

(様式第 5 号)

## In situ 電気化学セルを用いた Li 及び、Na 電池用正極の充放電メカニズムの解明

Charge-discharge mechanism of cathode materials for Li-ion and Na-ion batteries using in situ electrochemical cell

喜多條 鮎子<sup>1</sup>、小林 栄次<sup>1</sup>、堀 博伸<sup>2</sup>、岡島 敏浩<sup>3</sup>  
Ayuko Kitajou<sup>1</sup>, Eiji Kobayashi<sup>1</sup>, Hironobu Hori<sup>2</sup>, Toshihiro Okajima<sup>3</sup>

京都大学 触媒・電池ユニット、九州大学 先端研、九州シンクロトロン光研究センター

ESICB, Kyoto University, IMCE, Kyushu University, Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 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、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

In situ XANES 測定を用いて  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$  の充放電反応に関わる遷移金属の価数変化について検討を行った。その結果、4.3 V 以下では Mn のレドックス、4.3-4.6 V では Co のレドックス反応で進行しており、4.6 V 以上では若干 Ni のレドックスが含まれている可能性はあるものの、ほとんど電解液の分解などの副反応による反応であることが確認された。

#### (English)

Excellent X-ray absorption spectra were obtained at both the Mn, Co and Ni K-edges using the electrochemical cell for in situ XANES measurement. The charge reactions of  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$  up to a voltage 4.3 V were advanced by  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  redox, and the oxidation state of Co changed from  $\text{Co}^{3+}$  to  $\text{Co}^{2+}$  in the charge reactions between 4.3 and 4.6 V. Moreover, the charge reactions between 4.6 and 4.8 V has not occurred with extraction of lithium, and this reaction included other side reactions such as electrolyte decomposition.

### 2. 背景と目的

逆スピネル型  $\text{LiNiVO}_4$  及び、 $\text{LiCoVO}_4$  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<sup>1)</sup>。一方、逆スピネル型  $\text{LiMnVO}_4$  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<sup>2)</sup>。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、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$ 、 $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{VO}_4$  及び、 $\text{LiMn}_z\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$  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<sup>3)</sup>。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。この結果を基に、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{VO}_4$  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の調製を目指して、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{VO}_4$  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することで 16d サイトへの Li 挿入脱離を助ける効果を期待し、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ ) の合成を行い、電気化学特性評価や *ex situ* XRD や XANES 測定を用いて充放電反応機構についても検討を進めてきた。しかしながら *ex situ* 測定では、

電池反応が終了し、電極活物質が完全に安定な状態となった構造や価数変化の情報しか得られず、実際に電池反応進行中の中間物質の存在などについての議論を行うことはできない。そこで本研究では、Li イオン二次電池用正極活物質としてこれまでに検討してきた高電圧系正極である逆スピネル型  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{VO}_4$  の充放電サイクル中の構造変化・価数変化について *in situ* 電気化学セルを用いた XANES 測定を行う。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11において、作成した *in situ* XANES測定用電気化学セル (図1) を使い、Ni, Co, Mn K吸収端EXAFS測定を透過法にて行った。*in situ* XANESの正極には、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$ :アセチレンブラック:PVDFを70:25:5の重量比で混合したものをアルミ箔に塗布することで作成した。また、電解液に1M  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC=1:1 (in volume)を用い、対極にLi金属を用いた。

#### 電気化学セル

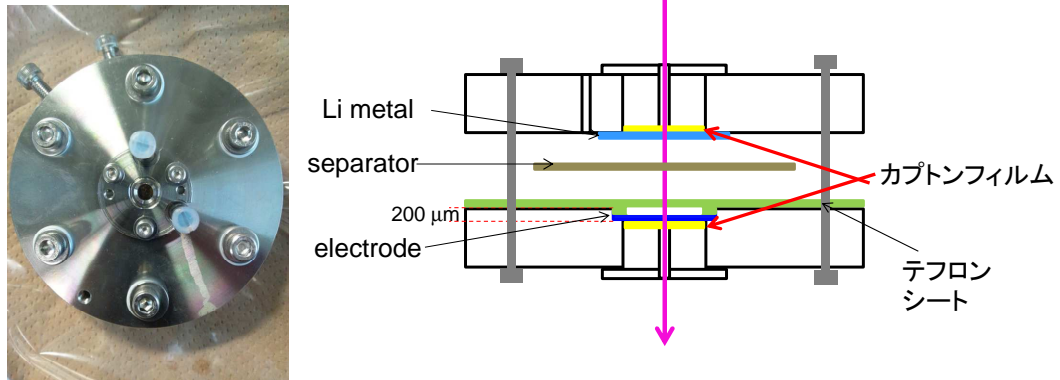


図1 *in situ* XANES測定用電気化学セル

### 4. 実験結果と考察

図2に得られた  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$  の QOCV 曲線を示す。この結果から、充電曲線を見てみると 3.6 V、4.2 V、4.7 V に充電平坦部が見られ、放電曲線を見てみると 4.0 V、3.4 V の二つの放電平坦部が現れた。G. K. T. Fey らによって各充電平坦部でのレドックス反応は、 $\text{LiMnVO}_4$ 、 $\text{LiCoVO}_4$  及び、 $\text{LiNiVO}_4$  の各金属のレドックス電位と同じであることから、3.6 V が Mn、4.2 V が Co、4.7 V が Ni のレドックス反応であることが報告されている。しかしながら、現段階において実験的な知見は得られておらず、実際にどの金属のレドックスが優位に進行しているのかについて検討を行うため、*in situ* XANES 測定を行った。図3に電圧範囲 2.0-4.8 V、電流密度 14.8 mA/g (0.1 C) で測定した充放電曲線及び、XANES 測定点を示す。この結果から、0.1 C レートと通常の充放電測定実験よりも早い電流密度であっても、良好な電気化学特性が得られることを確認した。図4に充電過程における  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$  中の Mn、Co 及び、Ni の XANES スペクトルを示す。その結果、4.3 V までの充電反応において Mn の XANES スペクトルは高エネルギー側へ連続的にシフトしており、4.3 V 以上では、ほとんどシフトが見られなかった。Co の XANES スペクトルを見てみると、4.3 V までの充電反応では、ほとんどシフトせず、4.3-4.6 V 間で高エネルギー側へシフトし、4.6 V 以上ではシフトが見

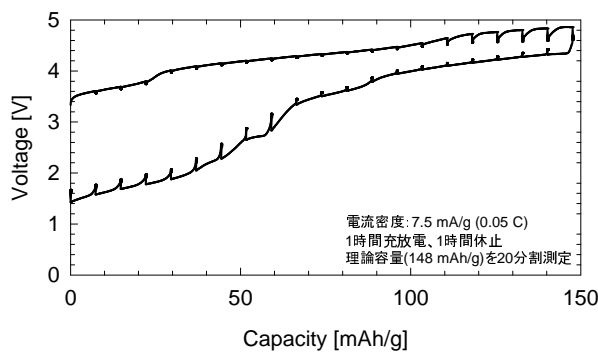


図2  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$  の QOCV 曲線

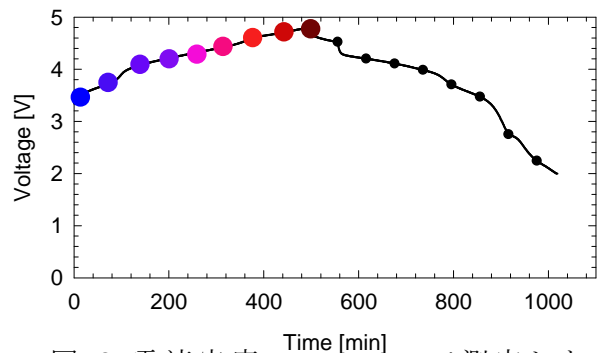


図3 電流密度 14.8 mA/g で測定した  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$  の充放電曲線及び、XANES 測定点

られなかった。一方、NiのXANESスペクトルを見てみると、充電過程において、吸収端位置に変化は見られなかった。このことから、4.3 V以下ではMnのレドックス、4.3-4.6 VではCoのレドックス反応で進行しており、4.6 V以上では若干Niのレドックスが含まれている可能性はあるものの、ほとんど電解液の分解などの副反応による反応であることが確認された。以上のことから、これまで逆スピネル型 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{VO}_4$ の充放電反応は、Mn、Co及び、Niすべてのレドックス反応が関わっているものと考えられていたが、in situ XANES測定を行うことにより、主なレドックス反応は $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ のレドックス反応が優先的に進行することが初めて明らかとなった。

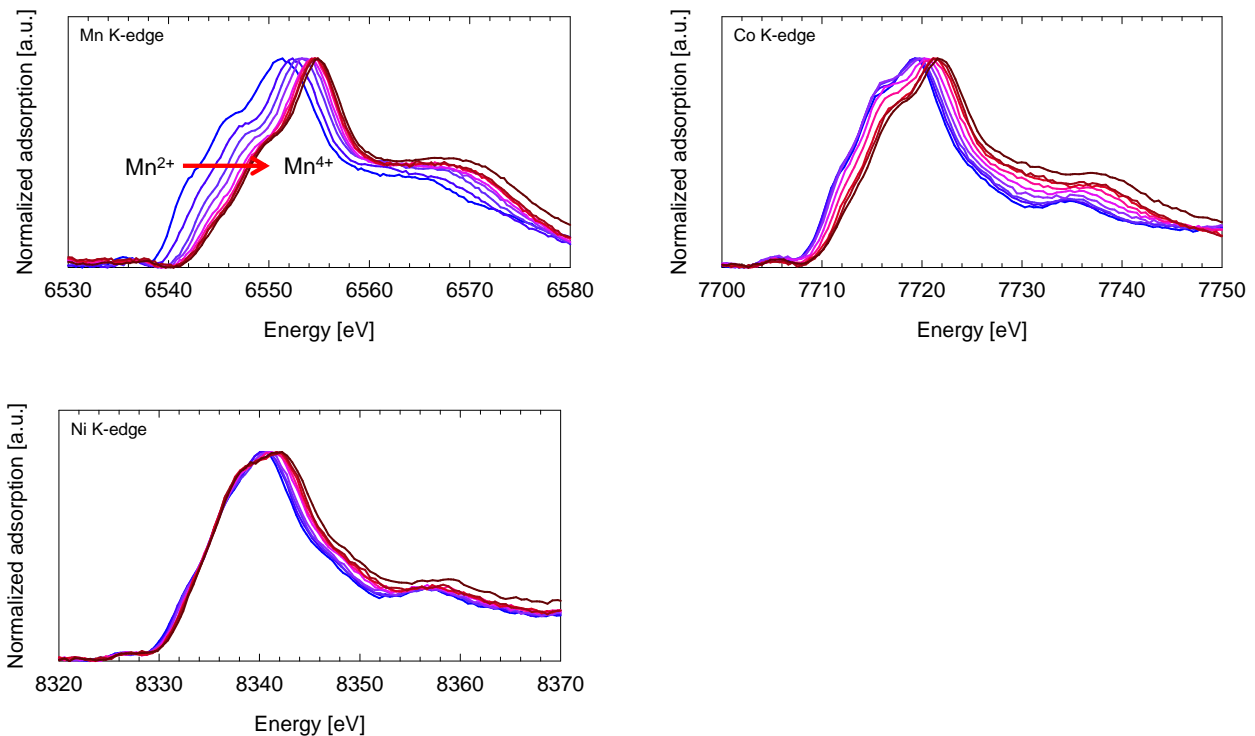


図4 充電サイクル中のMn、Co及びNiのXANESスペクトル

## 5. 今後の課題

今回の測定では、リチウムイオン二次電池用正極の測定を中心的に行った。今後は、負極に九州係数の大きなNa金属を用いたナトリウムイオン二次電池への応用を視野に入れていく必要があると考えている。特に、コンバージョン系正極の充放電メカニズムはポストリチウムイオン二次電池において極めて興味深い知見となると期待できる。

## 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, *J. Power Sources*, **244**, 658-662 (2013)

## 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)

A. Kitajou, J. Yoshida, S. Nakanishi, S. Okada and J. Yamaki  
Cathode properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery  
*J. Power Sources*, **244**, 658-662 (2013)

○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

○喜多條鮎子、井原健、辻竜一、吉田淳、中西真二、松田泰明、菅野了次、岡田重人

逆スピネル系 $\text{LiMVO}_4$ (M=Ni, Co, Mn)への異種金属ドーブ効果

第52回電池討論会、2012年11月14日-16日、福岡

岡田重人、喜多條鮎子、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 2012-248701)

**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）

リチウムイオン二次電池、In situ XANES、高電圧正極

**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ください。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ください（2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| <b>① 論文（査読付）発表の報告</b> | <b>（報告時期： 2014年 4月）</b> |
| <b>② 研究成果公報の原稿提出</b>  | <b>（提出時期： 2014年 2月）</b> |