

Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ の ⁶¹Ni メスバウアー分光学的研究 Synchrotron Radiation-based ⁶¹Ni Mössbauer Spectroscopic Study of Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂

世木 隆
Takashi Segi

(株)コベルコ科研
KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.,

Li イオン二次電池正極材料である Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ の放射光 ⁶¹Ni Mössbauer 分光法を行い、3 種類の Ni の超微細構造を解析した。遷移金属サイトは低スピン Ni³⁺ と約 11T の内部磁場を有する高スピン Ni²⁺ が、Li イオンサイトには低スピン Ni²⁺ がそれぞれ 76:12:12 の比率で含むと解釈出来た。スペクトル形状は対称的で Jahn-Teller 歪みの寄与は小さいように見えるが、これは内部磁場と電場勾配テンソルが非並行である事が原因と推定された。

キーワード： ⁶¹Ni、Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂、リチウムイオン二次電池、メスバウアー

背景と研究目的：

Li イオン二次電池正極材は LiCoO₂ を始め様々な材料が用いられているが、酸化還元反応に Ni が関わる Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ (NMC) は現在多くの分野で用いられている。最近、NMC を改良した新たな正極材料として Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ (NMC811) 材料が注目されている。Ni 量を増大させる事により充電容量が増大しているが、サイクル特性等の改良も必要で、電荷補償を担う Ni イオンの詳しい挙動の理解が求められている。放電状態の NMC811 の Ni イオンは、(a) 遷移金属サイトを占有した Ni³⁺ (*S*=1/2, *d*⁷) が主成分であり、次いで、(b) (a) と同一の結晶学的等価位置を占有した Ni²⁺ (*S*=1, *d*⁸) と (c) カチオンミキシングとして知られる Li サイトを占有した Ni²⁺ が小数共存していると言われている[1]。この様に複雑な Ni イオンの振る舞いを正しく解釈する為にはサイト選択性を持った Ni-61 Mössbauer 分光法が最適である。

短寿命核種である ⁶¹Ni-Mössbauer 分光法を行うには放射光利用が有効であるので、本研究では NMC811 の ⁶¹Ni-Mössbauer 分光測定を初めて行い、そのスペクトルの解析を試みた。

実験：

測定用試料は Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ 粉末である。予め XRD パターンを取得した結果、その回折パターンは層状岩塩構造である事を確認した。また、その格子定数(*a*, *c* それぞれ 0.2893 nm と 1.4240 nm) は NMC811 の文献値[2] (*a*, *c* それぞれ 0.2894 nm と 1.4240 nm) 近い。また、リートベルド法によりカチオンミキシング量を求めた結果、遷移金属サイトと Li サイトを占有した遷移金属イオンの比率は 83: 17 と見積もられた。

⁶¹Ni の放射光 Mössbauer 分光法は BL09XU で実施した。試料温度は 6 K とした。詳しい実験条件は、文献[3, 4, 5]へ示した通りである。

結果および考察：

図 1 は NMC811 の ⁶¹Ni Mössbauer スペクトルを示した。横軸はドップラー速度を、縦軸はカウント値にそれぞれ対応する。NMC811 は LiNiO₂ の一部の Ni イオンを Mn および Co イオンへ置換した構造である事を考えると、LiNiO₂ に対する先行研究[6]と同様の解析モデルでその超微細構造が解釈できると考えられる。しかしながら、NMC811 のスペクトル形状が横軸 0 mms⁻¹ に対し対称的である点から、以下の様に考察した。例えば、NMC811 の主成分である Ni は、O 原子により八面体的に取り囲まれた Ni³⁺ (*S*=1/2, *d*⁷) イオンである。それ故に Jahn-Teller 歪みにより電場勾配テンソル *V*_{zz} ≠ 0 になる為に、スペクトル形状は非対称になる筈である。そこで、ここでは内部磁

場と V_{zz} が非並行であると仮定し、図 2 へ示した量子化軸の角度 β をフィッティングパラメータとして追加した。

また、アイソマーシフトと半値幅はそれぞれ 0 mms^{-1} と自然線幅である 0.8 mms^{-1} とし、文献[6]を再現する様にサブスペクトル (b) と (c) の面積比は等しくなるように固定した。これによる解析結果を表 1 へ示した。

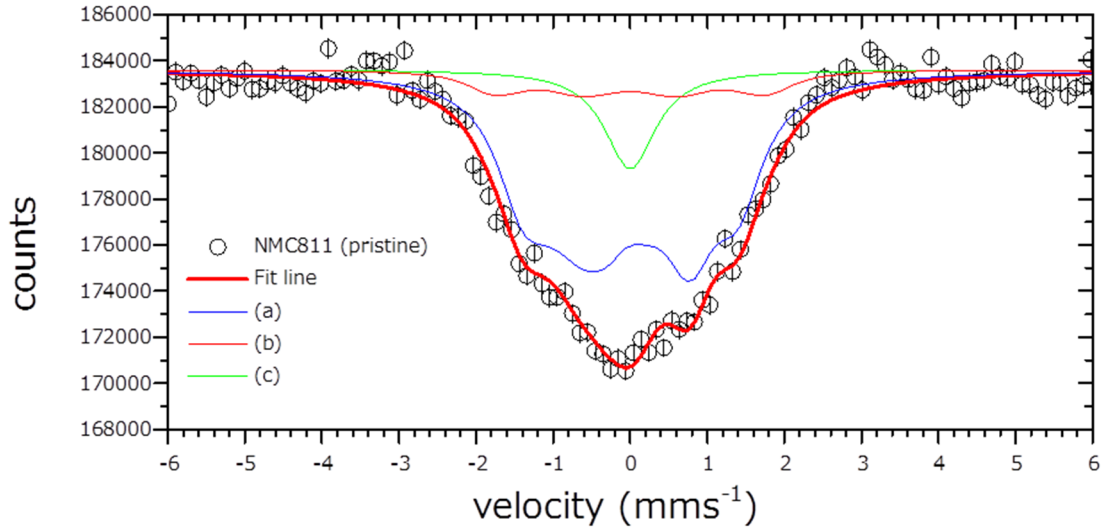


図 1 NMC811 の ^{61}Ni 放射光 Mössbauer スペクトル (6K)

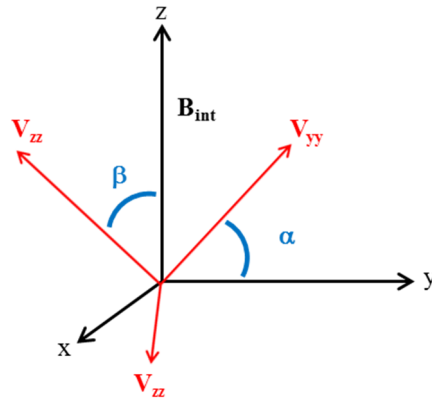


図 2 量子化軸

表 1 得られた Mössbauer パラメータ

| | $B_{\text{int.}}(\text{T})$ | $V_{zz}(10^{21} \text{ mV}^{-2})$ | $\beta(\text{deg.})$ | Area ratio (%) |
|-----|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------|
| (a) | 4 | -25 | 65 | 76 |
| (b) | 11 | - | - | 12 |
| (c) | - | - | - | 12 |

表 1 へ解析結果を示した。サブスペクトル(a)は Jahn-Teller 歪みを伴う低スピン Ni^{3+} 成分として解釈できる。 LiNiO_2 の Ni 磁気モーメントは c 軸へ配向している事が報告されているが[7]、この知見を用いると図 3 へ示した様に V_{zz} は Ni イオンを取り囲む O 原子の方向へ配向している可能性が挙げられる。 V_{zz} の符号と大きさは、充電状態の NMC から得られた低スピン Ni^{3+} 成分とほぼ同等であった[3]。

サブスペクトル(c)の面積強度は Li サイトを占有した Ni 量を反映する。 ^{61}Ni Mössbauer 分光法による遷移金属サイトと Li サイトを占有したサブスペクトルの面積比は 88:12 であり、この値は XRD リートベルド法による解析結果と近い。そしてサブスペクトル(b)と(c)の超微細構造は、先行研究[6]の解析結果と良く一致し、 LiNiO_2 と NMC811 における Ni の電子状態は近いと考えられる。

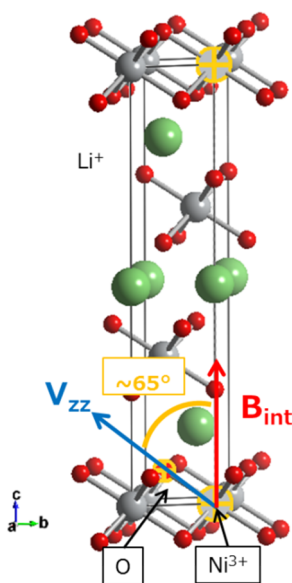


図 3 単位胞と B_{int} 、 V_{zz} の関係

今後は充電状態が異なる試料を測定する事により、Ni の酸化還元機構をより詳細に明らかにする計画である。

参考文献：

- [1] J. M. Wikberg, M. Dahbi, I. Saadoun, T. Gustafsson, K. Edström and P. Svedlindh, *Journal of Applied Physics*, **108**, 083909 (2010).
- [2] J. Li, L. E. Downie, L. Ma, W. Qui and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A1401, (2015).
- [3] T. Segi, R. Masuda, Y. Kobayashi, T. Tsubota, Y. Yoda and M. Seto, *Hyperfine Interact*, **237**, 7 (2016).
- [4] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, *Physical Review Letter*, **102**, 217602 (2009).
- [5] R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga and M. Seto, *Applied Physics Letters*, **104**, 082411 (2014).
- [6] V. Ksenofontov, S. Reiman, D. Walcher, Y. Garcia, N. Doroshenko and P. Gülich, *Hyperfine Interact*, **139/140**, 107 (2002).
- [7] J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, P. L. Russo, D. Andreica, A. Amato, K. Ariyoshi and T. Ohzuku, *Physical Review*, **B78**, 144412 (2008).

謝辞：

本研究は、京都大学 瀬戸 誠先生、小林 康浩先生、増田 亮先生、そして高輝度光科学研究センター 依田 芳卓様のご協力を得て実施いたしました。御礼申し上げます。