

(様式第4号)

NEXAFS によるリチウムイオン電池正極材料の
キャラクターゼーション
Characterization of various positive-electrodes of lithium-ion batteries by
NEXAFS

山元 隆志、辻 淳一、藤田 学
Takashi Yamamoto, Jun-ichi Tsuji, Manabu Fujita

(株)東レリサーチセンター
Toray Research Center, Inc.

1. 概要

本課題では、リチウムイオン二次電池の正極材料である $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ について、表面の遷移金属元素の化学状態を調べるため、NEXAFS 測定を行った。標準物質との比較を行った結果、 $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ の表面では、マンガンは 4 価、コバルトは 3 価、ニッケルは 2 価の化学状態が主成分であることが推定された。

The NEXAFS spectra were measured to estimate the chemical state of the surface of transition metal elements about $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ which is the positive-electrode of the lithium-ion rechargeable batteries. Comparison with the NEXAFS spectra of standard materials, main components of manganese, cobalt, nickel were estimated to be Mn^{4+} , Co^{3+} and Ni^{2+} respectively at the surface of $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$.

2. 背景と研究目的：

小環境負荷や高エネルギー効率の観点から、リチウムイオン二次電池はこれからのエネルギー産業において重要な位置を占めると期待されている。一般的な正極材料として LiCoO_2 が用いられているが、稀少金属であるコバルトの使用量低減や高容量化を目指し、 $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ などの複合酸化物の研究・開発により、実用化されている。その化学的特性を十分に理解するため、リチウムイオン及び電子の伝導に直接関わる表面数 10 nm での電子状態や局所構造に関する情報を得ることは非常に重要である。

充放電に伴うリチウムイオンの挿入・脱離の結果、正極材料に含まれる遷移金属元素の構造や電子状態の変化が起きることを XAFS 分析により調べた例が報告されている^{1),2)}。しかし、遷移金属の K 吸収端 XAFS スペクトルでは、表面の情報を得ることは困難である。遷移金属元素の表面状態を評価する手段としては XPS 分析が一般的であるが、 $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ などの遷移金属複合酸化物では各遷移金属の 2p スペクトルに Auger ピークが重複する場合が多く、詳細な評価は難しい。一方、正極材料表面の生成物及び化学状態に関する知見を得るため、NEXAFS 分

析により酸素の状態を調べた結果が近年報告されており³⁾、表面状態を評価する手段としての NEXAFS 分析への期待が高まっている。

そこで、本課題では、リチウムイオン二次電池の正極材料である $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ について、L 吸収端の NEXAFS 分析を行い、表面付近における遷移金属の電子状態(特に価数)を調べた。

3. 実験内容：

NEXAFS 分析は、BL12 において試料電流計測による全電子収量法にて行った。粉末試料であるため、インジウム箔上に固定して測定に供した。データ解析については、プリエッジ領域でバックグラウンドを求め、ポストエッジ領域で規格化した。

4. 結果、および、考察：

Fig. 1 に $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ 、 MnO (Mn^{2+})、 Mn_2O_3 (Mn^{3+})、 MnO_2 (Mn^{4+}) の Mn- $L_{2,3}$ NEXAFS スペクトルを示す。標準物質のスペクトルから、L 吸収端のスペクトルでは着目元素の構造変化よりも価数によるピークシフトが支配的であることが分かる。Fig. 1 より、 $\text{Li}(\text{MnCoNi})\text{O}_2$ では Mn^{4+} が主成分であることが推定される。なお、

MnO について、高エネルギー側に認められる成分は、試料表面の酸化が進行し、マンガンの高価数成分が含まれることによるものと考えられる。なお、別途測定したこれらの K 吸収端 XAFS では、高価数成分の寄与はほとんど認められなかったことから、本測定法は表面近傍の化学状態を捉えていると考えられる。

Fig.2 に Li(MnCoNi)O₂、CoO、Co₃O₄、の Co-L_{2,3} NEXAFS スペクトルを示す。標準物質のスペクトルから、Li(MnCoNi)O₂ のコバルトは Co³⁺の化学状態が主体であることが推定される。なお、CoO について、Co³⁺に帰属される成分が認められるが、マンガンと同様に、大気中において表面酸化が進行したことによるものと推定される。

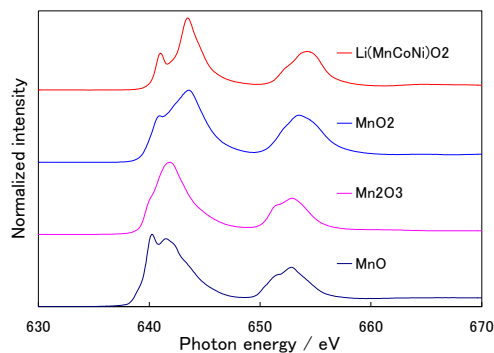


Fig.1 Mn-L_{2,3} NEXAFS spectra of manganese compounds.

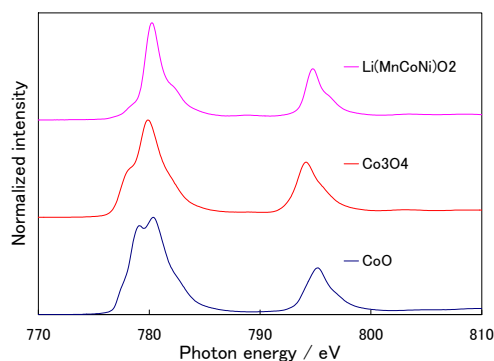


Fig.2 Co-L_{2,3} NEXAFS spectra of cobalt compounds.

Fig.3 に Li(MnCoNi)O₂、NiO、Ni₂O₃ の Ni-L_{2,3} NEXAFS スペクトルを示す。標準物質のスペクトルから、Li(MnCoNi)O₂ のニッケルは Ni²⁺の化学状態が主体であると推定される。なお、NiO と Ni₂O₃ について、スペクトル形状やピーク位置に顕著な違いは認められなかった。これは、大気中で不安定な Ni³⁺が、真空中への試料導入以前の段階で、より安定な Ni²⁺に変化したことによるものと推察される。

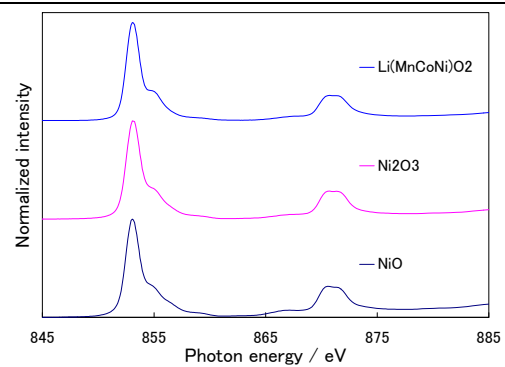


Fig.3 Ni-L_{2,3} NEXAFS spectra of nickel compounds.

以上、Li(MnCoNi)O₂ について遷移金属の化学状態を調べるため、NEXAFS 測定を行い、標準物質のスペクトルと比較した。その結果、マンガンは Mn⁴⁺、コバルトは Co³⁺、ニッケルは Ni²⁺の化学状態が主成分であることが推定された。また、標準物質のスペクトルにおいて、自然酸化などの影響が観測されたことから、表面の化学状態の判別に対して有効な手法であるということが分かった。

5. 今後の課題：

本件では、2 価の酸化物である MnO、CoO について表面の酸化が示唆された。また、Ni₂O₃ についても、表面は安定な Ni²⁺に変化していることが推定された。これらについて、試料の前処理や不活性搬送などにより表面の変化を抑制した測定を行う必要性を感じた。

6. 論文発表状況・特許状況

現時点で特になし。

7. 参考文献

- 1) W. S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen, D. A. Fischer and X. Q. Yang *J. Power Sources* **163**, 234 (2006).
- 2) M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang and J. McBreen *J. Power Sources* **92**, 1 (2001).
- 3) H. Kobayashi, S. Emura, Y. Arachi and K. Tatsumi, *J. Power Sources* **174**, 774 (2007).

8. キーワード

・リチウムイオン電池

正極材として LiCoO₂ などの金属酸化物、負極材として炭素などを用い、非水電解液を溶媒として、電気化学反応によりリチウムイオンが移動することで機能する電池。

