

リチウムイオン電池正極活物質の電子状態に及ぼす Mg 添加の影響 Effect of Mg Substitution on the Electronic State of Transition Metal Element in a Positive Electrode Material for Lithium-ion Batteries

西村 友作, 野中 敬正, 岡 秀亮,
高木 秀樹, 佐々木 巖, 堂前 和彦
Yusaku F. Nishimura, Takamasa Nonaka, Hideaki Oka,
Hideki Takagi, Tsuyoshi Sasaki, Kazuhiko Dohmae

株式会社 豊田中央研究所
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

リチウムイオン電池正極活物質の中で電荷補償を担う $3d$ 遷移金属元素の電子状態に関する情報を得るために, Ni $L_{2,3}$, Co $L_{2,3}$, O K 各吸収端において Ni 系正極活物質の X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った. 満充電状態(state of charge [SOC] 100%)の Ni 系正極活物質中 Ni, Co, O の電子状態は, 実質的に Mg 添加によらないことがわかった.

キーワード: リチウムイオン電池, 軟 X 線 XAFS, 電子状態

背景と研究目的:

リチウムイオン電池(LIB)は正極($3d$ 遷移金属酸化物), 負極(黒鉛等)の間をリチウムイオン(Li^+)が挿入・脱離することにより充放電が行える二次電池である. 電池容量や耐久性といった性能は主に正極により制限される. これまでに筆者らの研究グループは層状 Ni 系正極活物質に着目し, 添加元素を加えることで耐久性の高い材料の開発に取り組んできた[1-4]. 正極材料の性能を向上させるためには, 充放電挙動ならびにその過程における原子・電子レベルでの状態を詳細に把握することが重要である.

正極では充電に伴い Li^+ が脱離し, 失われた電荷を補うために正極内に含まれる $3d$ 遷移金属元素の価数が増加する. 本課題では, LIB 正極活物質内の電荷補償を担う $3d$ 遷移金属元素および酸化物イオン O^{2-} の電子状態に関する情報を得るために, Ni $L_{2,3}$, Co $L_{2,3}$, O K 各吸収端において Ni 系正極活物質 $\text{LiNi}_{0.80-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05$) の XAFS 測定を行った.

実験:

XAFS 測定試料として, 満充電状態(SOC 100%)にある $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.80-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ or $0.05, y \sim 0$), 充電を行った後に Ar ガス雰囲気グローブボックス中で解体・洗浄したもの, Al 集電箔の上にカーボン導電助剤とともに塗工したものを用いた. 軟 X 線 XAFS 測定は BL27SU にて室温, 蛍光法で行った. 入射 X 線は回折格子で分光した. 試料は大気非曝露(Ar 雰囲気)で測定装置に導入し, XAFS 測定は超高真空雰囲気下で行った.

結果および考察:

図 1-3 に Mg 添加量 x の異なる NCA の Ni $L_{2,3}$, Co $L_{2,3}$, O K 各吸収端における XAFS スペクトルを示す. いずれの図においても同等のスペクトルが得られたことから, 満充電状態においては各吸収端で電子遷移に関連する軌道の電子状態は同等であり, Mg 添加の有無によらないことがわかった. この結果は Ni $1s2p$ RXES 測定の結果とも符合する.

今後の課題:

今後は XAFS スペクトルのシミュレーションを行い, これを踏まえて測定結果を解析することで, 電子状態(価数, 各軌道間の相互作用や軌道エネルギー)に関する議論を行う予定である.

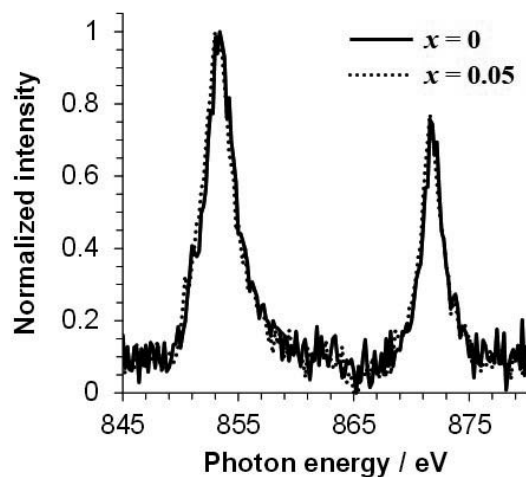


図 1. Ni $L_{2,3}$ 吸収端 XAFS スペクトルに及ぼす Mg 添加量 x の影響

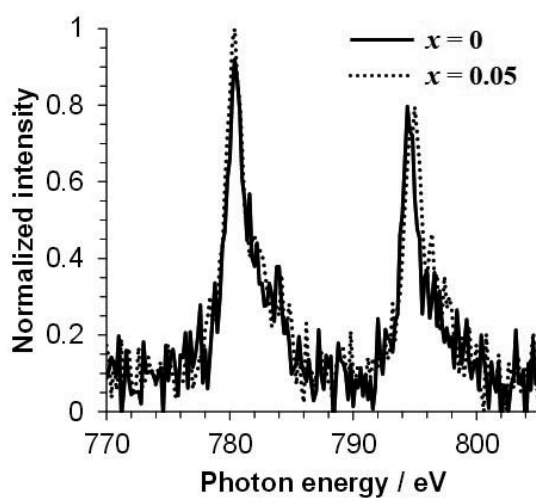


図 2. Co $L_{2,3}$ 吸収端 XAFS スペクトルに及ぼす Mg 添加量 x の影響

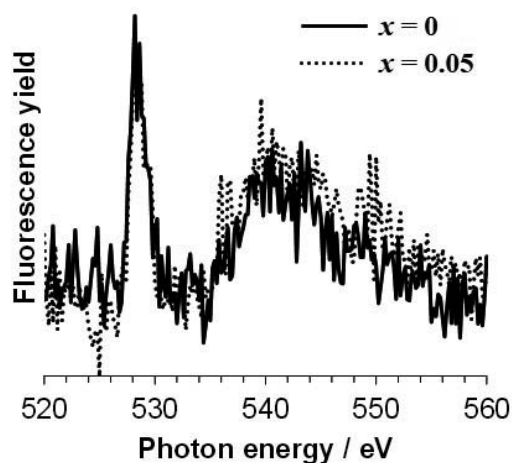


図 3. O K 吸収端 XAFS スペクトルに及ぼす Mg 添加量 x の影響

参考文献：

- [1] Y. Itou, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **146**, 39 (2005).
- [2] H. Kondo et al., *J. Power Sources*, **174**, 1131 (2007).
- [3] S. Muto et al., *J. Power Sources*, **205**, 449 (2012).
- [4] A. H. Tavakoli et al., *J. Electrochem. Soc.* **160**, A302 (2013).