

## 表面修飾層がリチウム過剰系正極材料の バルクの構造に与える影響

### Influence of Surface Modification on Bulk Structure of Li-Rich Layered Cathode Materials

小林 玄器<sup>a</sup>, 入井 友海太<sup>a</sup>, 松本 太<sup>a</sup>, 伊藤 淳史<sup>b</sup>, 佐藤 祐一<sup>a</sup>, 崔 芸涛<sup>c</sup>, 孫 珍永<sup>c</sup>  
Genki Kobayashi<sup>a</sup>, Yuta Irii<sup>a</sup>, Futoshi Matsumoto<sup>a</sup>, Atsushi Ito<sup>b</sup>, Yuichi Sato<sup>a</sup>, Yitao Cui<sup>c</sup>, Jin-Young Son<sup>c</sup>

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

層状岩塩型構造のリチウム過剰系正極材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) は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]。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した活物質粒子表面の電子状態を BL46XU の硬 X 線光電子分光測定(HAXPES)により調べた。Al 1s 軌道の HAXPES 測定結果から、表面修飾層は最表面では  $\text{LiAlO}_2$  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  $\text{Li}(M_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  が形成されていることが明らかになった。

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(HAXPES)、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  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) 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)初期充電時の負荷逆な酸素脱離[3]、(ii)過酸化リチウムや炭酸リチウムなどの溶解析出反応[4]、(iii)格子内での可逆的な酸素のレドックス[5] 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、BL02B2 で行った X 線回折測定(2012A1622)から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾により格子が膨張傾向を示し、高温においては層状岩塩型構造が安定化されることが明らかになった。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層が Li 過剰系正極の表面およびバルクの構造に与える影響に着目し、硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) により正極粒子表面から約 40 nm までの電子状態を調べた。

#### 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)を変え、バルクと表面の光電子を検出した。バルクの情報を多く取り出したい測定は  $\text{TOA} = 80^\circ$  とし、表面の情報を多く含む測定では  $\text{TOA} = 15^\circ$  とした。Au  $4f_{7/2}$  の結合エネルギーを 84 eV とし、較正を行い、励起 X 線のエネルギーを 7939 eV とし、光電子エネルギーを結合エネルギーに変換した。

解析には IGOR の Multi-peak fitting を用いた。

### 結果および考察：

リートベルト解析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾による格子の膨張傾向が確認された。具体的には表面修飾により  $a$  軸が収縮し、 $c$  軸及び格子体積が膨張していた。この傾向が Li 過剰系正極から一部の Li が脱離した時の格子変化と一致していることから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は活物質粒子表面を覆っているだけでなく、正極表面と反応した相互拡散層を形成している可能性がある。図 1 に HAXPES 測定から得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した試料と比較対象である Al を置換固溶した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.183}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{0.583}]\text{O}_2$  の Al 1s のスペクトルを示す。光電子脱出角度(TOA)を  $80^\circ$  とし、粒子表面からバルク内部 40 nm の電子状態を調べた結果、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  より低エネルギー側に修飾層由来のスペクトルが観測された(図 1 (a))。この傾向は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層が  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  より低い結合エネルギーを持ち、 $\text{LiAlO}_2$  として形成されているという過去の報告と一致する[6]。また、スペクトルは単一のピークで解析することができず、高エネルギー側と低エネルギー側の両方向に主相と異なる微弱なスペクトルが検出された。これに対して、TOA を  $15^\circ$  にし、粒子表面から数 nm の電子状態を調べると、観測されたスペクトルは  $\text{TOA}80^\circ$  と同じエネルギーの 3 本のスペクトルで解析することができ、副相の強度が増加していた(図 1 (b))。つまり、これら二つの副相由来のスペクトルは、粒子表面付近に存在している可能性が高い。一方、図 1 (c)に示す遷移金属層内に Al が固溶した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.58}\text{Al}_{0.03}]\text{O}_2$  の測定結果においては、図 1 (a)、(b)で観測された低エネルギー側の副相のスペクトルと同程度の 1560 eV 付近に主相のスペクトルが観測された。このことから、この低エネルギー側のスペクトルは格子内に固溶した Al に起因すると考えられる。以上のことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾層は正極粒子表面の Li と反応して  $\text{LiAlO}_2$  に近い電子状態で存在し、正極との修飾層の界面には中間層として Li と Al が相互拡散した  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  が存在していると考えられる。Al の置換固溶が層状岩塩型構造の安定性を高めるために用いられていることを考慮すると、正極/修飾層界面に存在する中間層  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  は高温 X 線回折測定で観測された高温での構造安定性の向上に関与している可能性が高い。

### 今後の課題：

本課題で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した Li 過剰系正極材料の表面からバルクにかけての電子状態を調べた結果、表面修飾層と正極粒子の間に中間層  $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  が存在していることが示唆された。今後はこの中間層が充放電反応時の酸素のレドックスに与える影響を明らかにし、Li 過剰系正極材料の高性能化に資する知見を見出す。

### 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] A. R. Armstrong et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8694 (2006).
- [4] N. Yabuuchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4404 (2010).
- [5] M. Sathiyaraj, et al., *Chem. Mater.*, **25**, 1121 (2013).
- [6] A. T. Appapillai, et al., *Chem. Mater.*, **19**, 5748 (2013).

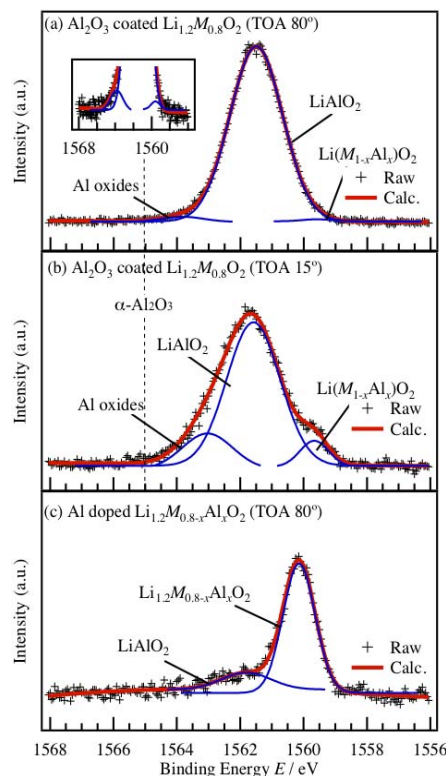


図 1. Al 1s スペクトル解析結果;  
(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修飾を施した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.183}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.583}]\text{O}_2$  ( $\text{TOA} = 80^\circ$ ), (b) ( $\text{TOA} = 15^\circ$ ),  
(c) Al を置換固溶した  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.183}\text{Al}_{0.03}\text{Mn}_{0.583}]\text{O}_2$  ( $\text{TOA} = 80^\circ$ )