

Li イオン電池材料の in situ XAFS

寺田 靖子, 中井 泉 (東京理科大学理学部*)

1. はじめに

ノートパソコンや携帯電話, ビデオカメラ等携帯用電子機器の電源として繰り返し充放電可能である 2 次電池は必要不可欠なものとなっている。この 2 次電池の中でも 1990 年に登場した Li イオン電池は, 小型軽量化, 高エネルギー密度化をキーワードとして急速な発展を遂げ, 1998 年には電池の総販売額の中で第一位 (2500 億円以上) を記録するまでになっている¹⁾。

Li イオン電池は, 正極, 電解液, 負極から構成されており, 市販の電池では正極活性物質として LiCoO_2 あるいは LiMn_2O_4 が, 負極にはグラファイトが用いられている。その動作原理は正極活性物質中の Li の可逆的なインターカレーション反応であり, 充電では正極から負極へリチウムイオンが移動し, 放電時には負極から正極へ移動する。この時, 正・負極材料の複雑な構造変化と構成元素の電子状態の変化を伴う。例えば正極材料を LiCoO_2 とした場合, 充電時に正極から Li がデインターカレートされ, 電荷補償により $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ への酸化 (放電時では $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$) が起きることになる。すなわち, 特定の金属元素に着目すれば, Li 電池の充放電は金属の酸化還元反応を利用していることになる。このような現象の追跡には XAFS 法が大変有用である。そこで我々は, 電池セルを解体せず, 任意の電位状態を保ったまま XAFS 測定を実現するようなセルを開発し, 充放電プロセス中における Li イオン電池材料の in situ 測定を試みた²⁻⁶⁾。本稿では研究成果の一例として, 現行の材料に対して資源的あるいは電池特性において改善が期待される $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ と $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_4$ について得られた知見を述べる。

2. Li イオン電池材料と in situ 測定

Li イオン電池材料において XAFS は強力な材料解析の手段となるが, 始めは電池を解体し, 目的物質を取り出して XAFS 測定が行われていた^{7,8)}。また, 正極材料を酸と反応させて化学的に Li の脱挿入を行い XAFS データを収集することも行われていた⁹⁾。電池反応は大気に不安定な電解液の中で行われ, 充放電に伴い正極材料は酸化還元反応による複雑な構造変化を伴うことから, 電池を分解せずに in situ で XAFS 測定することが重要である。そこで我々は, in situ 測定が可能な電池セル¹⁰⁾を初めて開発し,

様々な電池材料の解析に応用した。このセルは XAFS 測定時に X 線の光路上には窓材のカプトンフィルム, 測定対象である正極材料を塗布した Al 集電体, 負極の金属 Li しか存在しないように作られている。塗布電極を用いるため単位面積あたりの正極材料の重量を調節することで XAFS 測定に適した厚みにすることができ, 透過法によるデータ収集が可能である。また, スペクトルに悪影響を与えるものをできるだけ避けるために電極間の距離を 1 cm 程度としてセパレーターを使わない構成にした。電解液は XAFS 測定時には液だめに退避させ, 測定後再び充電を開始する際にセル内に戻すという工夫を行っている。このようにして電池の動作を損なうことなく, かつ, 良質の XAFS データを任意の充放電電位において得ることができ, 電気化学的に Li 量を制御した状態での in situ 測定を実現している。

3. 電池材料の in situ XAFS 測定例

3.1 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ ¹¹⁾

LiNiO_2 は LiCoO_2 と同様の層状構造をもち, Co の資源的問題や製造コストの低減を狙った材料であるが, 化学量論性や充放電に伴う構造相転移によるサイクル特性の劣化に対して懸念が指摘されている¹²⁾。その改善策として Ni の一部を Co で置換する方法があるが, 特性改善の理由は不明のままであった。そこで in situ XAFS 法により, 充放電中に固溶体中の Ni および Co がそれぞれどのような挙動を示すかを明らかにした。

Figure 1(a), (b) に $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の Ni 及び Co の XANES スペクトルを示す。Ni の場合, 充電して Li をデインターカレートさせると $x=0.5$ までは吸収端のシフトが見られ, $x \geq 0.5$ ではスペクトルに変化はほとんど見られない。一方, Co K-XANES (**Fig. 1(b)**) においては $x=0.8$ までは吸収端のシフトが見られる。初期状態 ($x=0$) と $x=0.5$ におけるケミカルシフトを端成分である LiNiO_2 や LiCoO_2 の in situ 測定における同様の結果⁸⁾と比較すると, Co は固溶体, 端成分とも 1 eV 程度のシフト量を示すが, Ni の場合固溶体で 2.1 eV, 端成分で 1.2 eV と同じ Li 量であっても固溶体の方がシフト量が大きかった。このことは, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体では Ni は Co に対して先に酸化され, $x \geq 0.5$ でその酸化は止まり,

* 東京理科大学理学部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
TEL: 03-3260-3662 FAX: 03-3235-2214 E-mail: inakai@ch.kagu.sut.ac.jp

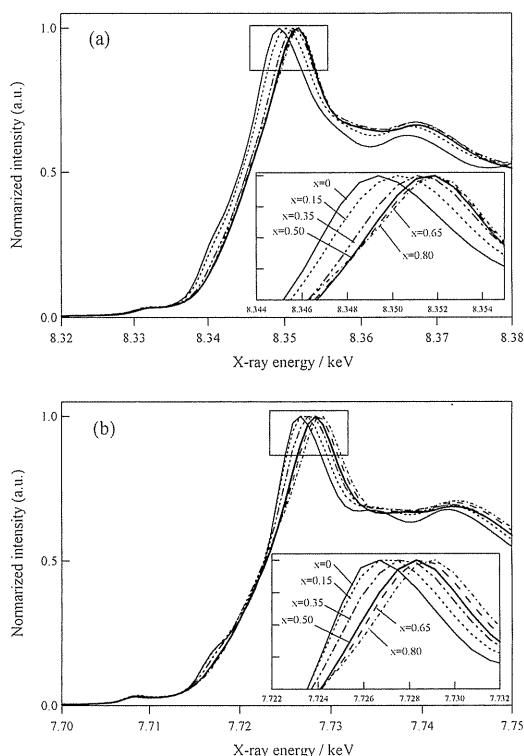


Figure 1. Ni K-edge (a) and Co K-edge (b) XANES spectra of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_2$ as a function of x .

その後、Co は $x=0.8$ まで徐々に酸化されるということを示している。

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の Ni および Co の動径構造関数を Fig. 2(a), (b) に示す。1.6 Å 付近の Ni-O ピークは初期状態において異常に低いピーク強度を与え、充電に伴ってその強度が回復している (Fig. 2(a))。一方、Co-O ではこの現象は見られず強度はほぼ一定であった (Fig. 2(b))。同様な傾向は端成分である LiNiO_2 や LiCoO_2 でも認められる¹³⁾。これは、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ では初期状態で Ni は Ni^{3+} イオンとして存在し、その NiO_6 八面体は Jahn-Teller 効果により歪んでいる。ところが Li のデインターカレーションと共に Ni^{3+} は非 Jahn-Teller イオンである Ni^{4+} へと酸化され、その結果、等価な Ni-O 距離をもつ $\text{Ni}^{4+}-\text{O}_6$ 八面体へと変わるので Ni-O ピーク強度は高くなると考えられる。一方、 Co^{3+} イオンは非 Jahn-Teller イオンであるためにこのような現象は起こらない。また、Ni-O ピークは $x \geq 0.5$ ではその強度に変化は見られない。この現象は XANES スペクトルの傾向と一致しており、Ni は充電時に Co より先に酸化され $x=0.5$ 以上では酸化が止まり、Co はゆっくりと $x=0.8$ まで酸化されているということが明らかになった。この実験結果は、DV-X α 法を用いた理論的計算による、Ni の電子が Co のそれと比べて高いエネルギー準位にあるために Ni から酸化されやすいという結果¹⁴⁾と一致する。以上のことから、

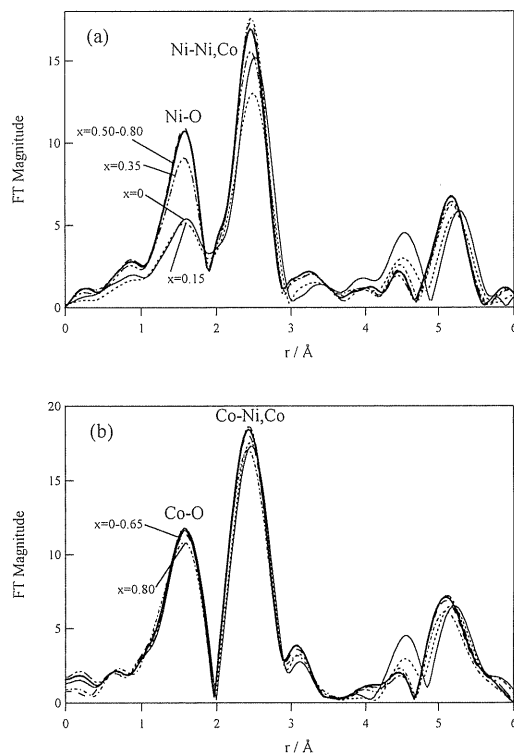


Figure 2. Fourier transforms of the Ni K-edge (a) and Co K-edge (b) EXAFS spectra of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_2$ with Li deintercalation (x).

Ni 原子は電池の初期充電過程に重要な役割を担っている事が明らかになった。

3.2 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{O}_4$ ¹⁵⁾

スピネル型構造の LiMn_2O_4 の Mn の一部を Cr, Ni, Co などの遷移金属で置換することによって、サイクル特性が向上することが報告されている。さらに、通常 4.2 V 程度である動作電位に加えて新たに 5 V 程度の高電位領域が現れることが見出され^{16,17)}、高エネルギー密度化を実現する材料として注目されている。そこで、4 V および 5 V の 2 つの電位領域における Mn, Ni の酸化プロセスを in situ XAFS により明らかにした。

固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ を正極材に用いた時の充電に伴う Mn および Ni の K 吸収端の XANES スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。Mn の挙動に着目すると (Fig. 3(a)) 充電が進むにつれてスペクトルが高エネルギー側 (右方向) へとシフトするのが見られる。このシフトは Mn の $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ への酸化を示しており x が 0 から 0.38 まで、すなわち 4 V 領域のみで見られ、それ以上 x が増加してもシフトが見られないことから、Mn は 4 V 領域でのみ充電に寄与することがわかった。この現象は置換金属を Cr, Co などに変えても同様で、4 V の電位は Mn の酸化によって出現することがわかる。これに対し、同じ正極材について Ni K-XANES スペクトル (Fig. 3(b))

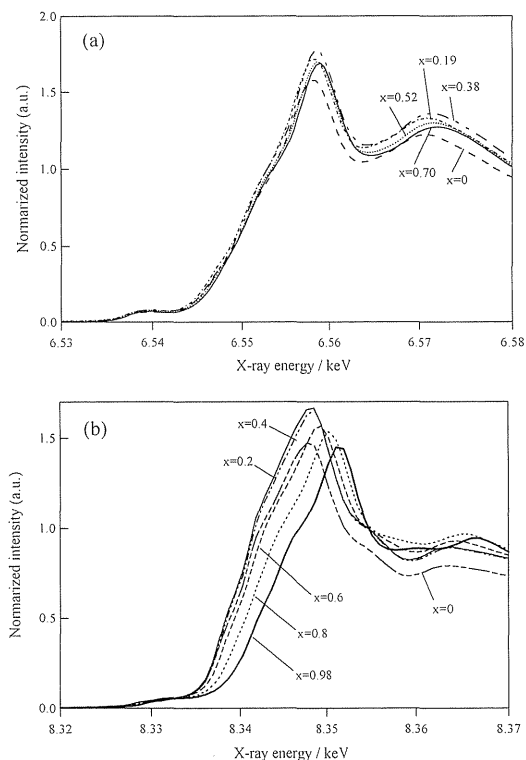


Figure 3. Mn K-edge (a) and Ni K-edge (b) XANES spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ as a function of x .

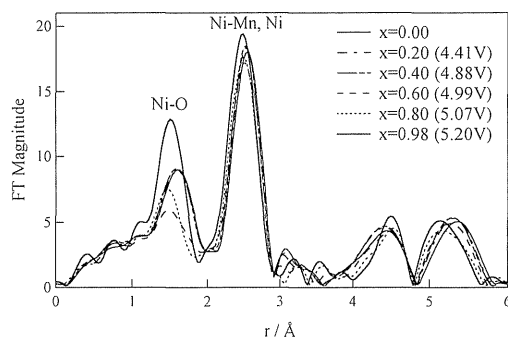


Figure 4. Fourier transforms of the Ni K-edge EXAFS spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ with Li deintercalation (x).

から眺めると、Li 量 x が 0 から 0.40 までは吸収端のシフトが見られず、 x が 0.40 以上の 5 V 領域に入ると 4.2 eV という非常に大きなシフトが見られた。既知の標準物質と比較して Ni の価数変化を評価したところ、初期状態では 2 価であった Ni が、充電の進行とともに最終的には 4 価へと酸化していることが明らかとなった。

Figure 4 に $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ の Ni の動径構造関数の充電に伴う変化を示す。1.5 Å 付近に Ni-O、2.5 Å 付近に第 2 配位圏となる Ni-(Mn, Ni) に起因するピークが現れている。XANES と同様に動径構造関数も 4 V 領域である $x=0.40$ までは変化が見られなかった。ところが、 $x=0.40$

を越えると Ni-O ピーク強度の減少が見られ、 $x=0.6$ 付近ではピーク強度が著しく低くなっている。さらに充電を進めると Ni-O ピーク強度が回復することがわかる。 $x=0.6$ 以降における Ni-O ピークの強度変化は、 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ における Ni の動径構造関数の変化 (Fig. 2) とよく似ていることから $x=0.6$ 付近では、初期状態において d^8 の電子配置をもつ非 Jahn-Teller イオンの 2 価の Ni が充電により 3 価に酸化され、low スピンの d^7 の Jahn-Teller イオンになるものと考えられる。そこで Ni-O ピークについて逆フーリエ変換し、最小 2 乗フィッティングにより構造パラメータを求めた。その結果、Ni-O 距離は充電と共に $x=0$ の時は $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ 2.00 Å \times 6、 $x=0.6$ では Ni^{2+} と Ni^{3+} が共存し $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ 1.99 Å \times 4 + $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$ 1.91 Å \times 2、 $x=0.8$ では Ni^{3+} と Ni^{4+} が共存し $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$ 1.92 Å \times 4 + $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$ 1.86 Å \times 2、 $x=0.98$ では Ni は 4 価に酸化され $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$ 1.86 Å \times 6 という変化を示すことが明らかになった。イオン半径から計算した $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ 、 $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$ 、 $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$ の結合距離はそれぞれ、2.07, 1.94, 1.86 Å であることから上記の解析結果と良い一致を示していることがわかる。以上の結果から、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ は充電プロセスにおいて、Mn は 4 V 領域で $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ へと酸化されること、Ni は 5 V 領域に到達したあと酸化が始まり、途中 3 価の状態を経由して 4 価まで酸化されることがわかった。

4. おわりに

著者らが開発した Li 電池材料の in situ XAFS 測定法は、XAFS の産業応用という点でも有用な手法である。本研究は旭化成工業(株)電池研との共同研究として実施されたが、産業界のニーズと研究者側のニーズがうまく合致し、材料開発サイドへも有益な多くのデータを提供することができ、複数の特許申請も行われた。Li イオン電池材料の開発にとって今や XAFS は Rietveld 解析と共に不可欠の解析手段となりつつある。

参考文献

- 1) 芳尾真幸, 小沢昭弥編: リチウムイオン二次電池 第二版 (日刊工業新聞社, 2000).
- 2) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraiashi and T. Nakagome: J. de Physique IV C2, 1243 (1997).
- 3) Y. Shiraiashi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda and F. Nishikawa: J. Solid State. Chem. **133**, 587 (1997).
- 4) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraiashi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi: J. Power Sources **68**, 536 (1997).
- 5) 中込達治, 中井 泉: 電気化学および工業物理化学 **66**, 727 (1998).
- 6) Y. Shiraiashi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda and F. Nishikawa: J. Power Sources **81**, 571 (1999).
- 7) A. Rougior, C. Delmas and A. V. Chadwick: Solid State Commun. **94**, 123 (1995).
- 8) A. Rougior, I. Saadoun, P. Grabereau, P. Willmann and C. Delmas: Solid State Ionics. **90**, 83 (1996).
- 9) P. Aitchison, B. Ammundsen, D. J. Jones, G. Burns and J.

- Roziere: *J. Mater. Chem.* **9**, 3125 (1999).
- 10) I. Nakai, Y. Shiraishi and F. Nishikawa: *Spectrochim. Acta B* **54**, 143 (1999).
- 11) I. Nakai and T. Nakagome: *Electrochem. Solid State Lett.* **1**, 259 (1998).
- 12) R. Kanno, H. Kubo, K. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano: *J. Solid State Chem.* **110**, 216 (1994).
- 13) I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome and F. Nishikawa: *J. Solid State Chem.* **140**, 145 (1998).
- 14) K. Okamura: 10th DV-X α meeting, Nagoya, Japan (1997).
- 15) Y. Terada, K. Yasaka, F. Nishikawa, T. Konishi, M. Yoshio and I. Nakai: *J. Solid State Chem.* in press.
- 16) H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto and A. R. West: *J. Mater. Chem.* **8**, 837 (1998).
- 17) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao and J. R. Dahn: *J. Electrochemical Soc.* **144**, 205 (1997).