

(様式第4号)

Co/Ni比による逆スピネル型 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の局所構造変化

Local structure analysis of inverse spinel type $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$

喜多條 鮎子¹ 智原 久仁子² 小林 栄次²

Ayuko Kitajou, Kuniko Chihara, Eiji Kobayashi

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

1 Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University,

2 Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

逆スピネル構造型 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の局所構造解析を行うため、Co と V の EXAFS 及び、XANES 測定を行った。その結果、Co の価数は +2 と +3 であり、V の価数も +4 と +5 である可能性が示された。また、V K-edge の XANES スペクトルより、V は 4 配位の四面体構造であることが明らかとなった。

(English)

We analyzed the oxidation state of Co and V in $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ using Co or V K-edge EXAFS. This result is inferred that the oxidation state of Co is Co^{2+} and Co^{3+} mixture, and that of V is V^{4+} and V^{5+} mixture. Moreover, Vanadium has a tetrahedral symmetry as found by the XANES of V K-edge absorption.

2. 背景と研究目的：

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。その中でも、 LiMn_2O_4 はこれまで数多く研究されてきた¹⁾。放電電位が 4.0 V である LiMn_2O_4 と比べて、Co 又は、Ni などをドーピングすることで、 LiCoMnO_4 ²⁾ の放電電位は 4.9 V、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ³⁾ では 4.7 V と著しく向上することが知られている。一方、本研究で検討している逆スピネル型 LiNiVO_4 は、放電電圧が 4.8 V と極めて高いものの、理論容量 148 mAh/g に対して実際の放電容量は 40 mAh/g と低い⁴⁾。これに Co ドーピングを行うことにより、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の格子定数が大きくなるにつれて放電容量の向上が見られている⁵⁾。しかしながら、放電電位は、 LiNiVO_4 に Co ドーピングを行ったことにより 4.3 V となる。このような現象が結晶構造変化又は、電子状態の変化によるものであるかについて明らかにすることによって、異種金属ドーピングの効果についてナノレベルから解明していくことは、高容量・高電圧を目指した正極材料開発において必要不可欠となると考えられる。

本研究では高い理論容量を有する逆スピネル型 LiNiVO_4 に Co ドーピングを行った $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の XRD 測定による結晶構造解析に加え、EXAFS によるマイクロ構造変化について検討を行い、 LiNiVO_4 の電子状態及び、局所構造に対し Co/Ni 比が与える影響を明らかにする。得られた知見を基に、異種金属ドーピングが結晶構造及び、電子状態に与える影響について検討し、更なる高性能な新規材料開発の基礎とすることを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定サンプルは、 LiNiVO_4 (以下、LNVOと示す)、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x = 0.1\sim 0.9$, 以下、LCNVOと示す)、 LiCoVO_4 (以下、LCVOと示す) の11サンプルで行った。Coの標準物質として、 $\text{CoO} \cdot \text{LiCoO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ を用いた。Vの標準物質としては、 $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ を用いた。すべてのサンプルは、チッ化ホウ素 (BN) と乳鉢で混合粉碎した後、φ15のアルミの型枠にいれ、40 MPaで加圧成型した。EXAFS測定

は、BL-11においてCo K吸収端 (7724 keV) 及び、V K吸収端 (5478 keV) を用いたXANES及び、EXAFS測定を行った。すべての測定は、下図に示すように透過法を用いて行った。

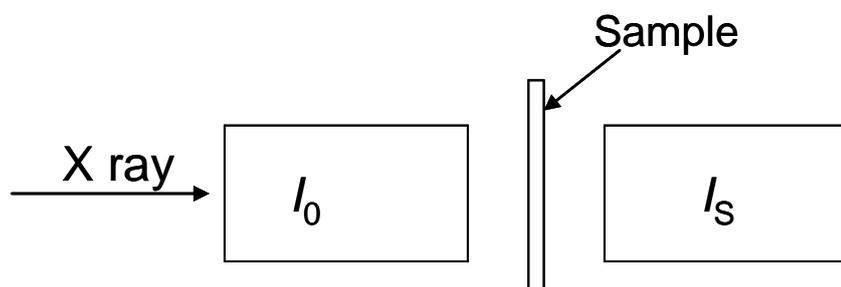


図1 透過法によるEXAFS測定配置図

4. 実験結果と考察

CoをドーピングしたLCNVOにおけるCo K-edgeのXANESスペクトルをFig.1に示す。CoO (Co²⁺)、LiCoO₂ (Co³⁺) 及び、Co₃O₄ (Co²⁺, Co³⁺) を標準として用いた。標準試料のエッジは、Co²⁺からCo³⁺と変化することによって、高エネルギー側へシフトしていることがわかる。LCNVO中のCoのエッジは、Co²⁺とCo³⁺の間に位置している。さらに、Co²⁺とCo³⁺が混合しているCo₃O₄のXANESスペクトルを見ても、LCNVOの場合と同様に7720 eV付近にショルダーがみられる。そのため、LCNVO中のCoの酸化状態は、+2と+3の間である可能性が示唆された。また、LCNVO中のCoの濃度が増加するにつれて、エッジが低エネルギー側へシフトしていることが明らかとなった。このことから、LiNiVO₄中のCoの濃度が増加することによって、Coの2+成分が増加している可能性が示された。次に、Co周辺の局所構造について検討するため、Coの動径分布関数の計算を行った結果をFig.2に示す。動径分布関数の計算は、REX2000J (RIGAKU製) を用いて行った。この結果から、第一配位のピークは、Co-Oであり、第二配位ピークはCo-Mである⁶⁾。Coの濃度が増加するにつれて、Co-O間距離に変化が見られる。しかしながら、LiNiVO₄の場合、ほとんどのNiは八面サイトである16dサイトに存在しているものの、一部(約9%程度)のNiが8aサイトに存在していることが明らかにされている⁷⁾。そのため、Coが8aサイトと16dサイトに存在した場合、Coの配位数は4配位と6配位と異なることから、今後ピーク分離を行い、4配位と6配位のCoの割合などを決定していく必要がある。

Fig.3にCoをドーピングしたLCNVOにおけるV K-edgeのXANESスペクトルを示す。ここで、V₂O₃ (V³⁺) 及び、V₂O₅ (V⁵⁺) を標準として用いた。標準試料のエッジは、V³⁺からV⁵⁺と酸化状態が変化することで、若干高エネルギー側へシフトしているように見える。しかしながら、Coの場合と比べ、エッジのシフトが小さい。そのため、Vの大きな特徴であるプリエッジによる比較を行った。Coドーピング量の異なる各LCNVOのプリエッジは、強い双極子許容遷移による吸収が見られる。この吸収の存在により、4配位の四面体構造環境であることを示している⁷⁾。このことから、CoをドーピングしたLCNVOは、XRDの結果と同様に逆スピネル構造を示していることが明らかとなった。また、LCNVOのプリエッジの位置は、+5と+3の間に見られるものの、今回の測定において、VO₂ (V⁴⁺) の測定を行っていないため、再度測定を行う必要があると考えられる。しかしなが

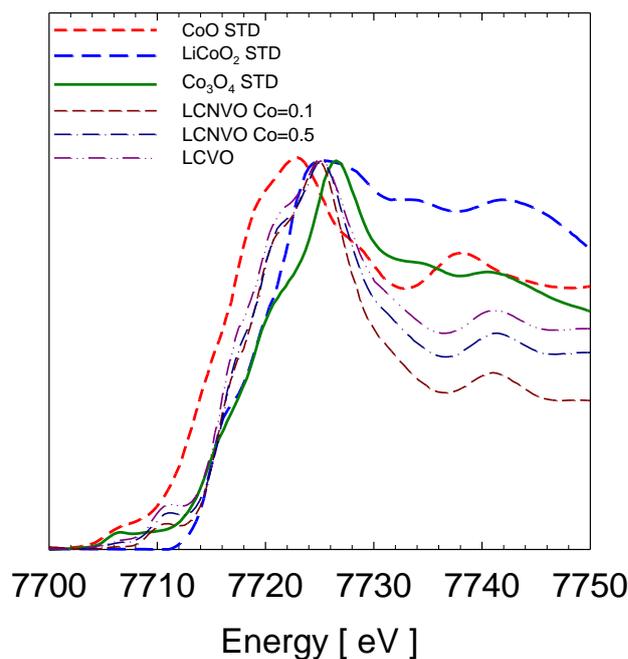


Fig.1 Co K-edgeのXANESスペクトル

ら、V のスペクトルに大きな変化が見られないことから、Co のドーピングによる V の価数変化はないことが示唆された。さらに、Co 及び、V とともに二種類の酸化状態が混在している可能性が示されたため、XANES 測定だけでなく、磁化率などを用いた価数測定を同時に行うことによって詳細な価数の割合などを決定する必要があると考えている。加えて、複数の酸化状態の金属が含まれていることから、Co ドーピングを行った LCNVO の充放電反応に Co^{2+} 及び、 Co^{3+} のどちらが深く関わっているのか、Ni や V が充放電反応を行う可能性などについて検討していくために、充電後のサンプルについて EXAFS 測定を行うことによって、Co ドーピングを行った LCNVO の充放電特性改善の糸口を探っていくことが可能になると考えている。

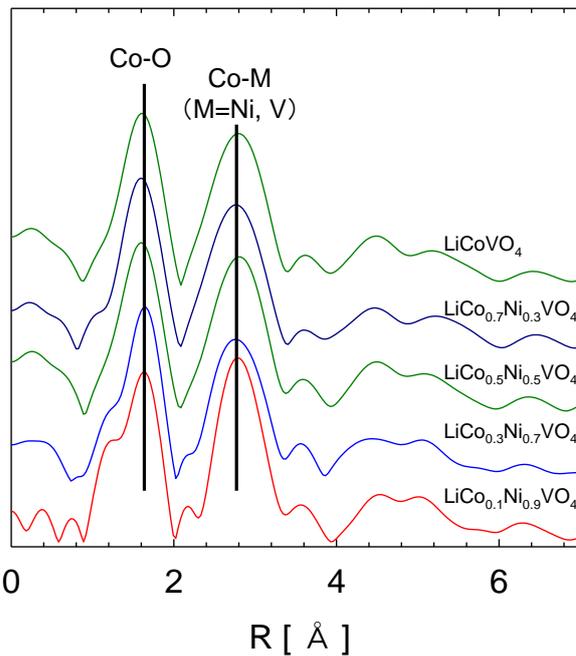


Fig.2 CoのEXAFSから計算された動径分布関数

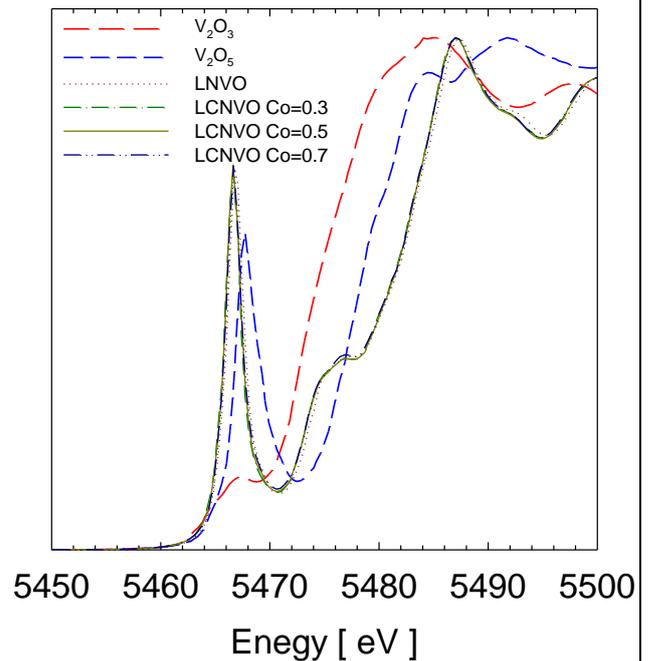


Fig.3 V K-edgeのXANESスペクトル

5. 今後の課題：

今回の測定において、コバルト及び、ニッケルの価数が+2 と+3 の混合である可能性が示唆された。そのため、コバルトの酸化還元反応により充放電反応が進んでいると考えられるものの、+2→+3 であるか、+3→+4 の酸化還元反応で進んでいるのかについて明らかにする必要がある。そのため、充電末端でのコバルト、ニッケル及びバナジウムの XANES 測定を行うことによって、どの金属がどのような酸化還元反応によって充放電が進んでいるのかについて検討を深めていく必要があると考えている。さらに、コバルトの局所構造を明らかにするためにモデル構築を行い、動径分布関数のピーク分離を行うなど、詳細な解析が必要であると考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) H. M. Wu, *et al.*, *J. Electroanalytical Chem.*, **70**, 238–242 (2009)
- 2) H. Kawai, *et al.*, *Electrochem. and Solid-State Let.*, **1** (5) 212-214 (1998)
- 3) S. Qiang, *et al.*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 176-181 (2009)
- 4) G. T. Fey, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(9), 2279-2282 (1994)
- 5) P. P. Chu, *et al.*, *J. Power Sources*, **90**, 95-102 (2000)
- 6) B.J. Hwang, *et. al.*, *J. Power Sources*, **97-98**, 551-554 (2001)
- 7) R. S. Liu, *et. al.*, *Materials Research Bulletin*, **36**, 1479-1486 (2001)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

(例)

- ・リチウムイオン二次電池

現在商用化されている Graphite/LiCoO₂ 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。

- ・X線吸収分析

試料中の原子の内殻結合エネルギーを超えた付近の波長の X 線を照射し、放出された光電子を分析する手法。