2015B1576 BL14B2

化学処理により欠陥を導入した高容量リチウムイオン電池正極材料 $Li_x(Mn,Co,Ni,Li)O_{2-\delta}$ の局所・電子構造解析

Local and Electronic Structure Analyses of $Li_x(Mn,Co,Ni,Li)O_{2-\delta}$ Based High-capacity Cathodes with Defects Introduced by Chemical Treatments

井手本 康[a], 石田 直哉[a], 北村 尚斗[a],
窪内 裕太[b], 林 一英[b], 松本 哲[b]
Yasushi Idemoto[a], Naoya Ishida[a], Naoto Kitamura[a],
Yuta Kubouchi[b], Kazuhide Hayashi[b], Satoshi Matsumoto[b]

[a]東京理科大学, [b]住友金属鉱山(株)
[a]Tokyo University of Science, [b]Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

高容量リチウムイオン電池正極材料の $Li(Mn,Ni,Co,Li)O_2$ について化学処理を行うことで結晶構造に欠陥を持つ試料を作製した。X 線吸収微細構造の XANES 領域において電子構造を、EXAFS 領域より局所構造をそれぞれ検討した。その結果、ショ糖還元処理により欠陥が生じると、Ni 周辺の配位環境に顕著な違いが現れて、Li^+と Ni^{2+}のミキシングを抑制する効果があることが明らかになった。

キーワード： リチウムイオン電池、正極、局所構造、X 線吸収微細構造

背景と研究目的：

近年、定置用・車載用に向けてリチウムイオン電池の高エネルギー密度化を目的とした材料開発が盛んに行われている。特に、正極材料の高容量化に向けた材料の候補として、Li 過剰の層状 Li_2MnO_3-$Li(Mn,Ni,Co)O_2$ 固溶体[$Li(Mn,Ni,Co,Li)O_2$]が精力的に研究されている。しかし、不可逆な反応によりその初回充放電ではクーロン効率が低いことが欠点の一つである。このような背景から、当研究室では Li_2MnO_3-$Li(Mn,Ni,Co)O_2$ における不可逆反応のメカニズムを解明するために、初回放電過程の局所構造解析を行い可逆安定相と見なせる相が存在することを突き止めた[1]。このような可逆安定相を直接合成することを最終目的として、まずは酸素の欠損と正極特性の関係に注目し、還元熱処理により最適な酸素組成を制御する技術を確立した[2]。さらに近年、ショ糖を用いた炭素還元熱処理を行うことで、正極のクーロン効率が簡便に改善されることを明らかにした[3]。加えて現在、酸化処理による脱リチウムにより、初期のリチウム量を制御する方法を開発している。上述した化学処理による脱リチウムおよび脱酸素と、遷移金属周辺の局所構造および電子構造の関係が明らかになれば、可逆安定相に類似した最適な固溶体材料の欠陥構造を構築することが期待される。以上の背景から、本研究は、X 線吸収微細構造(XAFS)測定を実施することで、欠陥を導入した $Li(Mn,Ni,Co,Li)O_2$ の局所・電子構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

Li 過剰正極材料 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6})O_2$ を測定対象とした。合成には共沈法を用いた前駆体に水酸化リチウム一水和物を混合して焼成することにより欠陥を持たない測定対象を得た。この試料に対してショ糖量を 0.03, 0.05, 0.07 mol/g 添加して焼成することでショ糖還元処理を行った。ショ糖還元処理により試料はリチウムまたは酸素を欠損した $Li_{1-x}(Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}Li_{0.2})O_{2-\delta}$ 組成と表記される。得られた試料について粉末 X 線回折測定による相の同定と、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP)による金属成分の組成分析を行った。また、正極特性は HS セルを用いた充放電サイクル試験で評価した。充放電過程における局所・電子構造を明らかにするため、XAFS 測定は初回充電後及び放電後の電極試料に対しても実施した。XAFS 測定は、得られた試料の粉末(約数十 mg；吸収端・組成により異なる)とチッ化ホウ素を混合して 10 mmφ のペレットを作製し、透過法により BL14B2 で行った。なお、測定は Mn, Ni, Co の各 *K* 吸収端について実施し、得られたデータは REX2000 で解析した。

結果および考察：

粉末X線回折測定を行った結果、試料はショ糖還元熱処理後も単一相を維持したが、回折ピークがブロードになりピーク強度比が異なった。特に、ショ糖量を 0.07 mol/g 以上添加した場合は、スピネル型構造と類似したパターンを示した。そのため、局所・電子構造解析はショ糖添加量 0.03 と 0.05 mol/g に対して行った。また、充放電サイクル試験の結果、未処理の試料では初回クーロン効率が 74%に対して、ショ糖添加量 0.03 mol/g の場合には 83%まで向上した。そのため、クーロン効率の観点で最適な添加量は 0.03 mol/g と判断される。

このような還元処理の影響を局所・電子構造の観点から考察するため、XAFS 測定を行った。Mn と Co の *K* 吸収端で比較した結果、ショ糖還元処理前後においてスペクトルに変化がないことが分かった。一方、Ni の *K* 吸収端ではショ糖還元による違いが明瞭に観測された(Fig.1)。ショ糖還元処理により、遷移金属で Ni だけが Ni^{2+}に向けて還元されることが判明した。この還元に対応した Ni 近傍の局所構造変化を調べるために EXAFS 振動のフーリエ変換を行った(Fig.2)。EXAFS スペクトルからショ糖添加量 0.05 mol/g では、Ni の第一近接ピークにおいて、近距離側の肩が強く見られたが、0.03 mol/g の場合はほとんど分離しない事が分かった。この肩のピークは、Ni の配位環境が異なる局所領域を示唆しており、Ni^{2+}が Li^{+}のサイトに移動してピークが分離したと考えられる。ショ糖添加量 0.03 mol/g の場合は、Ni の配位環境は局所的な違いがないと考えられるため、Li^{+}と Ni^{2+}のカチオンミキシングが抑制された構造と解釈される。カチオンミキシングは、リチウムの挿入・脱離を阻害するため、カチオンミキシングの少ないショ糖添加量 0.03 mol/g の時に最もクーロン効率が高い一因であることを支持した。

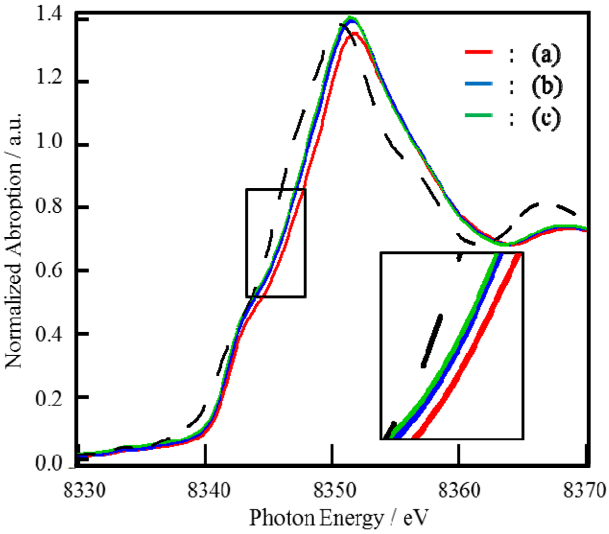

Fig.1. XANES spectra of Ni *K*-edge for (a) the pristine $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6})O_2$, (b) the reduced sample by calcination with 0.03 mol/g, and (c) with 0.05 mol/g of sucrose.

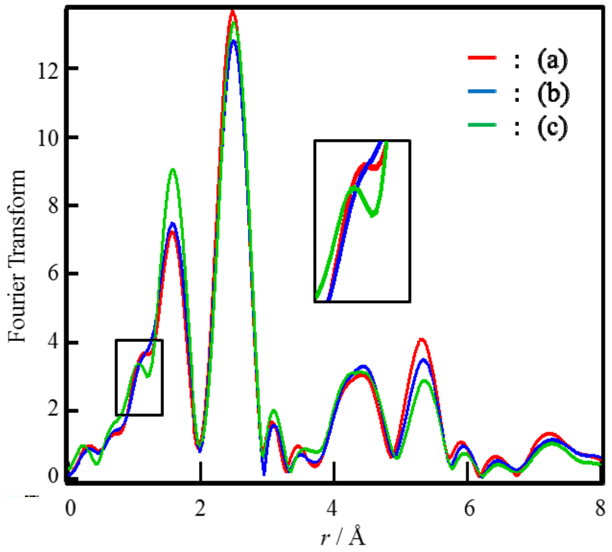

Fig.2. Fourier transformed EXAFS spectra observed at Ni *K*-edge for (a) the pristine $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6})O_2$, (b) the reduced sample by calcination with 0.03 mol/g, and (c) with 0.05 mol/g of sucrose.

今後の課題：

今後は、EXAFS ピークフィッティングにより局所構造を解析する。Ni の配位環境について充電途中や異なる化学処理の試料を検討するとともに、遷移金属組成比を変えた試料についても検討する。また、放射光X線全散乱と組み合わせることで局所構造解析の信頼性を高める試みを行う。

参考文献：

[1] Y. Idemoto et al., *Electrochim. Acta*, **153**, 399-408 (2015).
[2] Y. Idemoto, T. Kashima, N. Kitamura, *Electrochemistry*, **80**, 791 (2012).
[3] 中山征司　他、第 55 回電池討論会講演要旨集, p.36 (2014).