



AichiSR

リチウムイオン電池用スピネル型材料の理解

佐藤吉宣¹, 下西裕太¹, 浅井英雄², 伊東真一², 清水皇², 高井茂臣³

1 株式会社デンソー 研究開発 2 部,

2 株式会社デンソー 材料技術部,

3 京都大学大学院エネルギー科学研究科

測定実施日

2016年8月8日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S1

2016年8月28日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S2

2016年9月11日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S1

2016年9月28日 10時 – 18時30分 (1シフト), BL5S2

2016年10月20日 10時 – 14時30分 (1シフト), BL7U

概要

γ - Fe_2O_3 については、充放電サイクル中の Fe イオンの安定性に注目した。Fe イオンの挙動を把握する目的で、Li 挿入直後・長時間経過後の γ - Fe_2O_3 を用いて XAFS により Fe の局所構造を評価することで、Li 拡散のための速度論的優先状態から、熱力学的な平衡状態への変化に伴う Fe のサイト間移動について解析を行った。その結果、4 面体 8a サイトを占めていた Fe^{3+} が、Li 挿入直後に 8 面体 16c サイトに移動すること、緩和過程において Fe^{3+} として安定位置である 8a サイトに戻る緩和プロセスの存在を示唆する結果を得た。

LiMn_2O_4 については、Al 添加による耐久性改善事例は多々報告されるが、そのメカニズムは十分に理解されていなかった。そこで、Al 添加による電子状態変化を軟 X 線で確認し、続いて、in situ 分析(XRD・XAFS)を通じ充放電過程を押さえた。その結果、Al 添加により大きく電子構造が変化すること、さらに充放電中の遷移金属の価数変化・結晶構造変化の違いを確認した。

背景と研究目的

スピネル構造を有するリチウムイオン二次電池用材料は、高容量、高い資源性から次世代材料として期待を集めている。本研究では、特に注目を集める負極材料 γ - Fe_2O_3 および正極材量 LiMn_2O_4 について、主要課題の一つである耐久性に注目し、それぞれ放射光を用いた考察を進めた。

γ - Fe_2O_3 に関して過去我々は、XRD-Rietveld 解析結果により、Li 挿入時に

Li が 4 面体 8a サイトを速度論的に占め、8a サイト中の Fe イオンが速度論的に 8 面体 16c サイトに移動し、さらに、その後緩和過程において 16c サイトに移動した Fe イオンが熱力学的安定状態である 4 面体 8a サイトに戻ることを確認している。この反応の可逆性が、充放電サイクルの安定性を左右すると考えられる。本研究では、上記反応の傍証を得ること、そして、サイト間を移動する Fe の価数を把握する為、Li 挿入直後の γ -Fe₂O₃ および緩和過程の γ -Fe₂O₃ に対して XAFS を測定し、解析を進めた。

LiMn₂O₄ については、各種元素の添加による耐久性向上が検討されており、特に Al 添加による特性向上は多々報告されている。最新の研究でも充電相の安定性が報告されている。しかしながら、そのメカニズムは十分に理解されていない。我々は過去、あいち SR の成果公開実験で、電子構造/in situ 評価を通じたスピネル材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5-x}Ti_xO₄ の耐久性向上メカニズムを説明する理論を提案するに至った。今回は、同一の手法を Al 添加 LiMn₂O₄ に適用し、耐久性向上メカニズムの考察を進めた。

γ -Fe₂O₃に関する研究

実験内容

実験には γ -Fe₂O₃ 粉末(空間群 Fd3m)を用いた。 γ -Fe₂O₃、アセチレンブラックおよび PVdF を(80:10:10)の重量比で混合し、Al 箔に塗布、乾燥し、試験極を作製した。対極に Li を用いた試験セルを構成し、 γ -Fe₂O₃ に電気化学的に Li を挿入した(挿入レート:1C)。Li_{1.1}Fe₂O₃ 或いは Li_{1.5}Fe₂O₃ の組成まで行った後、直ちにセルを解体、取り出した後に溶媒を用いて洗浄した電極を試験用サンプルとした。なお、いずれの組成に対しても Li 挿入直後、Li 挿入後 5 日間の緩和時間を経たサンプルを用意した。XAFS サンプルは、大気との接触を避けるため Ar ボックス中で Al ラミネート封止した上記電極を用いた。Fe-K 吸収端 XAFS の測定は、あいち SR の BL5S1 を用いて行った。Fe 金属箔の測定結果で X 線エネルギーを校正した。なお、参照試料として同様に Al ラミネートに封入した γ -Fe₂O₃ を測定した。

結果および考察

図 1 に Li 挿入直後および緩和後の XANES パターンを示した。Li 挿入により γ -Fe₂O₃ に対しピークが低エネルギー側にシフトすることが確認され、Fe の平均価数が低下したと考えられる。いずれの Li 挿入条件においてもメインピーク

Bの強度が顕著に上昇することを確認した。

緩和後では、いずれのLi挿入条件においても高エネルギー側へのピークシフトおよびメインピークの強度低下が確認された。繰り返しになるが $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ は電氣的に孤立しており、さらに、不活性雰囲気中で緩和させているため、外部との電氣的やり取りは生じない [1]。このピーク変化挙動は局在性が強く、イオン半径の小さい4面体サイトへのFeイオンの移動と考察している。 $\text{LiFeO}_2 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ への相転移に関する先行研究結果でも同様な結果が示されている [2]。なお、Li挿入時の電荷補償は4面体サイト、8面体サイトのいずれかのFeが担うはずであるが、先行研究で4面体サイト Fe^{2+} イオンに確認される特徴的なピーク(ピーク位置Cに発現)は確認されず、電荷補償は8面体中のFeが担う($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)可能性が高い。なお、8面体サイトは16cサイト、16dサイトが想定されるが、Li挿入量から、いずれのサイトも一部(或いは全て)が Fe^{2+} となっていると考えられる。

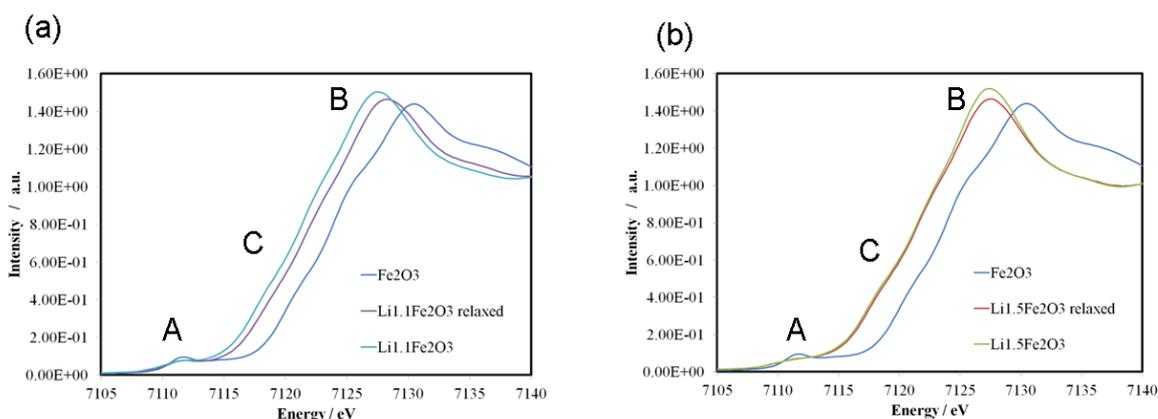


Fig.1 Li挿入後および緩和後のFe-XANESパターン

続いて図中Aに位置するプレッジピークの変化から考察を行う(図2)。

- ① 8面体サイトの Fe^{3+} が増加するとプレッジピークは、低エネルギー側へシフトする [2]
- ② 4面体サイトに Fe^{2+} が形成されるとプレッジピークは2本が出現する；高エネルギー側(Fe^{3+} のプレッジピークと同じ位置)、低エネルギー側(2 eV程低い位置)[3]

ことが先行研究で報告されている。

7112 eVに位置するピークは、先行研究結果から4面体 Fe^{3+} の $1s \rightarrow 3d$ 遷移に由来するピークと考えられる [2]。緩和過程において、このピークが強まる様子

が観察された(図中上向き矢印)。またその一方で、低エネルギー位置 7109.5 eV 付近の強度は緩和過程において低下する様子が確認される(図中下向き矢印)。上記した先行研究結果から、緩和過程において 4 面体サイト中に Fe^{3+} が増加したことが考えられる。すなわち、Li 挿入に応じ、速度論的に 8 面体サイトに移動した Fe^{3+} が熱力学的に、より安定な 4 面体サイトへと緩和過程において移動すると考えられる。

最後に以上の結果に基づき、次の通り反応機構に関する考察を行った。スピネル型結晶構造を有する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Li 挿入時には、8 面体 16c サイトを通じた Li 拡散パス形成が想定されるが、熱力学的安定状態である 4 面体 8a サイトの Fe イオンはこの Li 拡散を阻害する。そこで、速度論的優先状態として 8a サイトの Fe イオンを 16c サイトに移動させ、Li に 16c-8a-16c という拡散チャンネルを設けることで反応を促す。上記の通り、16c サイトの Fe イオンは一部あるいは全てが Fe^{2+} (イオン半径 0.78 Å) となっていると考えられ、さらに、このサイトには Li (イオン半径 0.76 Å) が多量に挿入される。緩和過程における XANES の変化は、8 面体のサイズが大きい 16c サイト中の Fe^{3+} イオン (イオン半径 0.64 Å) が、より熱力学的に安定な 4 面体サイトへと移動した可能性を示唆する。

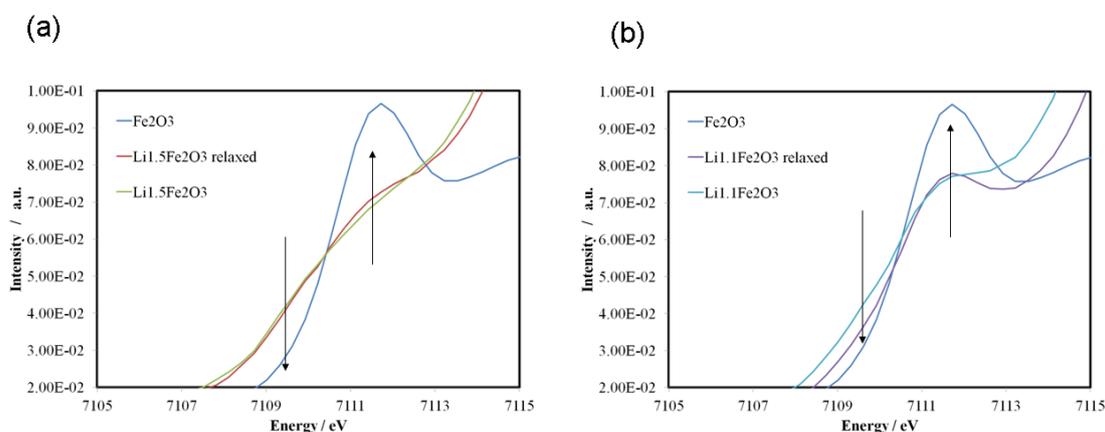


Fig.2 Li 挿入後および緩和後のプレッジ形状変化

今後の課題

EXAFS 領域の解析により 16c サイト・16d サイト中の Fe^{2+} , Fe^{3+} の占有率に関する考察を進める予定である。また、Li 挿入速度や、温度を変えた際の耐久性変化を説明するためにも、異なる Li 挿入速度、温度での Li 挿入後サンプルに対して、同様に緩和挙動を把握する実験を計画中である。

参考文献

- [1] S. Park, M.Oda, and T. Yao, *Solid State Ionics*, 262(2014), 35
- [2] H. Eba et al., *Mat. Trans.* 46(2005), 665
- [3] D. Lv et al., *Chem. Mater.*, 25(2013), 2014

LiMn₂O₄に関する研究

実験内容

Al 添加による耐久性向上メカニズム解明のため [1-2]、実験には LiMn₂O₄および LiMn_{1.92}Al_{0.08}O₄粉末を用いた。電子構造評価のためには、あいち SR の BL7U で UPS および O-K 吸収端 XAFS 測定を行った。なお、これら価電子帯の評価用サンプルは、上記粉末を焼結させ Ar ボックス中で劈開することで分析用の正常な表面を維持した。In situ 分析には、X 線窓を設けた対極 Li 負極のコインセルを構成し、充電・放電中の電子構造/結晶構造変化の分析を可能にした。In situ XAFS および XRD 測定は、あいちシンクロトロン光センター(以下、あいち SR)の BL5S1 および BL5S2 で行った。それぞれ、Mn-K 吸収端 XAFS 測定および粉末 XRD 測定を実施した。XAFS 測定は 2 分/スキャン、XRD 測定は露光時間 1 分/ショットでそれぞれデータ取得を行った。

結果および考察

図 1 に O-K 吸収端 XAFS の測定結果を示す。プレエッジピーク A および B は、それぞれ O1s→Mn3d-O2p 軌道への遷移を示している [3]。LMAO 中で、Al は 3 価であると報告されており [4]、Mn の形式価数は LMO と LMAO でわずかに異なる(LMO:Mn^{3.5+}→LMAO:Mn^{3.52+})。しかしながら、ピーク形状変化、ピークシフトは確認されておらず、Mn3d-O2p の平均的な軌道の混成状態は変化していないと考えられる。

続いて、UPS により価電子帯の電子状態を確認した。Mn3d と O2p に対する光イオン化断面積の異なる紫外線エネルギーで取得した UPS 測定結果を図 2 に示す [5]。LMO と LMAO の価電子帯の電子構造の類似性から同様の電子状態が示唆される。32 eV と 150 eV の紫外線入射時のピーク立ち上がり位置のエネルギー差は、LMO で 0.40 eV、LMAO で 0.84 eV であった。LMO、LMAO はともに、n 型半導体特性を有する [6]。上記したエネルギー差は、n 型半導体特性の差に起因したバンドベンディングの影響と考えられる。

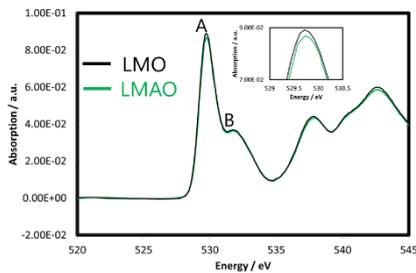


Fig.1 O-K吸収端 XAFS 測定結果

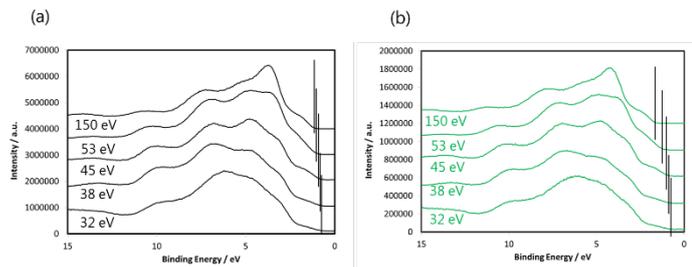


Fig.2 UPS 測定結果 (a)LMO, (b)LMAO
 ※視覚的補助のためにピークの立ち上がり位置に実線(黒)でマークを入れた

In situ XAFS 測定結果から得られた LMO と LMAO の Mn-K 吸収端 XANES 測定結果、EXAFS パターン(波数領域 $k = 3.0-10.0 \text{ \AA}^{-1}$ のデータについて、 k^3 で重み付けを実施)をフーリエ変換して得られる動径分布関数を図 3 に示す。LMO、LMAO 共に充電前、SOC50 %、満充電状態(LMO: SOC83.3 %, LMAO: SOC76.6 %)を示した。充電過程における一連の Mn-K 吸収端 XANES を比較すると、一貫してピーク形状に大きな差は確認されず、ピーク位置もほぼ一致する。故に、Mn の価数、配位数は LMAO と LMO では同等であると考えられる。また、LMAO ではプレッジピーク^[7]の強度が LMO より弱いため、LMAO は LMO と比べて対称性の高い MnO_6 -8 面体を有すると言える。

Mn 原子周りの動径分布 (Fig. 3 (b)) に注目すると、LMO に対し LMAO では顕著に第一近接 Mn-O のピーク強度が強い。 $d4$ 電子配置 (ハイスピン) ではヤーン・テラー歪みが発生し、 $\text{Mn}^{3+}(d4)$ の存在は第一近接ピーク強度を低下させる^[8]。ドーパされた Al^{3+} は MO_6 -8 面体のイオン性を高め、ヤーン・テラー歪みを低減している可能性がある。

充電過程において LMAO は LMO と比べて XANES ピークシフトが小さい (LMO:1.70 eV, LMAO:0.93 eV)。さらに、動径分布の第一近接ピーク強度の変化について LMAO の変化は LMO に対して小さい。この結果から LMAO は LMO と比較して電荷補償への Mn の寄与が小さく、つまり、 $\text{O}2p$ 電子の電荷補償への寄与が大きいことが推測された。

最後に、*in situ* XRD 測定結果から LMO に対し LMAO では充放電反応中に格子定数が連続的に変化することを確認している(図 4)。Mn-K 吸収端 XAFS の結果も含めて考えると、遍歴性の強い $\text{O}2p$ 電子の電荷補償への寄与が、LMAO で大きいことが推測される。

改めて本研究では、次の通り考察を進めてきた。

- ① LMAO と LMO は n 型の半導体特性が異なる電子構造を有する。
- ② LMAO は LMO に対し対称性の高い MnO_{6-8} 面体を形成する。
- ③ LMAO は $\text{O}2p$ 電子の電荷補償への寄与が大きい。

現在、これらを総合して耐久性向上効果について詳細な考察を進めている最中である。一つの可能性として、LMAO は対称性向上に伴い e_g^* 軌道と $\text{O}2p$ 電子の重なりが強まった結果、 $\text{O}2p$ による電荷補償は、特定の $\text{O}2p$ 電子上のホール形成にてなされ、ホール同士の接近による酸素欠損が抑制されるメカニズムを想定している [9]。

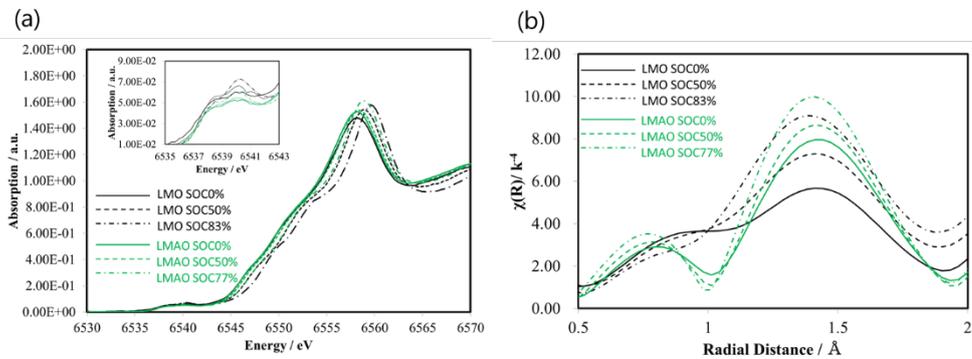


Fig.3 充電過程の *in-situ*XAFS 測定結果
(a) XANES (b)動径分布関数

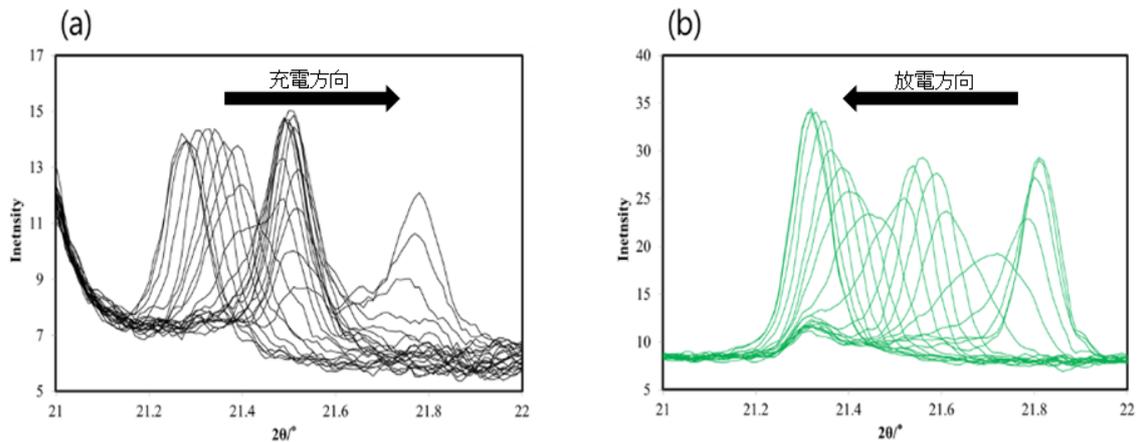


Fig.4 充電過程の *in-situ*XRD 測定結果 (333 反射)
(a)LMO,(b)LMAO

今後の課題

LMOのAl置換による電子構造変化、そして、反応中の電荷補償機構の変化を軟X線分光と*in situ*分析の結果から押さえた。今後、得られた知見に基づき耐久性向上のメカニズムの考察を進める予定である。未だ、定量的な考察は不十分であり、今後、電子構造の変化に対するAl添加量依存性などを確認する予定である。

引用文献

- [1] L. Xiao, Y. Zhao, Y. Yang, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, *Electrochimica. Acta*, 54(2008), 545
- [2] Y. Xia and M. Yoshino, *Journal of the Electrochemical of Society*, 143(1996), 825
- [3] 先端研究施設共用促進事業、フotonファクトリーの産業利用促進、利用報告書 No 2011I005
- [4] D. Guo, B. Li, Z. Chang, H. Tang, X. Xu, K. Chang, E. Shangguan, X. Yuan and H. Wang, *Electrochimica. Acta*, 134(2014), 338
- [5] J.J. Yeh, Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters, Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PE (USA), 1993
- [6] E. Iguchi, T. Tokuda, H. Nakatsugawa, and F. Munakata, *Journal of Applied Physics*, 91(2002)
- [7] T. Yamamoto, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* 38(2007), 45
- [8] H. Yamaguchi, A. Yamada and H. Uwe, *Physical Review B*, 58(1998), 8
- [9] H. Chen and M. S. Islam, *Chemistry of Materials*, 28(2016), 6656