

Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ の ⁶¹Ni メスバウアー分光測定 ⁶¹Ni Mössbauer measurements of Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂

世木 隆
Takashi Segi

(株)コベルコ科研
Kobelco Research Institute, Inc.

Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ はリチウムイオン二次電池正極材料として広く用いられている。過充電状態や長期サイクル試験を経た活物質は回折ピークのブロードニングを伴い結晶性の低下が示唆され、電池としての性能を失う。一方で Mössbauer スペクトルは原子核-電子間の超微細相互作用を反映して変化する為、回折では判りにくい非晶質材料におけるプローブ核の状態分析に応用されている。ここでは電荷補償を担う Ni をプローブ核とし、結晶性の低下と電池性能の関係を調べる為に Mössbauer 分光測定を実施した。その結果、過充電状態の NMC 正極は、充電状態の場合より Ni³⁺量が増大している可能性が示された。また、長期サイクル試験による NMC 正極の場合は磁気分裂幅の減少が認められた。これは充放電によるカチオンミキシングの進行が Ni 周辺に非磁性元素量を増加させた結果として解釈される。

キーワード： メスバウアー、リチウムイオン二次電池、⁶¹Ni、NMC、正極

背景と研究目的：

層状岩塩構造型正極材 Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ (NMC)は、その Ni が脱 Li による電荷補償を担う為、超微細構造を通じて電子状態の変化を理解する事は興味深い。一方、サイクル充放電試験や過充電試験を行った場合に X 線回折測定を行うと、回折ピークのブロードニングを伴う結晶性の変化を捉える事が出来る。Mössbauer 分光法は非晶質構造に対し適用できる分析手法であり、XRD と援用する事により詳細な劣化機構の知見が得られる。ここでは、未使用と過充電状態、長期サイクル試験を経た活物質について測定したので報告する。

実験：

今回の実験で用いた試料名は表 1 へまとめた。ここで SOC は充電状態(State of Charge)の略である。試料 B は過充電状態(SOC 180%)の Li イオン二次電池から得た。この場合、X 線回折によりブロードな回折ピークが得られる事を確認したものである。そして、試料 C は長期サイクル試験を行い SOC 0%の条件で解体し得た正極である。

今回の実験では、67.412 keV の X 線を透過でき、かつバリア性の高いラミネートフィルムを用いて試料を真空密閉し測定に供した。

表 1. 試料名と条件の違い

試料 A	未使用 NMC
試料 B	SOC 180%
試料 C	6100 回充放電後

放射光 Mössbauer 分光測定は、ビームライン BL09XU で実施した。二結晶分光器 Si(333)と Si(111)を用いて集光し入射 X 線のエネルギーは 67.417 keV とした。transmitter は ⁶¹Ni を 86 %富化したク NiV 合金箔を用いクライオスタットを用いて 40 K へ冷却し速度トランスデューサにより駆動させた。速度較正はレーザー干渉計による計測値から与えた。NMC の磁気転移点は 12 K である事を考慮し、試料温度は 6 K へ冷却した。

結果および考察：

未使用 NMC の測定結果を図 1 へ示した。横軸はドップラー速度に対応し縦軸はカウントである。放電状態の NMC は高スピン Ni^{2+} を含む事が知られているが、図 1A は 0 速度を中心に左右対称である点は配位子の対称性が高い事を示し、そして Zeeman 効果による磁気分裂成分が出現している点から、このスペクトルが主に高スピン Ni^{2+} で構成されていると解釈できる。

図 1B は過充電状態(SOC 180%)から得られたスペクトルを示した。前回報告において SOC 50% と SOC 100%において低スピン Ni^{2+} と Ni^{3+} 成分を含む事を示したが[1]、それらと較べるとこのスペクトル形状は異なる振る舞いを示した。これは低スピン Ni^{3+} 成分が増大した結果と推定される。八面体配位環境の低スピン Ni^{3+} は Jahn-Teller 歪みを示すが、この成分の増大が回折パターンをブロードニングさせた事と関係すると見られる。

試料 C は 6100 回充放電サイクル試験を経た放電状態の試料から得た結果である。図 1A と同様に高スピン Ni^{2+} が支配的と予想されるが、磁気分裂幅の減少が認められた。カチオンミキシングにより Ni 核周辺の非磁性元素(Co^{3+} または Li^+)数が増大した結果が考えられる。

今後より詳しい解析を進めそれぞれの状態における Ni の変化を議論する予定である。

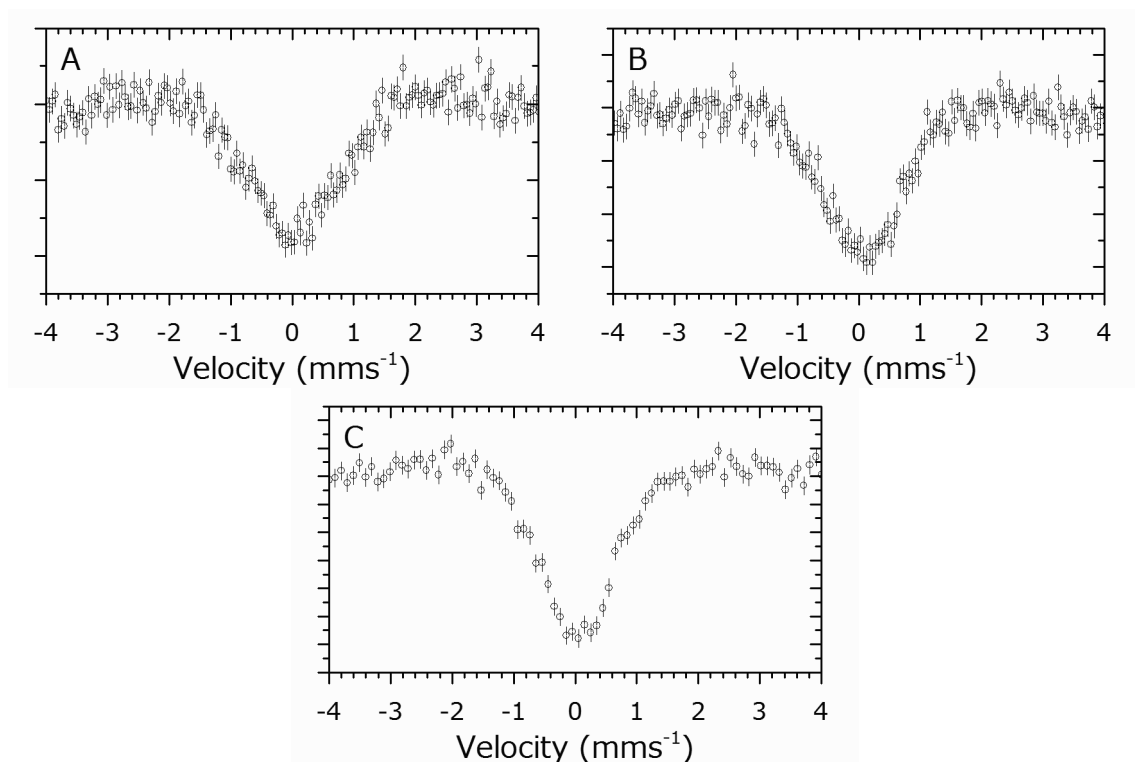


図 1. NMC 正極材の ^{61}Ni Mössbauer スペクトル(6 K)

謝辞：

本実験は京都大学 原子炉研究所 瀬戸 誠先生、小林 康浩先生と増田 亮先生、そして JASRI 依田 芳卓様のご協力を得て実施いたしました。感謝します。

参考文献：

[1] 世木隆、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), 2014A1552.