

透過法、転換電子収量法 XAFS による
5V 級リチウムイオン電池正極材料の遷移金属価数の考察
Study of Valence States for Mn and Ni in Cathode Material
for 5V Class Li-Ion Battery by Transmission
and Conversion Electron Yield XAFS Measurements

伊藤 孝憲^a, 平山 明香^b, 本間 徹生^b
Takanori Itoh^a, Sayaka Hirayama^b, Tetsuo Honma^b

^aAGC セイメケミカル(株), ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aAGCSeimichemical Co, ^bJASRI

高電圧リチウムイオン電池正極材料として期待される $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ について、1、30 サイクル後の電極の透過法、転換電子収量法(CEY)の X 線吸収測定を行い、劣化挙動について考察を行った。試料は対極 Li に 1、30 サイクルを行い充電深度(SOC)、0、50、100%に調整し、Al 集電膜と共に X 線吸収測定を行った。透過法では 30 サイクル後では吸収端エネルギーから Mn の価数が下がりきらないことが分かった。また、動径分布から 1 サイクル後では Ni 周りの酸素は 2 つのサイトが確認できるが、30 サイクル後では酸素は 1 つのサイトしか確認できなかった。CEY では SOC : 0%で Mn 吸収端エネルギーが低下しており、表面で Mn 価数が低下していることが示唆された。

キーワード： リチウム二次電池、XAFS、サイクル特性

背景と研究目的：

今後のエネルギー需要において最も期待されているのがリチウムイオン電池であろう。特に 5V 系 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は高電圧であり、高エネルギー正極材料として期待されている。しかし、電気自動車をはじめとする様々な需要形態に対して、多くの特性改善が求められている。特にサイクル耐久性に関しては依然として多くの課題が残っている。また、リチウムイオン電池正極材料は様々な遷移金属を含み、それらの価数、局所構造とサイクル耐久性との関係は明確に関連付けられていない。

そこで本課題では $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極材料に用いたコインセルを作製し、1、30 サイクル後、充電深度(SOC)を 0、50、100%に調整、電極を取り出し、X 線吸収(XAFS)測定を行った。XAFS は平均的な情報を得るための透過法と表面の情報を得るために転換電子収量法(CEY)を用いた。Ni, Mn の吸収端エネルギーで測定を行い、XANES から価数、EXAFS から局所構造を評価し、サイクル特性との関係を調べた。

実験：

固相法によって $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を合成した。Al 集電箔上に合成した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を塗布し、真空乾燥を行った。作製した電極を正極として、Li 金属を負極とし、電解液に 1M-LiPF₆ を含む EC-DEC(1 : 1)を用いて電池を構成した。CC-CV で 5V まで充電し 5 時間保持し、1、30 サイクル後で 5V 充電、4.6V まで放電、2.5V まで放電した電極をそれぞれ SOC : 100、50、0%とした。電極はグローボックス内で分解、洗浄、乾燥しビニール袋に入れ、アルミラミネートに入れシールした。XAFS 測定は BL14B2 にて行った。透過法 XAFS は正極材料を Al 集電体に付け、ビニール袋に入れたまま測定を行った。CEY に関しては、電極を CEY 測定用台座にカーボンテープで固定し、X 線を斜入射し測定を行った。測定した吸収端は Ni K-edge と Mn K-edge について行った。吸収スペクトルの規格化には Iffetit の Artemis を用いた[1]。Ni に関しては規格化後 $\mu t = 0.5$ 、Mn に関しては $\mu t = 1.2$ にて吸収端エネルギーのシフトを議論した。動径分布は $k = 2-12$ をフーリエ変換することで求めた。

結果および考察：

図1に1、30サイクル後のNi, Mn K-edgeのSOC依存性を示す。Niに関しては1、30サイクルで吸収端エネルギー変化がないことが分かる。一方、Mnに関してはSOC：50、100%では吸収端エネルギーに変化がないが、SOC：0%では30サイクルで1サイクル後の吸収端エネルギーまで下がりきらないことが分かった。よってこのMnの価数が下がりきらないことが容量低下と関係していることが考えられる。

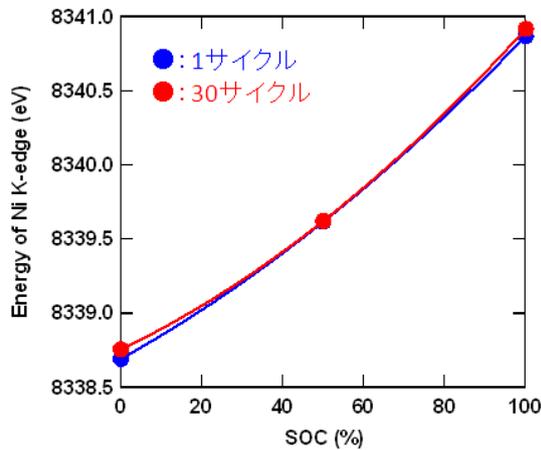


図1.a Ni K-edge

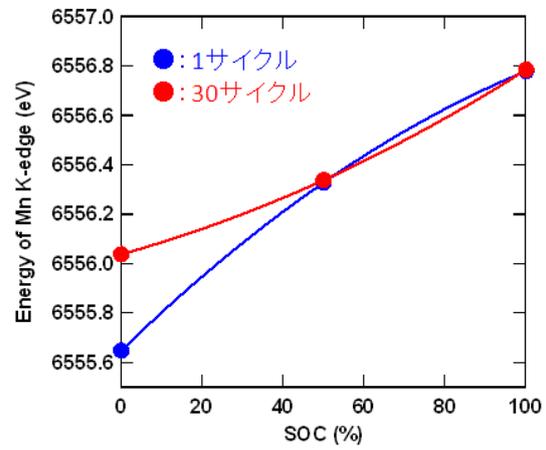


図1.b Mn K-edge

図1. 1、30サイクル後の各SOCでのNi、Mnの吸収端エネルギー

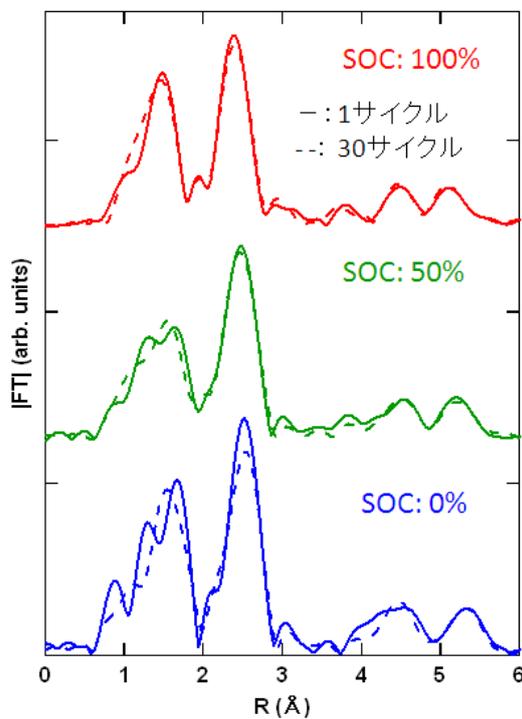


図2.a Ni K-edge

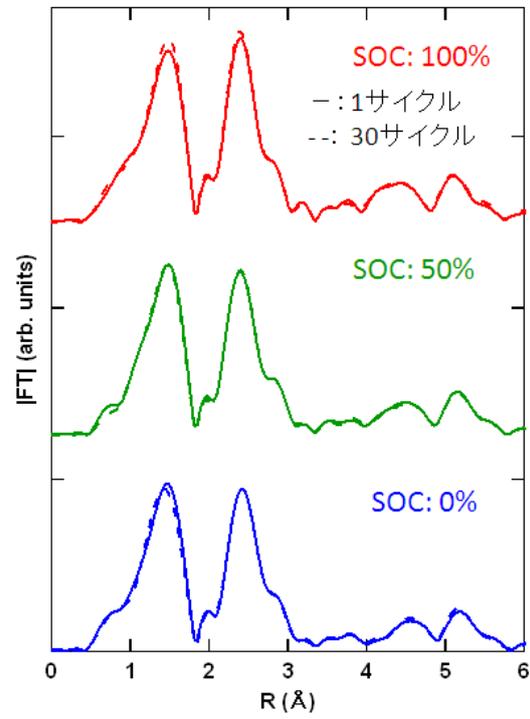


図2.b Mn K-edge

図2. 1、30サイクル後の各SOCでのNi、Mnの動径分布

図2に1、30サイクル後の各SOCでのNi、Mnの動径分布を示す。Mnに関しては1、30サイクルで各SOCにおいて変化は見られなかった。一方、Niに関しては1サイクルのSOC:0、50%ではNi-Oピークが2つに割れ、結合長が違うOサイトが生成していることが考えられる。30サイクルではNi-Oピークは1つであり、Oサイトが1種類のみ生成であることが分かる。このNi-Oピークの違いが容量低下に関係していると考えられる。

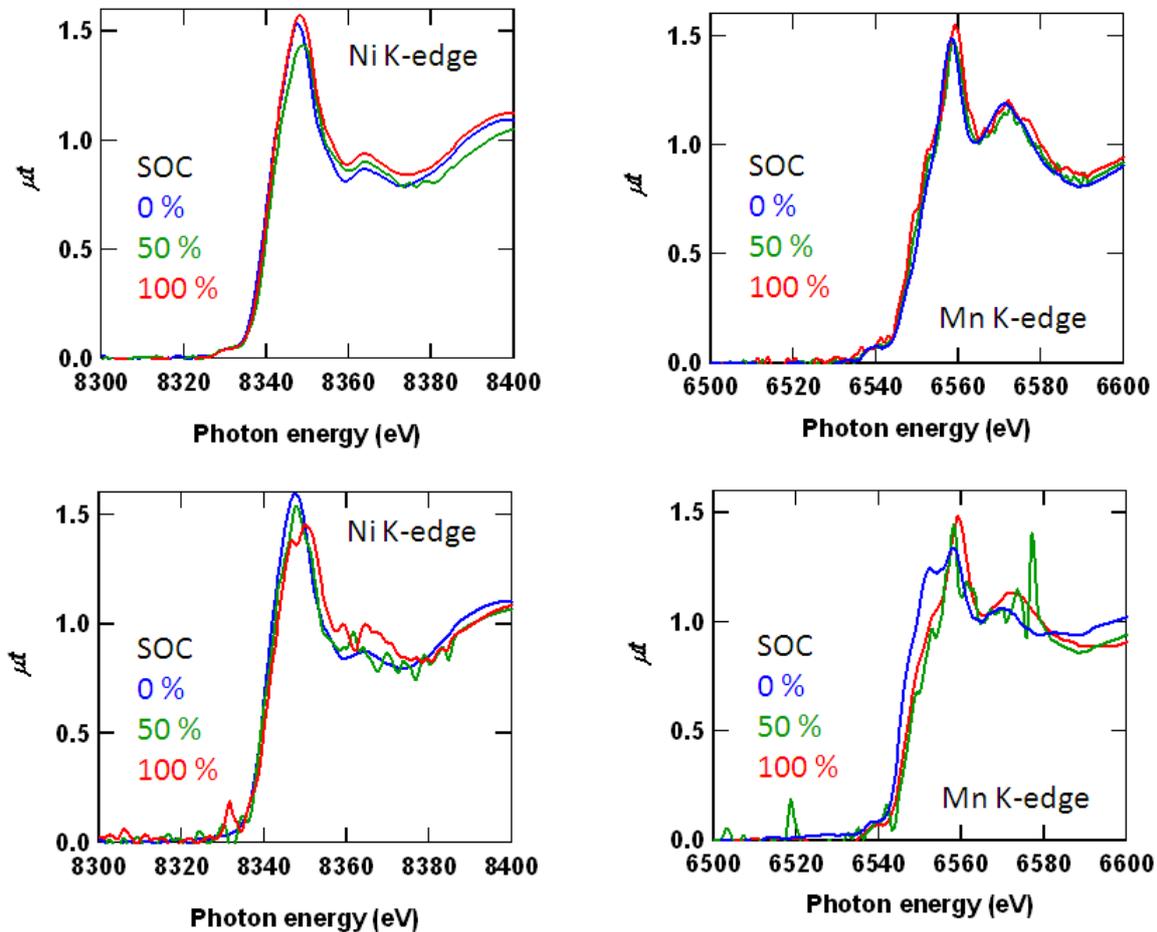


図3. CEYによる1、30サイクル後の各SOCでのNi、MnのXAFSスペクトル

図3にCEYによる各SOCでのNi、MnのXAFSスペクトルを示す。Niに関しては1、30サイクルでXAFSスペクトル形状が変化していない。一方、Mnに関してはSOC:0%で吸収端エネルギーが低下しており、表面のMn価数が低下していることが示唆される。

今後の課題：

今後はこれらの現象からLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄のサイクルによる容量低下モデルを考察する。また、今回、CEYについてS/Nの高いデータ習得ができなかった。測定方法を改善する必要がある。

参考文献：

[1] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537-541 (2005).