、逆スピネル型 LiNiVO₄ 及び、LiCoVO₄ は、Li が遷移金属と八面体 16d サイトに共存する逆スピネル構造のためその利用率は 50 mAh/g と低いものの、その放電作動電圧は 4.7 V、4.3 V と高い¹⁾。一方、逆スピネル型 LiMnVO₄ は高圧下での合成が必要であるものの、その放電容量は逆スピネル正極ながら 88 mAh/g と大きく、中心金属の違いにより大きく異なる正極特性が興味深い点である²⁾。この点に着目し異種金属ドーピングによる逆スピネル系酸化物正極の特性改善の糸口を探るため、LiNi_xCo_{1-x}VO₄、LiMn_yCo_{1-y}VO₄ 及び、LiMn_zNi_{1-x}VO₄ の合成及び、その電気化学特性改善について検討を行ってきた³⁾。その結果、LiMn_{0.3}Co_{0.7}VO₄ において、サイクル特性は不十分ながら、逆スピネル系正極で最大の約 100 mAh/g の初回放電容量を達成した。また、LiMn_{0.4}Ni_{0.6}VO₄ では放電容量は約 70 mAh/g と小さいものの、20 サイクル後も約 65 mAh/g の放電容量を維持することを明らかにした。そこで本研究では、LiMn_{0.3}Co_{0.7}VO₄ と LiMn_{0.4}Ni_{0.6}VO₄ のそれぞれの特徴を併せ持つ逆スピネル系正極の調製を目指して、LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}VO₄ の合成及び、16d サイト中に共存する Li と遷移金属のモル比を調整し、Li リッチ組成、もしくは遷移金属欠損組成による 16d サイトへの Li 挿入脱離を助ける効果を期待し、Li_{1+x}(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})_{1-y}VO₄ (0 ≤ x ≤ 0.2、

$0 \leq y \leq 0.2$) の合成を行い、ex-situ XANES 測定を用いた金属ドーブによる各金属の局所構造に与える影響について検討を行った

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Ex-situ XANES の測定は、下記のように透過法を用いて行う。充放電後の電極ペレットは、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{1-y}\text{VO}_4$ ($x=1.0, y=1.0$)、アセチレンブラック (AB) 及び、PTFE を重量比 70:25:5 で混合したものを $\phi 10$ mm のディスクに成形したものを用いた。 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{1-y}\text{VO}_4$ の電気化学特性は、電解液に非水系電解液 (1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC} = 1:1$ in volume)、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルで評価した。充放電後の電極ペレットは、Ar 雰囲気下で解体し、DMC で洗浄したものを用いた。また、遷移金属の価数変化を防ぐため、すべてアルゴン雰囲気下でアルミラミネートを用いて密閉した。粉末試料については、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{1-y}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.2$) と窒化ホウ素を混合し、この混合物を加圧成形したものを測定に用いた。測定方法については、下図に示すように、透過法を用いた。

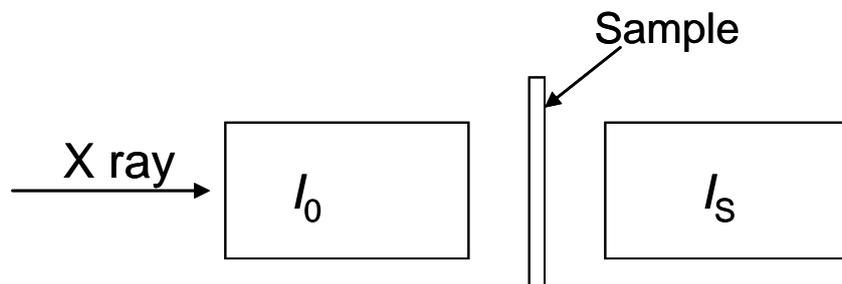


図 1 ex-situ XANES 測定レイアウト

4. 実験結果と考察

図 2 に $\text{Li Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ の充放電曲線を示す。この結果、初回充電容量は 124.7 mAh/g、初回放電容量は 99.7 mAh/g と LiNiVO_4 や LiCoVO_4 と比べて大きな充放電容量を示すことが明らかとなった。この原因について検討するため、各充電電圧 (初期電極ペレット、3.9 V 充電、4.6 V 充電、4.8 V 充電) にて充電反応を終了させた $\text{Li Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ 電極ペレット中の Ni、Co、Mn K-edge XANES 測定を行った。Co XANES 測定結果を図 3 に示す。Co の XANES スペクトルは、4.6 V まで充電電圧をあげてもほとんど変化していないことがわかる。しかしながら、充電電圧を 4.8 V に上昇させると Co の吸収端位置が高エネルギー側へシフトすることが明らかとなった。次に、Mn のスペクトル (図 4) を見てみると、充電電圧が 3.9・4.6 V と上昇するにつれて、Mn の吸収端位置が高エネルギー側へシフトしていた。また、充電電圧を 4.8 V まで上げた場合、Mn の吸収端の位置は変化しなかった。最後に、Ni の吸収端位置 (図 5) は、充電電圧を 4.8 V まで上昇させてもほとんど変化していないことから、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ における充放電反応には、Ni は全く参加せず、Co と Mn のレドックス反応により進行していることが明らかとなった。さらに、4.6 V 以下の充電反応は、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ のレドックス反応であり、4.6 V 以上の充電反応が $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ のレドックス反応と充電電圧によって充電反応に参加している金属のレドックス反応が異なることが明らかとなった。

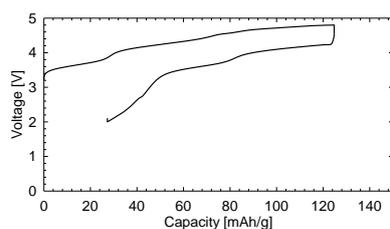


図 2 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ の充放電曲線

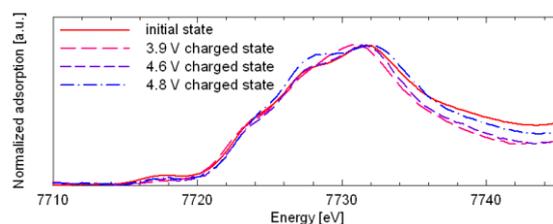


図 3 各充電反応後の Co XANES スペクトル

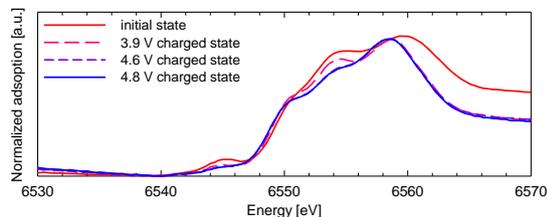


図4 各充電反応後の Mn XANES スペクトル

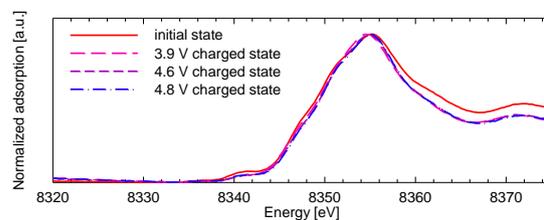


図5 各充電反応後の Ni XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の測定において、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ の充放電反応は $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ と $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ のレドックス反応によりが進行していることが明らかとなった。しかしながら、このサンプル中には、Co、Ni、Mn が等量含まれているにもかかわらず、Mn のレドックス反応が大きく進行し、Co や Ni のレドックス反応はあまり進行していないことが明らかとなった。そのため、他の逆スピネルなどと比較して Ni・Co・Mn の電子状態などに変化があるかなど、粉末状態の各金属周辺の電子状態など明らかにすべき点が明確となった。そのため、リートベルト解析や密度半関数を利用した理論計算などと合わせた詳細な構造解析が必要不可欠であると考えている。

6. 参考文献

- 1) G. T. K. Fey, W. Li and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(9), 2279 (1994).
- 2) A. Subramania, N. Angayarkanni, S.N. Karthick and T. Vasudevan, *Mater.Lett.*, **60**, 3023 (2006).
- 3) A. Kitajou, J. Yoshida, S. Nakanishi, S. Okada and J. Yamaki, *The 16th International Meeting on Lithium Batteries*, P2-31, (2012).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

○喜多條鮎子、吉田淳、中西真二、岡田重人、山木準一
逆スピネル型 $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$ (M=Ni, Mn) の正極特性
電気化学会第 79 回大会、2012 年 3 月 29 日-31 日、静岡

岡田重人、喜多條鮎子、山木準一、吉田淳、中西真二
正極活物質、リチウム電池および正極活物質の製造方法
特願 2012-177952

○Ayuko Kitajou, Jun Yoshida, Shinji Nakanishi, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki
Cathode Properties of Mn-doped Inverse Spinel for Li-Ion Battery
The 16th International Meeting on Lithium Batteries、2012 年 6 月 17-22 日、韓国

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

・ XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。

・ リチウムイオン二次電池

現在商用化されている Graphite/ LiCoO_2 の電極に代表されるような、電気化学反応により電極物質の構造中にゲストカチオンであるリチウムイオンを挿入脱離することにより、エネルギーを蓄積供給することが可能な電池。

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

- | | |
|----------------|------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 2013年 7月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |