

高分解能硬 X 線光電子分光法を用いたリチウム二次電池用材料
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の表面状態分析
High-resolution hard-x-ray photoemission spectroscopic study on positive
electrode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ of Li rechargeable battery

小林弘典、鹿野昌弘、小池伸二、栄部比夏里、辰巳国昭

Hironori Kobayashi, Masahiro Shikano, Shinji Koike, Hikari Sakaebe, Kuniaki Tatsumi

独立行政法人 産業技術総合研究所
AIST

次世代のリチウム二次電池用正極材料として注目される $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の表面状態について、大型放射光施設 SPring-8 の BL15XU を用いて、高分解能硬 X 線光電子分光法による分析を行った。これらの材料表面には、 LiNiO_2 ベースの材料で観測されたような明らかな表面生成物は存在しなかった。一方、Ni 2p、Mn 2p、Co 2p スペクトルの分析から、活物質表面近傍において遷移金属イオンの価数の不均化が観測された。材料表面での遷移金属の価数状態は、充放電特性に影響を与える可能性があるため、非破壊的手法で活物質表面近傍の電子状態を詳細に検討する必要がある。

High-resolution hard-x-ray photoemission spectroscopic measurements for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ are carried out at SPring-8: BL15XU. This material is a candidate of the positive electrode material for lithium rechargeable battery of next generation. Ni 2p, Mn 2p and Co 2p spectra show that those elements have mix valence state. This feature should affect the charge-discharge properties of the materials, that is, analyses of electronic structure at its surface will be needed.

背景と研究目的

携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなど小型電子機器の電源として、リチウム二次電池が普及している。現在、近い将来のハイブリッド型電気自動車 (HEV) 等への用途拡大を見据えた新材料の開発が進められている。我々は、HEV 用リチウム二次電池の正極材料として有力視されている LiNiO_2 ベースの材料に着目し、そのモデル電池の劣化機構について検討を加えてきた [1,2]。その

ような中で、電池の出力劣化は、正極表面に生じる経時的な変化が要因であり、それは正極材料である酸化物そのものの表面状態変化と表面生成物の増大であることを報告してきた [1,2]。そこで、最近注目を集めている新規な正極材料である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) についても、その表面状態を観察し明らかにすることが、実用電池を開発する上で重要であると考えた。本研究では、大型放射光施設 (SPring-8) の高分解能硬 X 線光電子分光 (HX-

PES) を活用することで、NMC の表面状態について検討した。

実験

実験は BL15XU の HX-PES を用いて行った。光電子の脱出角度を 10° 、放射光のエネルギーを 5.9 keV として行った。試料は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とし、空气中 1000 $^\circ\text{C}$ で 12 時間の焼成を 2 度繰り返す固相反応法で合成した [4]。

結果、および、考察

図 1 に C 1s スペクトルおよび O 1s スペクトルを示した。C 1s スペクトルでは hydrocarbon と Li_2CO_3 、O 1s スペクトルでは Li_2CO_3 と NMC が観測された。 LiNiO_2 ベースの材料では表面に Li_2CO_3 が多量に存在する [1,2] が、NMC の場合、 Li_2CO_3 の表面での存在量は hydrocarbon と比較してもわずかで

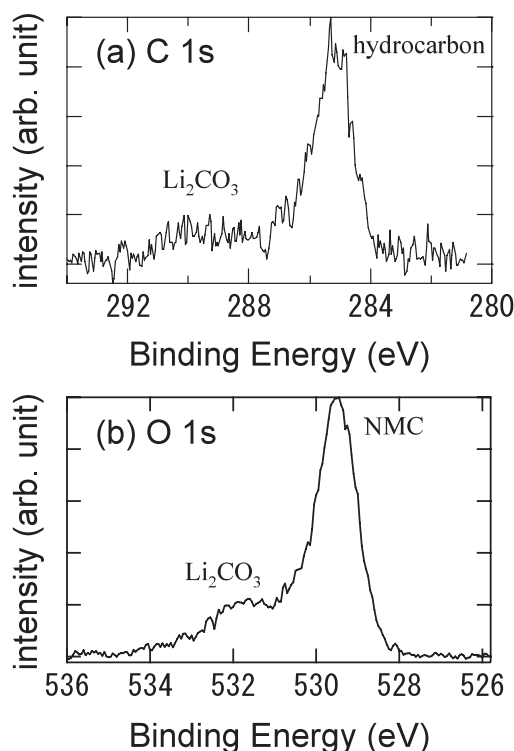


Fig. 1 HX-PES of (a) C 1s and (b) O 1s of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

あることが明らかになった。したがって、NMC においては Li_2CO_3 等の明らかな表面生成物は存在しておらず、酸化物が剥き出しの状態にあると考えられる。

図 2 に Ni 2p、Mn $2p_{3/2}$ および Co $2p_{3/2}$ のスペクトルを示した。Ni $2p_{3/2}$ の主ピークは 854.5 と 855.9 eV に、Mn $2p_{3/2}$ の主ピークは 641.7、643.0、644.3 eV に、Co $2p_{3/2}$ の主ピークは 779.8、780.7、782.0 eV の成分に分解することができる。このことから、活物質の表面近傍では遷移金属の価数に不均化が生じていると思われる。透過法を用いた XANES 測定の結果

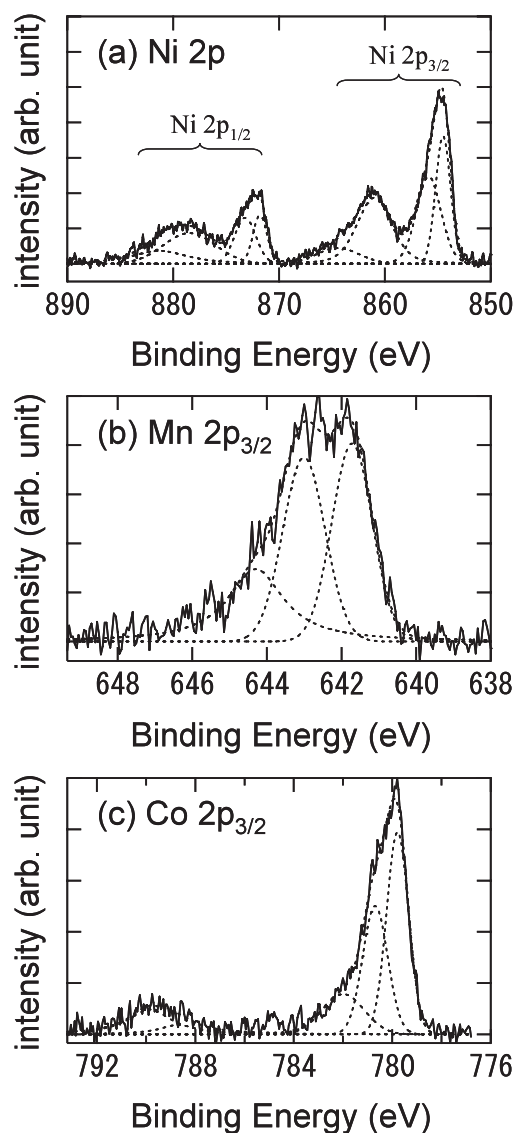


Fig. 2 HX-PES of (a) Ni 2p, (b) Mn $2p_{3/2}$ and (c) Co $2p_{3/2}$ of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

果からは、遷移金属が異なる価数状態で混在していることを示唆するような結果は得られていない [4]。以上のことから、HX-PES のプローブ長に相当する深さ範囲では、バルクとは異なる電子状態になっていると考えられる。

LiNiO₂ ベースの材料を正極としたリチウム二次電池では、出力劣化と正極表面の Ni イオンの価数の間に相関があることをすでに我々は明らかにしている [1,2]。したがって、NMC においても、電極表面での遷移金属イオンの価数に注目し評価する必要がある。

今後の課題

NMC についてモデル電池を作成し、Li 脱離した試料やサイクル試験等により劣化した電池の電極表面についても表面状態を評価することで、電極材料の劣化機構が明らかになることを期待している。

参考文献

- 1) M. Shikano et al., J. Power Sources, to be published (2007).
- 2) H. Kobayashi et al., J. Power Sources, to be published (2007).
- 3) T. Ohzuku and Y. Makimura, Chem. Lett. **30** (2001) 642.
- 4) 小林ら, 第 47 回電池討論会講演要旨集, (2006) 354.

キーワード

・リチウム二次電池

リチウムイオンが、正極の遷移金属複合酸化物と負極の炭素系材料間を行き来することで充放電する、軽量・小型化に有効な蓄電池。

正極材料として普及している LiCoO₂ の代替材料の研究が進められている。

・ハイブリッド電気自動車 (HEV)

ガソリンエンジンや燃料電池の動力源に蓄電池やキャパシタを組み合わせた低環境負荷の自動車。

・X線光電子分光法 (XPS)

超高真空中で試料に X 線を照射し、放出される光電子のエネルギーを測定する分析法。

・高分解能硬 X 線光電子分光法 (HX-PES)

XPS の光源として硬 X 線領域の放射光を用い、通常の XPS より高分解能で深いプローブ長を実現した分析法