

化学的脱リチウム処理した $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ の結晶・電子構造の リチウム組成依存

Lithium-Composition Dependence of Crystal and Electronic Structures of Chemically-Delithiated $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$

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)
^aTokyo University of Science, ^bSumitomo Metal Mining Co., Ltd.

リチウムイオン電池用正極材料として期待されている $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ について化学処理を行った試料を作製し、放射光 X 線回折図形を用いた構造解析により、結晶・電子構造と電池特性との相関関係を検討した。その結果、 NO_2BF_4 処理を用いた化学酸化によりリチウムを脱離させることが可能であるが、電気化学的な充電とは異なる結晶・電子構造を有することがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、正極、回折、結晶構造解析

背景と研究目的：

リチウムイオン電池の用途は、近年、小型電子機器から電気自動車や定置用電源へと拡大しつつある。そのため、正極材料の高エネルギー密度化を目的とした研究が精力的に行われており、4.5 V vs. Li/Li^+ 以上の充電により $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の高容量を示すリチウム過剰の層状岩塩型 $\text{Li}_{1+z}(\text{Mn,Ni,Co})_{1-z}\text{O}_2$ が着目されている。しかし、この材料を実用化するためには、初期充放電過程におけるガスの放出や、大きな不可逆容量、さらに低いレート特性といった多くの課題を克服する必要がある。そこで様々な前処理が検討されており、例えば真空還元熱処理により、結晶構造中のリチウムと酸素の占有率が低下し、クーロン効率が向上(不可逆容量の低減)することが確認されている[1]。また、より簡便な化学処理による特性の改善も検討されており、炭素還元処理による酸素の占有率の低下によってもクーロン効率が改善することが報告されている[2]。したがって、種々の前処理条件を検討し、その結晶構造と電池特性の関係を明らかにすることは、工業的に極めて重要な価値がある。

このような背景から、本研究では正極材料として特に $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ に着目し、化学的な酸化処理によるリチウム脱離が充放電特性に及ぼす影響を検討した。また、化学処理後の試料および充電・放電後の正極について放射光 X 線回折測定を行い、リートベルト法により結晶構造を明らかにするとともに、最大エントロピー法(MEM)により電子密度分布の可視化を行った。これにより、化学的な酸化処理が、結晶・電子構造と充放電特性に与える影響を検討することを目的とした。

実験：

$\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ は各遷移金属の硝酸塩と水酸化リチウム一水和物を用いた共沈法により合成した。この試料に対して、アセトニトリル溶媒に溶解した NO_2BF_4 等を用いた化学酸化(脱リチウム)を行い、リチウム欠損量 x の異なる試料を用意した。このとき、処理時間や NO_2BF_4 濃度を変えることにより、リチウム欠損量を制御した。得られた $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ について、粉末 X 線回折測定による相の同定と ICP 発光分光分析による組成分析、酸化還元滴定による遷移金属の平均価数の評価を行った。充放電特性と組成の関係を明らかにするため、各試料について 0.1 C の定電流、2.5~4.8 V vs. Li/Li^+ の条件で充放電サイクル試験を行った。

このようにして準備した化学処理後の試料および充電・放電後の正極をリンデマンガラスのキャピラリー($\phi=0.3 \text{ mm}$)に封入し、室温で放射光 X 線回折測定(波長 0.5 \AA , BL19B2)を行った。得ら

れた回折データをリートベルト法(Rietan-FP)および最大エントロピー法(MEM: Dynomia)により解析し、結晶構造と電子密度分布を検討した。

結果および考察：

粉末 X 線回折測定の結果、共沈法により合成した $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})_{0.8}\text{O}_2$ は、過剰のリチウムが遷移金属層に存在する空間群 $C2/m$ の層状岩塩型構造の単一相であった。また、組成分析から、金属成分の組成はほぼ仕込組成どおりであることがわかった。この試料について NO_2BF_4 処理を行った結果、化学的にリチウムを脱離した $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})_{0.8}\text{O}_2$ を合成可能であることがわかった。また、 NO_2BF_4 溶液の濃度および処理時間の増加に伴ってリチウム脱離量が増加し、欠損量 x を 0~0.9 の範囲で制御できることが明らかになった。さらに、組成分析と価数分析により、リチウム脱離量が多くなると酸素量が減少する傾向があることも明らかになった。このような変化は電気化学的な脱リチウム(充電)に見られる傾向と同様である[3]。

NO_2BF_4 による化学的な脱リチウム過程が結晶構造に及ぼす影響を詳細に検討するため、化学処理後の試料について回折測定を行い、リートベルト解析を行った。その結果、リチウム層からだけでなく、遷移金属層からもリチウムが脱離することがわかった(Fig.1)。このような傾向は電気化学的な脱リチウム過程と同様であった[3]。しかし、格子定数に着目すると、 NO_2BF_4 処理による脱リチウムと電気化学的充電では、リチウム組成に対する変化が異なっていた。このことは、化学的脱リチウム処理が結晶構造に与える影響は、電気化学的充電とは異なることを意味しており、化学的な脱リチウム処理が充放電特性に影響を及ぼす一因であることを示唆している。

さらに、MEM により電子密度分布を可視化した結果(Fig.2)、化学処理により $2b$ サイト(遷移金属サイト)と $4i$ サイト(酸素サイト)の電子密度分布に特に顕著な変化が見られた。このような傾向は電気化学的充電とは異なるものであり、化学処理が結合性にも影響を及ぼしていることを示唆している。

今後の課題：

今後は、軽元素に関する知見を得るのに有効な中性子回折・全散乱データを相補的に利用し、その結晶構造を詳細に検討していく。これにより、化学的な酸化処理(脱リチウム処理)が、結晶・電子構造と充放電特性の相関関係に与える影響を詳細に明らかにしていく。

参考文献：

- [1] Y. Idemoto, T. Kashima, N. Kitamura, *Electrochemistry*, **80**, 791 (2012).
- [2] 中山征司 他、第 55 回電池討論会講演要旨集, p. 36 (2014).
- [3] Y. Idemoto et al., *J. Power Sources*, **273**, 1023 (2015).

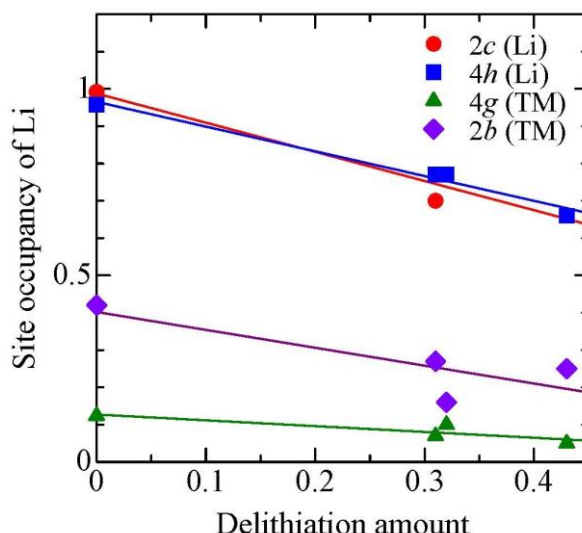


Fig.1. Site occupancies of Li at Li and transition-metal sites of the chemically-delithiated $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as a function of the delithiation amount, x .

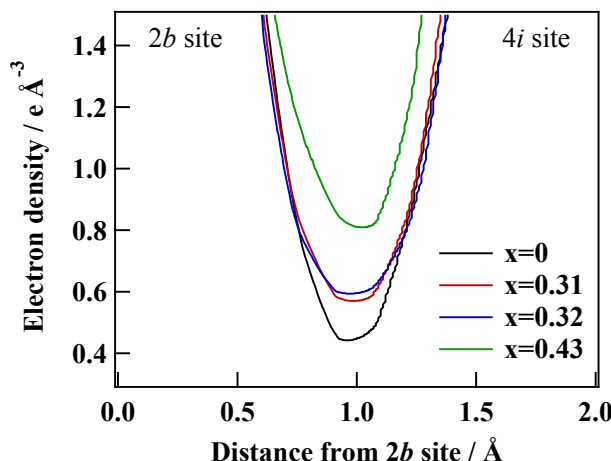


Fig.2. Line profiles of electron densities between $2b$ (the transition-metal site) and $4i$ (the oxygen site) of the chemically-delithiated $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$.