

(様式第4号)

EXAFS を用いた Co ドープ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 change of inverse spinel type $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ for Co-dope

喜多條 鮎子¹ 小林 栄次²

Ayuko Kitajou, 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

1. 概要

$\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の充電過程における Co、Ni、V の XANES 測定を行った結果、Ni の価数変化は見られず、Co 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。さらに、充電過程では、V の価数変化は見られないものの、V の EXAFS スペクトルから計算された動径分布関数の結果から、V 周辺構造が大きく変化していることが示された。

(English)

We analyzed the oxidation state of Co, Ni and V in $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ using Co, Ni or V K-edge XANES spectra. In the charge process, the oxidation state of Co changed to +3 from +2, while that of Ni was hardly changed by Li extraction. From the radial distribution function of V, the distance of V-M was contracted, and that of V-O was hardly changed by Li extraction.

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。現在のリチウム二次電池に利用されている LiCoO_2 は、サイクル特性や安全性などの問題から、理論容量 280 mAh/g に対し、0.5 Li の容量となる 140 mAh/g 程度しか利用することができないため、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ といった異種金属ドープによる特性改善が試みられてきた。また、次世代型正極材料として注目されている LiFePO_4 についても、導電性やレート特性などの改善を目的として、Mn、Co、Ti などの異種金属ドープが行われている¹⁻³⁾。しかしながら、容量及び、特性改善などについての考察は行われているものの、異種金属ドープによる正極材料物質の構造への影響や、電子状態変化について詳細は明らかにされていない。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 と極めて低い⁴⁾。これに Co ドープを行うことにより、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の格子定数が大きくなるにつれて放電容量が 60 mAh/g まで向上することが明らかとなっているものの、サイクル寿命の低さも課題として大きい⁵⁾。さらに、以前の EXAFS 測定の結果から、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の Co ドープ量が増加するにつれてバナジウム-メタル間距離が変化することを明らかとした。しかしながら、バナジウム-メタル間距離の変化が $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の充放電反応にどのような影響を与えているのか、充放電反応によってどのような局所構造変化をしているのかを明らかにすることは、放電容量改善及び、サイクル寿命の向上を目指すうえで必要不可欠である。そこで本研究では、Li を脱離した状態の $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の Co・V の EXAFS を測定し、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の充放電メカニズムを明らかにすることによって、本正極材料の容量改善の糸口を原子・分子レベルで探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)

測定サンプルとして、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0$;以下LCNVO ($x = \text{Co mole}$) とする) と導電材としてアセチレンブラック、結着剤としてPTFEを70:25:5の重量比で混合した電極ペレットをコインタイプセルで充放電試験後のものを用いた。充放電条件は、4.6 V、4.9 Vまで充電したもの、4.6 Vまで充電後、放電した。各電極ペレットは、アルゴン雰囲気下で解体し、その後DMCで24時間浸漬し、真空乾燥したものを用いた。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。ここで、充放電後のサンプルが大気中の酸素と反応することを防ぐため、アルゴン雰囲気下でアルミラミネート中に密閉した。EXAFS測定は、BL-11においてNi K吸収端 (8347 eV)、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。

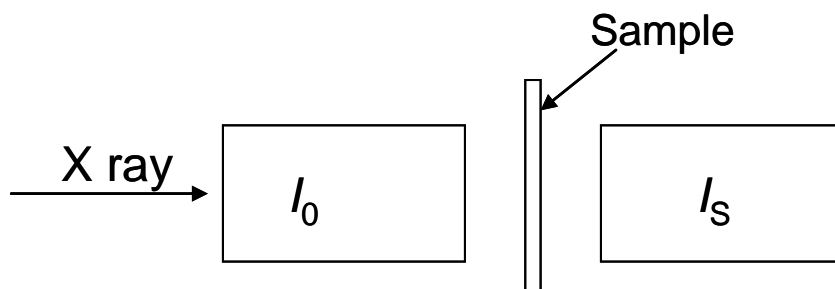


図1 透過法によるEXAFS測定配置図

4. 実験結果と考察

図2にLCNVO($x=0.9$)の電流密度 0.2 mA/cm^2 、電圧範囲 $3.0\text{-}4.8 \text{ V}$ の時の充放電曲線を示す。この結果から、初回充電容量 (リチウム脱離量) は 96 mAh/g 、初回放電容量 (リチウム挿入量) は、 68 mAh/g であり、約 4.2 V と 4.7 V に充電平坦部が見られる。一方、放電曲線を見ると約 4.1 V に放電平坦部が見られるだけであった。そこで、この各充放電電位でどの金属が充放電に関与しているかを明らかとするため、イニシャル・ $4.6 \text{ V} \cdot 4.9 \text{ V}$ まで充電 (リチウム脱離) した電極ペレットのCo、Ni、VのK吸収端の測定を行った。各金属のXANESスペクトルを図3に示す。この結果から、充電電圧が高くなるにつれて、Coの吸収端位置が高エネルギー側へシフトしていることがわかる。また、Vの吸収端位置は変化しないものの、XANESスペクトルの形状が変化していることがわかる。これは、V周辺の配位状態または、Vの電子状態が変化していると考えられる。一方、NiのXANESスペクトルは、充電電圧が高くなっても全く変化していなかった。

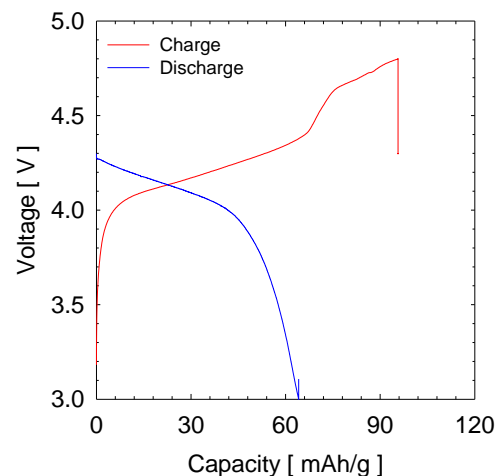


図2 LCNVO($x=0.9$)の充放電曲線

これらの結果から、LCNVO($x=0.9$)からリチウムが脱離することによって、Coの価数が+2から+3へ変化し、V周辺の局所構造が変化していると推測される。そのため、Vの局所構造変化について検討するため、VのEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られた動径分関数について検討を行った(図4)。その結果、リチウムが脱離するにつれて、V-O間距離はほとんど変化しないものの、V-M間距離は縮むことが明らかとなった。この結果は、充電後のXRD測定結果において、リチウムが脱離することで、LCNVO($x=0.9$)の格子定数は小さくなることがわかっており、EXAFSの結果とよい一致を示していることがわかった。また、他の組成におけるLCNVO中のCo、Ni、VのXANES測定の結果も同様の結果を示すことから、 $\text{LiNiVO}_4 \rightarrow \text{Co}$ をドーピングすると、LCNVO中のNiの価数変化は、充放電反応に関与せず、Coのみの価数変化であることが明らかとなった。一般的に知られている $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ のような三元系といわれる正極材料では、Niの酸化還元反応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ているが、逆スピネル系正極材料では、それと異なりNiで

はなく、Coの酸化還元反応により進行していることが明らかとなった。

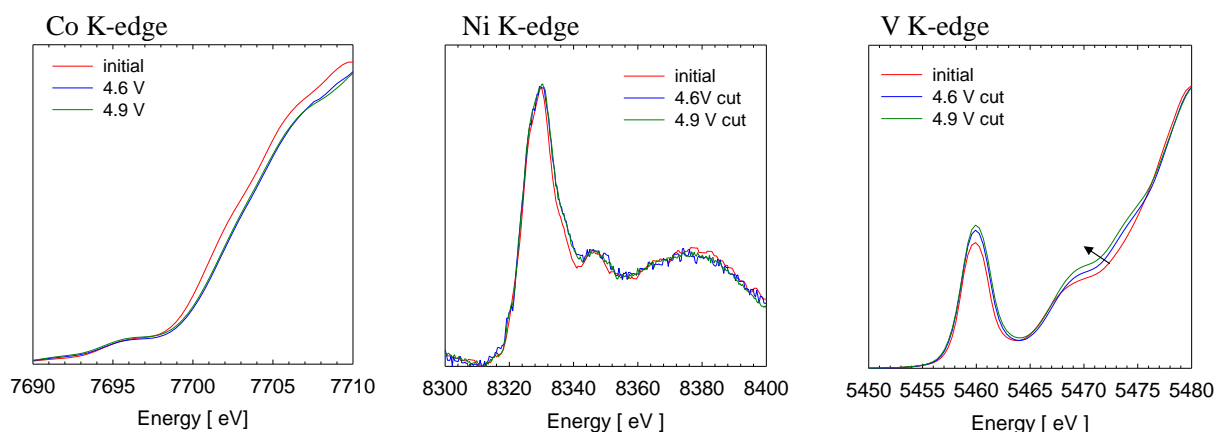


図3 初期状態、4.6 V 充電、4.9 V 充電後の LCNVO(x=0.9)中の Co、Ni、V K-edge XANES スペクトル

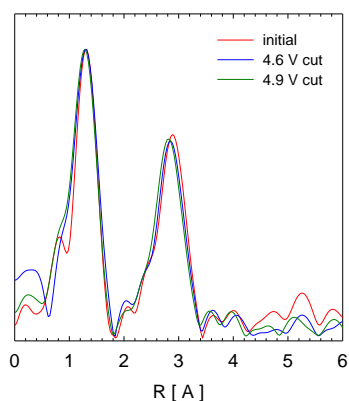


図4 V K-edge EXAFS から得られた動径分布関数

5. 今後の課題：

今回の測定において、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ の充放電反応にCoの価数変化が関与していることが明らかとなった。さらに、充放電過程において、Vの周辺構造、特にV-V間距離が変化していることが明らかとなった。今後、Ni・Co周辺の構造変化、及び放電過程での構造変化についても検討を行うことによって、逆スピネル系正極材料の充放電メカニズムを明らかとし、容量やサイクル特性の改善を目指す。

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)

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・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。