

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面修飾を施したリチウム二次電池正極活物質粒子の 表面状態解析

### Surface Analysis of Cathode Materials for Lithium Battery Coated by Metal Oxide

小林 玄器<sup>a,b</sup>, 入井 友海太<sup>b</sup>, 横溝 美衣子<sup>b</sup>, 伊藤 淳史<sup>c</sup>, 佐藤 祐一<sup>b</sup>, 崔 芸涛<sup>d</sup>, 孫 珍永<sup>d</sup>  
Genki Kobayashi<sup>a,b</sup>, Yuta Irii<sup>b</sup>, Miiko Yokomizo<sup>b</sup>, Atsushi Ito<sup>c</sup>, Yuichi Sato<sup>b</sup>, Yitao Cui<sup>d</sup>, Jin-Young Son<sup>d</sup>

<sup>a</sup>分子科学研究所, <sup>b</sup>神奈川大学, <sup>c</sup>日産自動車(株), <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Institute for Molecular Science, <sup>b</sup>Kanagawa University, <sup>c</sup>Nissan Motor Co., <sup>d</sup>JASRI

層状岩塩型構造のリチウム過剰系正極材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-(1-x)}\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn}$ )は $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの酸化物で活物質粒子表面の結晶性低下を抑制することで電極特性が向上する[1][2]。2012B 期の実験では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層の役割を明らかにするために  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した活物質粒子表面の電子状態を硬 X 線光電子分光法(HAXPES)により調べた。その結果、表面修飾層が  $\text{LiAlO}_2$  に近い電子状態をとり、正極粒子との界面には表面修飾層の Al と正極内の Li が相互拡散した中間層  $\text{Li}(\text{M}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  が形成されていることが明らかになった[3]。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層の充放電反応前後の変化に着目し、充電後と放電後の活物質表面の電子状態を HAXPES により評価した。

キーワード： リチウム二次電池、正極材料、硬 X 線光電子分光法、酸化物表面修飾

#### 背景と研究目的：

リチウム二次電池の次世代正極材料として期待されている層状岩塩型リチウム過剰系正極材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-(1-x)}\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn}$ )は、遷移金属のレドックスに伴って充放電反応が進行する現用の正極材料と異なり、酸素のレドックスも充放電容量に関与することで  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の高容量が得られる。この酸素のレドックスについては、(i)初期充電時の不可逆な酸素脱離[4]、(ii)過酸化リチウムや炭酸リチウムなどの溶解析出反応[5]、(iii)格子内での可逆的な酸素のレドックス[6][7]の3通りの反応機構が提唱されており、当該材料の電極特性を向上させるためにはこれら酸素の関わる反応を有効に利用することが重要となる。実例としては、充放電反応時の充電終止電圧を2サイクル毎に引き上げ、初期充電時に生じる酸素の脱離反応を段階的に生じさせる電気化学的前処理が Ito らによって見出され、容量保持率の改善が報告されている[2]。

初期充電で生じる急激な酸素脱離反応を抑制するもう一つの手段としては、正極活物質粒子表面を異種酸化物で修飾する方法がある。我々の研究グループにおいても、正極粒子表面に対して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施すことで高容量化と容量保持率の改善に成功している[1]。さらに、過去の SPring-8 を利用した実験から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾により高温下での構造安定性が高まること (BL02B2, 2012A1622)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層と活物質の界面に Li と Al が相互拡散した  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  が存在していることが明らかになった。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層の充放電反応中における役割を明らかにするために、充電または放電した活物質の粒子最表面からバルク内部 40 nm までの電子状態を HAXPES により調べた。

#### 実験：

Li 過剰系正極  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.183}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.583}]\text{O}_2$  は共沈法により合成した。出発物質費に  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  と各種遷移金属の硫酸塩を用い、焼成条件は  $900^\circ\text{C}$  で 12 h とした。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層は  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を溶解させたアンモニア水溶液中で活物質を攪拌し、真空乾燥後に  $450^\circ\text{C}$  で 3 h 加熱処理することで得られた。試料の相同定には X 線回折を用い、リートベルト解析により構造パラメータを精密化した。測定試料は 0.2 mm または 0.3 mm のキャピラリーに封入し、SPring-8 の BL02B2 で測定を行った。リートベルト解析にはプログラム RIETAN-FP を用いた。BL46XU では、Al 1s, Ni 2p, Mn 2p, O 1s, C 1s の HAXPES 測定を行い、試料と分光器のなす角度 (TOA) は  $80^\circ$  とした。Au  $4f_{7/2}$  の結合エネルギーを  $84 \text{ eV}$  として較正を行い、励起 X 線のエネルギーを  $7939 \text{ eV}$  とし

て光電子エネルギーを結合エネルギーに変換した。粉末試料は、測定時のチャージアップを防ぐために炭素粉末と混合し、In 金属板に埋め込んで測定を行った。充放電後の電極は、コインセルを分解後にシート状の電極をジメチルカーボネートで洗浄し、真空乾燥した後に測定容器に接続して測定を行った。

### 結果および考察：

合成した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.183}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.583}]\text{O}_2$  の X 線回折図形は、超格子由来の回折ピークを除いて空間群  $R3-m$  で指数付けでき、層状岩塩型構造であることが確認された。また、リートベルト解析から求めた格子定数を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾前後で比較すると、表面修飾により格子がやや膨張することが明らかとなった。この格子膨張傾向は、層状岩塩型構造の正極材料における初期充電過程(初期 Li 脱離過程)の格子変化と一致しており、正極内の Li の一部が表面修飾層内に取り込まれていることを示唆している。

図 1 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  の合成後、充電後、放電後の HAXPES Al1s スペクトルを示す。スペクトルの各成分の半値幅は規準物質である  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、Al を固溶させた  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  の解析結果を基に決定した。合成後の粉末試料においては、2012B 期の結果と同様に Al の酸化物と  $\text{LiAlO}_2$  に加えて Al が正極活物質に固溶した  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  が観測された(図 1(a))。上記した X 線回折測定の結果を考慮すると、表面修飾の過程で Li と Al が相互拡散し、正極材料と表面修飾層の界面に  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  が形成したと考えられる。一般に、層状岩塩型正極材料への Al の固溶は構造安定性を高める役割があり、この界面に形成された  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  の存在が電極の容量維持率の向上に寄与したと考えられる。

充電後のスペクトルは、新たに Al の酸フッ化物に相当するピークが検出された(図 1(b))。この酸フッ化物は、電解液中の  $\text{LiPF}_6$  または電極の結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層の副反応によって生成したと考えられる。一方、放電後の測定結果は、低エネルギー側に観測されていた  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  由来のピークが消失し、高エネルギー側に Al のフッ化物に相当するピークが新たに検出された(図 1(c))。  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  由来のピークは活物質のバルク内部の電子状態を表しており、ピークの消失は放電過程で堆積物が増加したことを示唆している。また、電解液中に電解質として溶解している  $\text{LiPF}_6$  は、4.5 V 以上の高電位域で分解され、電解液中に微量に混入している水分と反応して HF を発生することが指摘されており、充電過程で発生した HF が放電時に表面修飾層と反応して  $\text{AlF}_3$  が堆積した可能性がある。

### 今後の課題：

2012B 期と 2013A 期の実験から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層の最表面から活物質粒子のバルク内部にかけての電子状態と、充放電前後での表面修飾層の変化が明らかになった。今後は、表面修飾層の有無が Li 過剰系正極の特徴である酸素のレドックス由来の充放電反応に与える影響を O1s の HAXPES 測定から明らかにする。

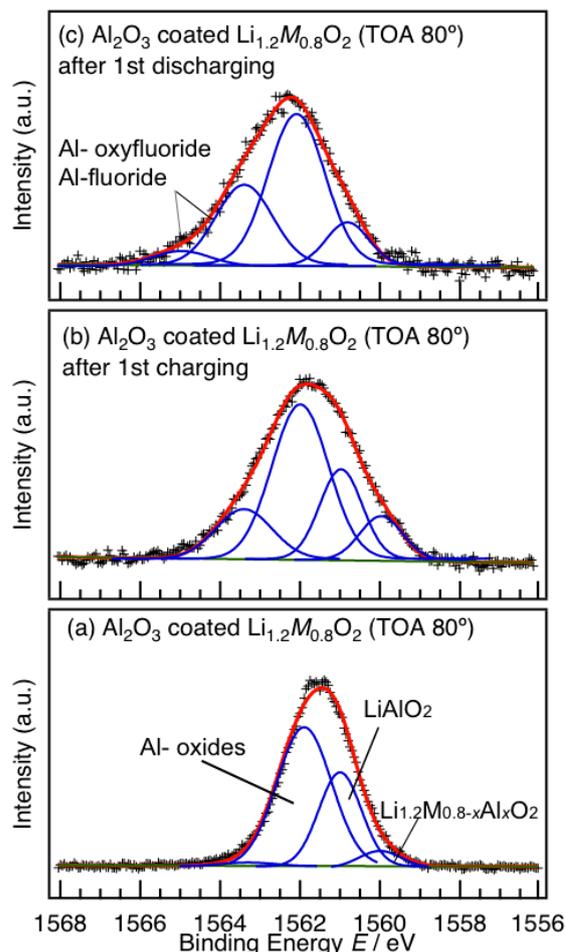


図 1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.183}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.583}]\text{O}_2$  の HAXPES Al 1s スペクトル解析結果；  
(a)合成後の粉末試料、  
(b)初期充電後の電極、  
(c)初期放電後の電極

## 参考文献

- [1] 小林玄器, 他, 第 52 回電池討論会要旨集, 福岡, 1C06 (2012).
- [2] A. Ito, et al., *J. Power Sources*, **195**, 567 (2010).
- [3] 小林玄器 他, 平成 24 年度 重点産業化促進課題実施報告書(2012B1903).
- [4] A. R. Armstrong et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8694 (2006).
- [5] N. Yabuuchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4404 (2010).
- [6] M. Sathiya, et al., *Chem. Mater.*, **25**, 1121 (2013).
- [7] A. T. Appapillai, et al., *Chem. Mater.*, **19**, 5748 (2013).