

XANES を用いた逆スピネル型正極の充放電メカニズム

喜多條 鮎子¹、吉田 淳²、中西 真二²、岡田 重人³

1 京都大学触媒電池ユニット、2 トヨタ自動車、3 九州大学先端物質科学研究所

(本文) 逆スピネル型 LiNiVO_4 及び、 LiCoVO_4 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 LiMnVO_4 は高压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⁾。この点に着目して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、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$ 及び、 $\text{LiMn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{VO}_4$ 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、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{VO}_4$ 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、 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{VO}_4$ 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、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{VO}_4$ と $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{VO}_4$ のそれぞれの特徴を併せ持つ逆スピネル系正極として、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ に着目した⁴⁾。そこで本研究では、逆スピネル正極の電気化学特性改善を目指し、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$ 正極の充放電過程における中心金属の価数変化や局所構造変化について検討を行った。

1) G. T. K. Fey, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(9), 2279 (1994).

2) A. Subramania, *et al.*, *Mater.Lett.*, **60**, 3023 (2006).

3) A. Kitajou, *et al.*, *J. Power Sources*, in press.

4) G. T. K. Fey, *et al.*, *Mater. Lett.*, **60**, 1209 (2006).

XANESを用いた逆スピネル型正極の充放電メカニズム

喜多條 鮎子¹、吉田 淳²、中西 真二²、岡田 重人³

¹ 京都大学 触媒電池ユニット、² トヨタ自動車、³ 九州大学先端物質科学研究所

Introduction

リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池の作動原理

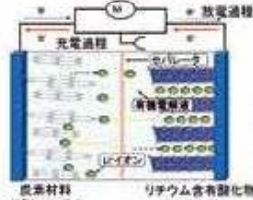


図1 リチウムイオン二次電池の概略図

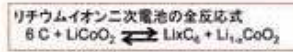


図2 形状記憶型正極 (LiCoO2) の結晶構造

現在のリチウムイオン二次電池の正極として用いられているLiCoO2は、層状構造を有していることから、リチウムの挿入・脱離がしやすく高いレート特性を有する。しかしながら、0.5電子反応以上のリチウムが脱離した場合、構造変化や著しい熱安定性の低下が課題となっている。

逆スピネル型正極

Liイオンと遷移金属が共存



図3 逆スピネル系正極の結晶構造

表1 既報の逆スピネル系正極の電気化学特性

	平均電圧	放電容量	論文
LiCoVO4	4.1 V	42 mAh/g	G. T. Fey et al., <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 141 , 2279 (1994).
LiNiVO4	4.7 V	40 mAh/g	G. T. Fey et al., <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 141 , 2279 (1994).
LiMnVO4	3.8 V	88 mAh/g	A. K. Patra et al., <i>J. Solid State Chem.</i> , 128 , 267 (1997).

表2 既報の異種金属ドーピング逆スピネル系正極の電気化学特性

逆スピネル正極	平均電圧	放電容量	論文
LiNi _{0.8} Co _{0.2} VO ₄	4.0 V	40 mAh/g	P. P. Chu, et al., <i>J. Power Sources</i> , 90 , 95 (2000)
LiNi _{0.7} Co _{0.3} Mn _{0.1} VO ₄	4.1 V	80 mAh/g	G. T. Fey, et al., <i>Mater. Lett.</i> , 60 , 1209 (2006)
LiNi _{0.7} Co _{0.3} Fe _{0.1} VO ₄	4.3 V	62 mAh/g	G. T. Fey, et al., <i>J. Power Sources</i> , 160 , 1204 (2008)
LiFe _{0.9} Co _{0.1} VO ₄	4.2 V	85 mAh/g	N. V. Landstroot, et al., <i>J. Solid State Electrochem.</i> , 8 , 28 (2003)
LiMn _{0.8} Co _{0.2} VO ₄	3.8 V	97 mAh/g	A. Kojima, et al., <i>J. Power Sources</i> , in press
LiMn _{0.7} Ni _{0.3} VO ₄	3.8 V	78 mAh/g	A. Kojima, et al., <i>J. Power Sources</i> , in press

Objective

逆スピネル型正極の電気化学特性改善を目的とし、逆スピネル型Li_{1-x}(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})VO₄ (1 ≤ x ≤ 1.2, 0.8 ≤ y ≤ 1.0)の電気化学特性及び、充放電に伴う結晶構造変化について検討

Experiment

Synthesis method of Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})VO₄

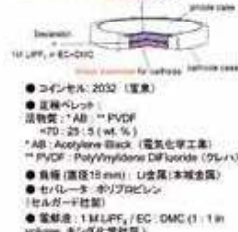


メカニカルミリングカーボナート金属
 回転速度: 200 rpm
 保持時間: 60 min
 添加剤: 700 mg
 アセチレンブラック: 250 mg
 ジルコニア: 50 g (重量比 3 mm)



図4 逆スピネル系正極

Fabrication of coin cell



- コインセル: 2032 (1 電装)
- 正極ペレット: PVDF
- 電解液: EC + DMC
- 負極: Acetylene Black (電気化学工業)
- PVDF: Poly(Vinylidene Difluoride) (フレノバ)
- 負極 (直径19 mm): Li金属 (本城金属)
- セパレータ: ナリフロン
- セラガード: 特許)
- 電解液: 1 M LiPF₆ / EC + DMC (1 : 1 by volume, キンテック社製)

Samples for ex situ XANES after initial charge-discharge cycle

1. 放電後(約0.1 V)セルから電極ペレットを溶解し取り出す
 2. 取り出した電極ペレットをDMCに懸濁し洗浄
 3. DMCから取り出し、真空中乾燥
 4. X線透過率下でアーク炉にて焼結
- XANES 測定
 九州シンクロトロン光研究センター
 BL 11 (透過法)
 Fe Kα線照射 (7100 eV)



図5 九州シンクロトロン光研究センター-BL11

Result and discussion

XRD profiles of LiMVO₄ (M=Ni, Co, Mn) and Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})VO₄

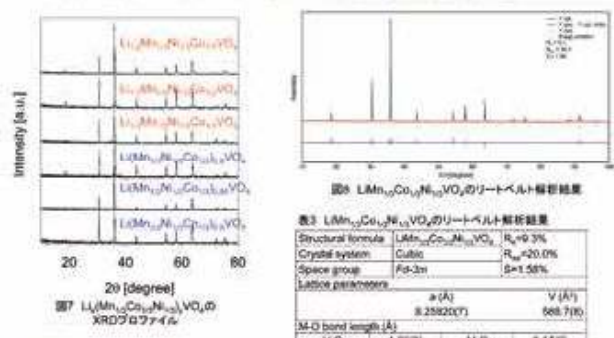


図6 LiMn_{0.7}Co_{0.3}Ni_{0.1}VO₄のリートベルト解析結果

表3 LiMn_{0.7}Co_{0.3}Ni_{0.1}VO₄のリートベルト解析結果

Structural formula	LiMn _{0.7} Co _{0.3} Ni _{0.1} VO ₄	R _w : 0.3%
Crystal system	Cubic	R _p : 20.0%
Space group	Fd-3m	S: 1.58%
Lattice parameters	a (Å)	V (Å ³)
	8.25820(7)	568.7(6)
M-O bond length (Å)	M-O	M-D
	1.63(9)	2.17(9)

リチウムリッチ相及び、遷移金属欠相のどちらの場合であっても単相で合成することに成功

Cathode properties of Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})VO₄

LiMn_{0.8}Ni_{0.2}Co_{0.1}VO₄ (1.0 ≤ x ≤ 1.2)



図9 LiMn_{0.8}Ni_{0.2}Co_{0.1}VO₄ (1.0 ≤ x ≤ 1.2)の充放電曲線

	Li _{1.0}	Li _{1.1}	Li _{1.2}
初期充電容量	124.7	133.5	157.3
初期放電容量	97.4	109.2	133.2
充放電効率	72%	82%	87%

・リチウム量を増加させるにつれて、放電容量が増加した
 ・可逆容量の改善は見られなかった

LiMn_{0.8}Ni_{0.2}Co_{0.1}VO₄ (0.8 ≤ y ≤ 1.0)の充放電曲線



図10 LiMn_{0.8}Ni_{0.2}Co_{0.1}VO₄ (0.8 ≤ y ≤ 1.0)の充放電曲線

	M=1.0	M=0.9	M=0.85	M=0.8
初期充電容量	124.7	135.5	136.7	135.5
初期放電容量	97.4	98.5	103.4	114.5
充放電効率	72%	71%	76%	85%

・遷移金属量が減少するにつれて、放電容量が増加した
 ・M=0.8のとき、最大の充放電効率を達成した

Cathode property of Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})VO₄

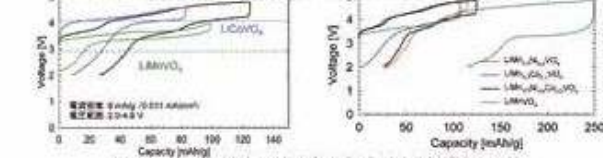


図11 LiMn_{0.7}Ni_{0.3}Co_{0.1}VO₄とLiMnVO₄の充放電曲線の比較

・Feyらの報告と同様に3.2 V, 4.0 V, 4.7 Vに充電平台が存在
 ・LiMn_{0.7}Ni_{0.3}VO₄の場合も4.0 Vの充電平台が見られる

XANES spectra of Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})VO₄ after initial charge-discharge cycle

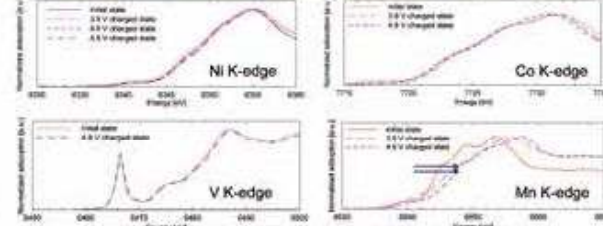


図12 充放電後のLiMn_{0.7}Ni_{0.3}Co_{0.1}VO₄電極中のNi, Co, V, Mn K-edge XANESスペクトル

・Ni, Co, Vのレドックス反応はLiMn_{0.7}Ni_{0.3}Co_{0.1}VO₄の充放電反応には参与せず、Mnのレドックスのみが参与していることが明らかとなった

Cyclability for Li_{1-x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})VO₄

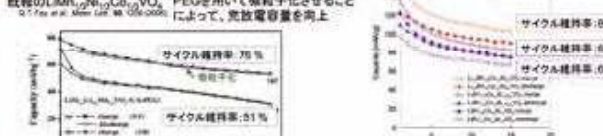


図13 LiMn_{0.7}Ni_{0.3}Co_{0.1}VO₄のサイクル特性

既報のLiMn_{0.7}Ni_{0.3}Co_{0.1}VO₄ PEGを用いて炭素ナノチューブを添加することによって、放電容量を向上

Conclusion

- ・充電反応は、Ni・Co・Vのレドックス反応は関与せず、すべてMnのレドックス反応で進行することが明らかとなった(図11)
- ・リチウムリッチ相において可動イオンであるLi含有量を増加させることにより、逆スピネル系正極で最大の120 mAh/gを超える放電容量を達成した(図8)