

バルク敏感硬 X 線光電子分光による新規高容量リチウムイオン電池正極材料の Li 脱挿入に伴う電子状態変化・酸化還元反応の研究
Electronic Structure Changes and Redox Reactions of Novel Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries during Li Insertion/Extraction Studied by Bulk-Sensitive Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy

朝倉 大輔^a, 大久保 将史^a, 細野 英司^a, 孫 珍永^b, 陰地 宏^b, 周 豪慎^a
Daisuke Asakura^a, Masashi Okubo^a, Eiji Hosono^a, Jin-Young Son^b, Hiroshi Oji^b, and Haoshen Zhou^a

^a(独)産業技術総合研究所, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bJASRI

新規リチウムイオン電池電極材料として有望なプルシアンブルー類似体 $K_{0.1}M_{1.4}[Fe(CN)_6]$ (M: Mn, Ni)やバナジウムリン酸化物 $Li_3V_2(PO_4)_3$ の、Li 脱挿入下における電子状態変化・酸化還元反応を、硬 X 線光電子分光によって調べた。 $K_{0.1}M_{1.4}[Fe(CN)_6]$ の Fe 2*p* 内殻スペクトルにおいては、Li 挿入に伴って Fe³⁺的な状態から、完全な Fe²⁺に還元されることが明らかになった。 $Li_3V_2(PO_4)_3$ については、V 2*p* のシグナルが予想外に弱く、酸化還元反応を観測するのが困難であった。

キーワード： リチウムイオン電池電極材料、リチウム脱挿入反応、酸化還元準位

背景と研究目的：

近年、自動車産業においてハイブリッド/電気自動車の普及が急激に進んでいるが、従来の自動車と比較すると出力や航続距離、コスト面で劣っているため、さらなる高性能を有するリチウムイオン電池(Lithium-ion battery: LIB)材料が求められている。車載用 LIB は高電圧(出力)、高容量、高安定性、低コストの全てを満たす必要があるがいずれも発展途上である。その中でも特に緊急性の高い課題は、車両の航続距離に直接関わる正極材料の高容量化である。酸化物系正極材料としては $LiCoO_2$ 等が代表例であるが、いずれも充放電容量は車載用としては物足りない値である 150 mAh/g 付近である。この状況を打破するために著者グループは様々な新規材料の合成・開発・評価を進めている。

従来の酸化物系と全く異なる物質群の有機系材料のプルシアンブルー類似体(PBA)については、これまでに $K_{0.1}Mn_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ (MnFe-PBA)、 $K_{0.1}Ni_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$ (NiFe-PBA)、および高容量型の $Mn_{1.1}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ (MnMn-PBA)などを合成し、電気化学特性を調べてきた。MnFe-PBA、および NiFe-PBA の容量は 60 mAh/g であり、充放電容量の面では実用化には向かないが、充放電の繰り返し特性(サイクル特性)が非常に優秀である[1]。いずれの材料も、Li 脱挿入に対して Fe が 3 価⇌2 価の酸化還元を示す一方で、Mn および Ni は 2 価のまま変化しないと予想される。MnMn-PBA は 200 mAh/g という高い充放電容量を示す。他の PBA よりも軽量である上に、全ての Mn が 3 価⇌2 価の酸化還元反応を起こすと予想されことから、高容量が実現していると考えられる。しかし、サイクル特性は低く、電気化学測定後の電位の安定性も低い。そこで、今回は MnFe-PBA、および NiFe-PBA の Li 脱挿入($Li_xMnFe-PBA$, $Li_xNiFe-PBA$)に対する酸化還元反応・電子状態変化を硬 X 線光電子分光(HAXPES)によって元素選択的に調べ、Fe を含む PBA の高安定性の起源を探り、MnMn-PBA のサイクル特性の改善策を得ることを目的とした。

また、今回は新規高容量型電極材料のバナジウムリン酸化物 $Li_3V_2(PO_4)_3$ (LVPO)についても、HAXPES によって V の価数変化や O の電子状態変化を調べ、非常に高い充放電容量(250 mAh/g)の起源を探ることも目的とした。合成後の V の形式価数は 3 価、4.5 V まで充電すると 4 価($LiV_2(PO_4)_3$)、1.5 V まで放電すると 2 価($Li_3V_2(PO_4)_3$)と推察されている。単位格子あたり V は 2 個存在するので、4.5 V-1.5 V の充放電反応で合計 4 電子反応が生ずると考えられる。充放電容量の実験値は 230 mAh/g であり、4 電子反応を仮定した理論容量 277.2 mAh/g よりも低い。一方で、LVPO の V のサイトは 2 種類存在し[2]、Li 脱挿入に対して一様に $V^{4+} \rightleftharpoons V^{3+} \rightleftharpoons V^{2+}$ と変化する確証

は無い。いずれの V もリン酸基と複雑に結合しているため[2]、VO₆ 八面体は複雑な Jahn-Teller 歪を生じ、Li 脱挿入に対して電子状態も複雑な変化を示すと考えられる。この特異な酸化還元反応を調べるには、複雑な多重項構造を示し解釈が困難になると思われる軟 X 線吸収分光(XAS)よりも、むしろ HAXPES によって V 2p 内殻の化学シフトを測定する方が適切と考えられる。通常の軟 X 線領域の光電子分光は表面敏感であるため、本研究のような清浄表面が得られない試料には不適切である。そこで、今回は検出深さが~20 nm の HAXPES を行うに至った。

実験：

PBA、LVPO、いずれの試料も産総研で合成し、電気化学測定を行うために、これらの試料と導電材のアセチレンブラック、結着材のテフロンを 75 wt% : 20 wt% : 5 wt% の割合で混合し、ペースト化させた。このペーストをリチウムイオン電池用 3 極セルの正極に取り付け、電気化学的に Li 脱挿入 (充放電) を行った。充電および放電後に試料をセルから取り出し、エタノールで電解液を洗浄した後に真空乾燥を行った。今回は、PBA については Li 挿入前 ($x=0$) と Li 挿入状態 ($x=0.9$) を、LVPO については電位が 4.5 V ($x \sim 1$ 、充電時)、3 V ($x \sim 3$ 、中間状態)、1.5 V ($x \sim 5$ 、放電時) の試料を準備し、産業利用ビームライン BL46XU にて Mn 2p, Fe 2p, Ni 2p (以上、PBA)、V 2p, O 1s (以上、LVPO) 内殻について *ex-situ* HAXPES 測定を行った。励起光エネルギーは 7939 eV を用いた。

結果および考察：

[PBA] 図 1 (a), (b) に示すように、NiFe-PBA は Li 挿入前の状態では、Ni は 2 価、Fe は 2 価と 3 価の混合原子価であることが判明した。NiFe-PBA は $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ と Ni^{2+} から合成されるため、Ni の電子状態については妥当な結果が得られたと言える。一方、Fe については、3 価よりもむしろ 2 価の強度が強い。これまでの研究から、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 系の試料については Fe と CN 間の電荷移動が強いことが示唆されており、必ずしも 3 価のシングルピークが観測できるとは考えていなかったが、今回の結果は 2 価が強すぎる。Li 挿入後は、Ni は 2 価を維持したのに対し、Fe は 2 価のシングルピークに変化した。

MnFe-PBA は、Li 挿入前の状態で Fe は 2 価と 3 価の混合原子価であることが判明した(図 1 (c), (d))。NiFe-PBA と比較すると、Fe は 3 価のシグナルが強い。Li 挿入後は NiFe-PBA 同様に 2 価のシングルピークに変化した。一方で、Mn 2p HAXPES はブロードであり Li 挿入前後で有意な変化は見られなかった。ただし、 $2p_{3/2}$ ピークの低結合エネルギー側の立ち上がり が 640 eV 付近であるため、他の物質の価数の差異による化学シフト等を考慮すると、 Mn^{2+} の成分が優勢なことは間違いない。以上の点から、MnFe-PBA は NiFe-PBA と類似して、Li 挿入後は、Mn は 2 価を維持し、Fe が 3 価→2 価と還元されたと考えられる。

以上のように、どちらの物質も Fe が酸化還元に関与していることが判明した。これは、Fe-CN 間において電荷移動が強く、電子が非局在化しているためと示唆される。結果的に Fe-CN 間の化学結合が強固であり、充放電の安定性に寄与していると考えられる。したがって、高容量型 MnMn-PBA の安定性 (サイクル特性) 改善には、Fe のドーピングが有効であると考えられる。一方で、今回の実験結果では、予想に反して NiFe-PBA、MnFe-PBA とともに Li 挿入前の状態で Fe^{2+} の構造が強く観測された。過去に他施設にて行った MnFe-PBA の Fe XAS の結果から、PBA 系においては、放射光の強度が強すぎると本質的ではない電子状態 (電荷移動) を生じてしまう懸念があり (光照射効果)、今回もその可能性が排除できない。理想的な Fe^{3+} 低スピン状態は電子一個分の t_{2g} 軌道が空いており、電子が移動してきやすい状況にあると考えられるので、Li 挿入前の試料で本質的ではない Fe^{2+} の成分が強く観測されたと思われる。

[LVPO] LVPO の O 1s, V 2p HAXPES は予想に反し、V 2p 強度が非常に低いという結果になった。組成比では O : V = 6 : 1 であるが、クロスセクションを考慮に入れても、図 2 (a) の O 1s—V 2p の強度差は説明できない。HAXPES の検出深さは~20 nm と深いですが、試料表面付近に酸化物が出来ていたり、あるいは電解液の洗浄が不十分だったりする可能性が考えられる。したがって、O 1s については議論が困難である。図 2 (b) は V 2p 付近を拡大したものである。4.5 V→3 V→1.5 V と放電 (Li 挿入) するに従い、V の価数は 4 価→3 価→2 価と変化すると予測していた。4.5 V→3 V においては、低結合エネルギー側へシフトしているため価数が低くなっていることが確認でき、

定性的に正しい結果と考えられる。一方で、3 V→1.5 V 間では、高結合エネルギー側へ 1-2 eV 程度シフトしており、予想と大きく異なる結果となった。1.5 V という電位は大気中で不安定と考えられるため、正確に電子状態を観測できていない懸念がある。さらに、図 2 (a)を見ると、O 1s も同程度高結合エネルギー側へシフトしている。高結合エネルギー側へ一様にシフトしているとすると、HAXPES でしばしば問題となる反跳効果も疑う必要があると考えられる。しかし、このシフトが、なぜ 1.5 V の試料のみに生じているのかは不明である。

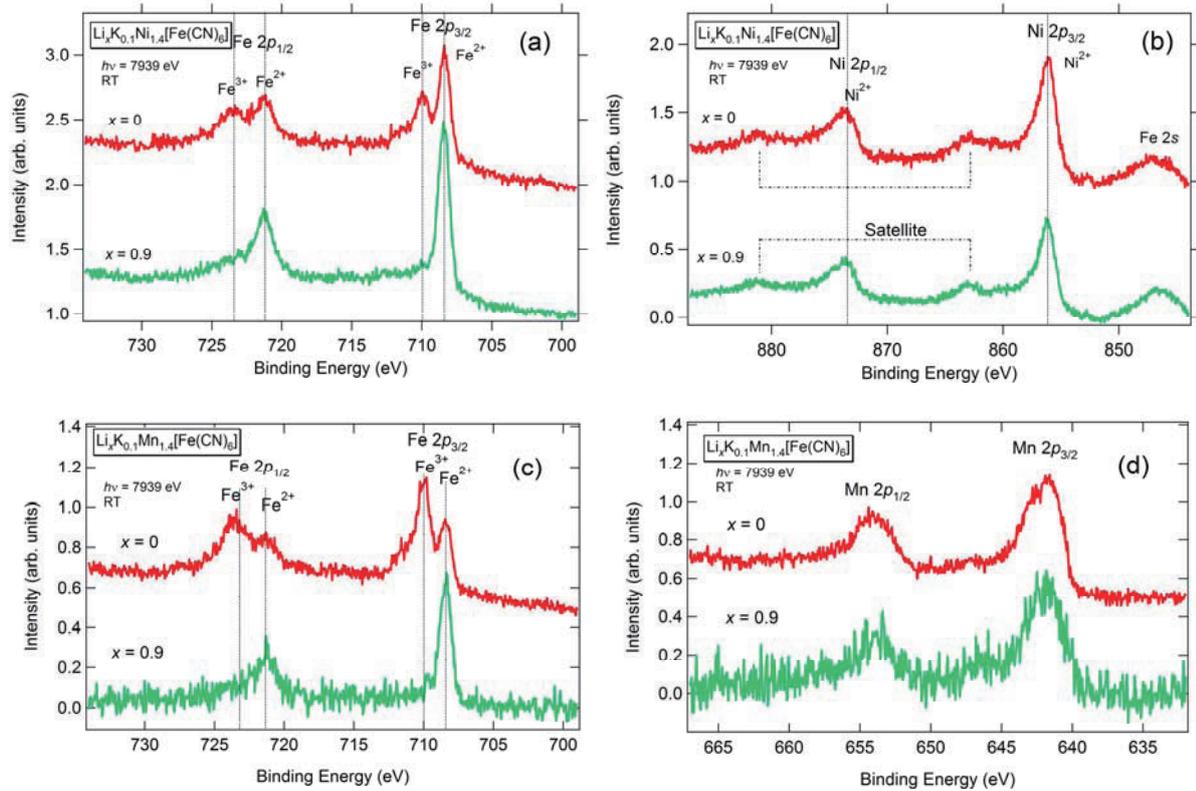


図 1. NiFe-PBA の Fe 2p (a), Ni 2p (b) HAXPES と MnFe-PBA の Fe 2p (c), Mn 2p (d) HAXPES

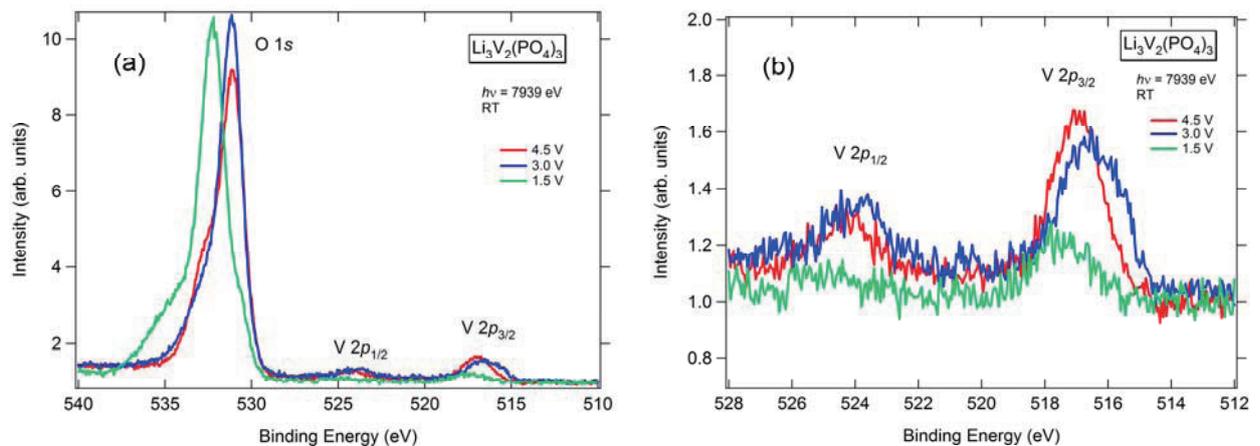


図 2. LVPO の O 1s-V 2p (a) HAXPES と V 2p 付近の拡大図(b)

今後の課題：

今回は、リチウムイオン電池正極材料の酸化還元反応の同定に HAXPES が有効であることが確認できた。しかし、一方で、PBA 系については光照射効果、LVPO については表面汚染や反跳効果などの本質的ではない効果が排除できていない可能性が高い。PBA に関しては、スリット等を利用して光の強度を落とす工夫を施したり、光強度が強くない偏向電磁石ビームラインを使った電子分光実験も併用したりすることが必要である。LVPO の表面汚染の問題（V 2p 強度が弱すぎる問題）の解決には、できるだけ試料を大気に曝さない工夫が必要である。また、できるだけ充放電測定直後に測定を行った方がよい。このことは、他の電池材料にも共通する課題である。今後 HAXPES を使って電極材料の電子状態の評価を行う場合、SPring-8 で充放電測定を行い、電極材料を大気に曝すことなく HAXPES チェンバーへ搬送することが理想である。この *In situ* 搬送系の開発と充放電測定ユニットを当該ビームラインに導入できるか、技術面・プロジェクト面の両方から検討していきたい。

参考文献：

- [1] M. Okubo et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2063 (2010).
- [2] S.-C. Yin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10402 (2003).