

4d 軌道を活用したリチウムイオン電池新規高容量正極材料の オペランド X 線吸収分光測定

Operando X-ray Absorption Spectroscopic Studies on High Energy Density Lithium-ion Battery Cathode Using 4d Orbital

折笠 有基^a、渡辺 有人^b、山本 健太郎^b、西島 主明^c、木下 肇^c、内本 喜晴^b
Yuki Orikasa^a, Aruto Watanabe^b, Kentaro Yamamoto^b, Toshiaki Nishijima^c,
Hajime Kinoshita^c, Yoshiharu Uchimoto^b

^a立命館大学, ^b京都大学, ^c(株)KRI
^aRitsumeikan University, ^bKyoto University, ^cKRI Inc.

リチウムイオン電池は、大型の電力貯蔵用蓄電池や電気自動車用電池などへの応用を実現するべく、エネルギー密度の飛躍的な向上が必須である。しかしながら、既存の材料系では理論的な限界に近づいているため、新たなコンセプトに基づいた材料設計を行う必要がある。本研究では高容量かつ高サイクル特性を有する材料設計を実現するために、層状岩塩型構造をベースとして、リチウム過剰組成の適用および、3d および 4d 遷移金属を電荷補償の元素とすることを目的として、正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Ru}_{0.54}\text{O}_2$ の合成を行った。また、合成した正極材料の充放電反応中における電子構造の変化についてオペランド硬 X 線吸収分光法を用いて測定し、遷移金属の電荷補償に基づく反応機構解明を目指した。

キーワード： リチウムイオン電池、オペランド XAFS

背景と研究目的：

リチウムイオン電池はパソコン・携帯電話のポータブルデバイスを超えて、自動車用および固定用の大型蓄電デバイスへの用途拡大が進んでいる。近年は世界的なシェア獲得争いが顕著であり、我が国の地位を確固たるものにするべく、研究開発が産官学連携で進められている。開発課題として、特にリチウムイオン電池の高容量化が至上命題であり、その中でも容量を制限している正極材料の革新が必須である。しかしながら、リチウムイオン電池の商用化から 25 年となる現在でも、3d 遷移金属を用いた酸化物が主流であり、正極材料の理論エネルギー密度は向上していないのが現状である。本課題は、申請者らのチームが 3d 遷移金属と 4d 遷移金属を混合させる新しいコンセプトに基づいた正極材料設計を行い開発した正極材料の機能発現機構を、Spring-8 の特徴を最大限活用した計測法により解明し、正極材料開発のブレークスルーを生むための基盤情報を提供することを目的とした。申請者らは、将来的に実装することが可能な正極材料の条件として、1) 比較的簡便な手法で合成できる、2) 充填密度を保つために、サブマイクロメートル以上の粒径を有する、3) 開発初期の試験において、比較的高いサイクル特性とレート特性を室温作動で実現する、4) 理論的に高い容量密度を有すること、をベースに材料設計を行ってきた。数多くある候補材料のうち、層状岩塩型構造を有する $\text{Li}_{2-x}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru})\text{O}_3$ 系を見出して、有望であることを確認している。最終目標へ早急に到達するためには、申請者らが開発した材料系において、各遷移金属元素の役割を解析し、これを基盤情報としてトライ&エラーによらない材料設計を行うことが必要である。そのためには、充放電反応中の各元素の電子構造変化、局所構造変化を解析する必要がある。本研究は上記試料のオペランド X 線吸収分光法を実施し、解析を行った。

実験：

正極材料は錯体重合法によって合成し、作製した粉末を X 線回折測定および走査型電子顕微鏡にて観察した。充放電測定を行うため、アルミニウム箔上に得られた粉末、導電助剤と結着剤を重量比 8 : 1 : 1 で混合させたスラリーを塗布し、合剤電極を作製した。リチウム箔を対極とした二極式セルを作製し、電解液として 1 mol/L $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{EMC}=3:7)$ を用いて充放電試験を実施した。

測定は SPring-8 ビームライン BL14B2 にて実施した。作製したラミネートセルを持ち込み、充放電機と接続し、0.1C 充電中の Co, Ni, Ru K-edge の XAFS スペクトルを透過法にて計測した。Si(111)を用いた二結晶分光により計測した。

結果および考察：

得られた材料は層状岩塩型構造を有し、サブマイクロオーダーの粒径を有していることが判明した。Fig. 1 に本材料の充放電曲線を示す。初回充電時に 3d 遷移金属のみを用いるリチウム過剰系材料で見られる酸素脱離による反応が見られず、不可逆な反応を抑制することに成功した。また、比較的単調な傾きを有する充放電曲線であることと、分極が小さいことが判明した。得られた容量は 200 mAh/g を超え、サイクル特性も比較的優れていることから、本材料系が高容量正極材料として有望であることを示した。

Fig. 2 は充電過程の Co, Ni, Ru-K edge X 線吸収分光スペクトルである。一般に遷移金属 K-edge の XAFS では形式酸化数が増加するに従い電子数が減少するため、1s 軌道の準位が低下し、励起に必要なエネルギーが増加する。このため、K-edge XAFS は価数の指標として用いることができる。本実験においては、充電反応により価数が増加するため、高エネルギー側へのシフトが観測される。充電初期でのスペクトル変化は Ru が最も大きく、次いで、Ni が大きくシフトした。Co は充電反応全体でほぼ均一にシフトしている。また、充電末期では Ru のスペクトル形状が徐々に変化している。つまり、充電初期では Ru の 4 価—5 価の酸化、次いで Ni の 2 価—4 価、全体として Co の 3 価—4 価の反応が進行しており、充電末期では Co と Ru が容量発現に寄与していると考えられる。以上から Ru のような広い混成を作る元素を導入することで、高容量正極の設計が可能になるものと期待される。

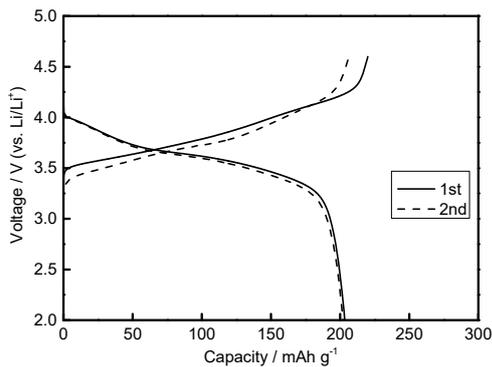


Fig. 1 Charge-discharge profile at 0.1C of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Ru}_{0.54}\text{O}_2$ cathode.

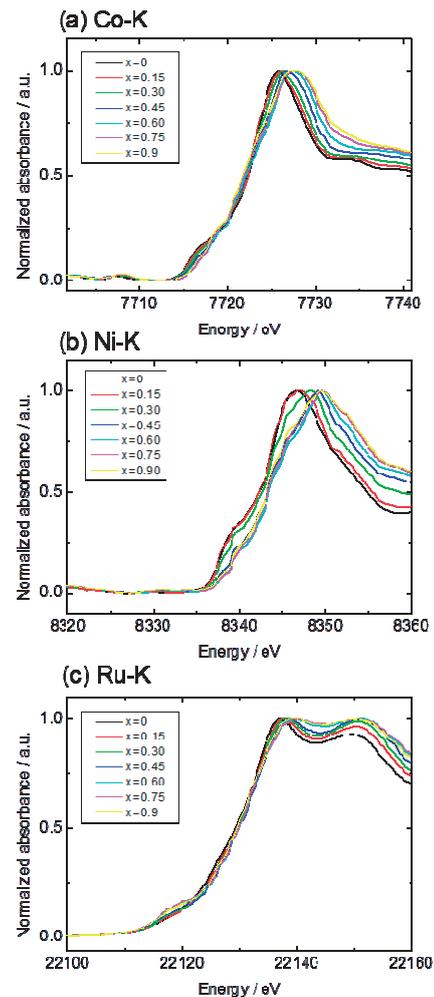


Fig. 2 X-ray absorption spectra of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Ru}_{0.54}\text{O}_2$ during charge reaction.