

Rietveld・MEM解析による Li_3NbO_4 を母体とするリチウムイオン電池用正極材料の充放電過程における結晶・電子構造の検討

Investigation on Crystal and Electronic Structures of Li_3NbO_4 -Based Cathodes for Lithium Ion Battery by Rietveld and MEM Analyses

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Yasuhiro Harada^b, Tetsuya Sasakawa^b

^a東京理科大, ^b(株)東芝
^aTokyo University of Science, ^bToshiba Co., Ltd.

新規リチウムイオン電池用正極材料として期待されている $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb},\text{M})_{1-x}\text{O}_2$ (M: 遷移金属) について放射光 X 線回折を行い、結晶・電子構造解析を行った。また、全散乱測定の結果を併用して局所構造を検討した。その結果、Li の周辺に Nb が存在しやすいことが明らかとなり、金属-酸素間の結合性にも顕著な影響を及ぼすことが示唆された。

キーワード: 回折、リチウムイオン電池用正極材料、結晶・電子構造

背景と研究目的:

リチウムイオン電池は様々な小型モバイル機器の電源として幅広く用いられてきたが、近年、環境・エネルギー問題が喫緊の課題となっていることを受け、車両用電源やスマートグリッドへの応用も推進されている。このような用途の多様化・拡大に対応するため、リチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化が期待されており、従来利用されてきた層状岩塩型構造を有する LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ 、スピネル型構造を有する LiMn_2O_4 に代わる新たな高エネルギー密度正極材料の探索が精力的に進められている。近年報告された Li_3NbO_4 を母体とする固溶系材料 [$\text{Li}_{1+x}(\text{Nb},\text{M})_{1-x}\text{O}_2$ と表記可能] は最大で約 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の放電容量を示し、充放電過程における不可逆容量も小さいため、有望な次世代正極材料であると考えられるが、遷移金属 M の種類によって正極特性が大きく異なることが知られている[1, 2]。第一原理計算等により遷移金属 M と酸素の共有結合性が正極特性を決定する一因であることが示唆されているが、実験的なアプローチによって原子配列や結合性を系統的に調べた例はなく、新規材料の設計指針ははまだ確立されていない。

そこで本申請では、放射光 X 線回折データを用いた Rietveld 法による結晶構造解析と最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布の可視化に着目し、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb},\text{M})_{1-x}\text{O}_2$ の結晶・電子構造と正極特性の関係を検討することを目的とした。また、別課題で実施している高エネルギー X 線回折測定(全散乱測定)から得られた 2 体分布関数を同時に解析することにより、各金属の分布とその周辺の局所構造の解明も試みた。

実験:

本研究では既報の $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$ を中心に Li_3NbO_4 系材料を固相法により合成した。得られた試料について、事前に実験室系の X 線回折測定により相の同定を行い、ICP 発光分光分析により金属成分の組成を決定した。また、得られた試料を正極とした充放電試験により、正極特性を評価した。合成した粉末と充放電試験後の電極を十分に粉碎した後、リンデマンガラスのキャピラリー(直径 0.3 mm)に充填し、放射光 X 線回折パターンを室温で測定した(波長 0.8 Å)。得られたデータを用いて Rietveld 法(Rietan-FP)による結晶構造の精密化と MEM による電子密度分布の解析(Dynsomnia)を実施し、VESTA により結晶・電子構造を可視化した。また、高エネルギー X 線回折測定(BL04B2, SPring-8)により得られた 2 体分布関数を同時に解析する場合は、逆モンテカルロ法(RMCProfile)を適用した[3, 4]。このとき、初期構造は Rietveld 法により精密化した単位格子を拡張することにより作成した。

結果および考察：

合成した Li_3NbO_4 系材料について粉末 X 線回折測定を行った結果、いずれの試料も単一相であった。また、ICP 発光分光分析により金属成分の組成は仕込み組成通りに制御できていることを確認した。これらの試料についてボールミルを用いてカーボンを複合化し、充放電試験を行った結果、 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ を超える放電容量を示すことが確認できた。

これらの試料の結晶・電子構造を明らかにするため、放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析(空間群 $Fm-3m$)を行い、得られた結晶構造因子をもとに MEM による電子密度分布の解析を行った。一例として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ と $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$ について金属-酸素間の電子密度のラインプロファイルを図 1 に示す。この図から明らかなように遷移金属の違いにより金属-酸素間の共有結合性に顕著な変化が見られた。 Li_3NbO_4 系材料では酸素の酸化還元が充放電に寄与していると報告されているが、このような金属-酸素間の共有結合性の相違が重要な役割を担うと考えられる。

さらに、各金属周辺の局所構造を明らかにし、電子構造との関係をより明確にするため、高エネルギー X 線回折測定により得られたデータも併用した逆モンテカルロモデリングを行った。Fig. 2 に $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ の解析結果の一例を示す。得られた原子配列から、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ では Li の周辺に Nb が存在しやすい傾向が見られた。このことは Nb が Li の拡散を阻害していることを示唆している。また、各金属の周辺の歪みを検討した結果、結合長および結合角の変化より Nb 周辺の歪みが大きいことが示唆された。さらに、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb},\text{M})_{1-x}\text{O}_2$ の遷移金属種 M が、原子配列に影響を及ぼすことが明らかになった。

今後の課題：

今後は、他の合成条件および充放電過程の電極についても結晶・電子構造解析を行う。また、2 体分布関数等のデータを併用することにより、局所構造についても詳細な検討を行う。これにより、充放電特性に及ぼす影響を明らかにし、最適な組成を探索する。

参考文献：

- [1] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama et al., *PNAS*, **25**, 7650 (2015).
- [2] M. Nakajima, N. Yabuuchi, *Chem. Mater.*, **29**, 6927 (2017).
- [3] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 335218 (2007).
- [4] N. Kitamura, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **123**, 637 (2015).

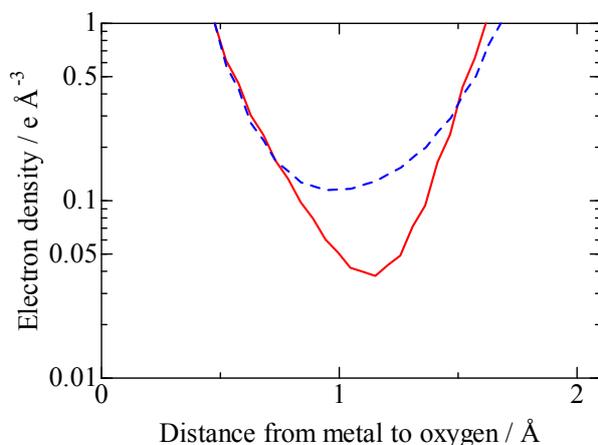


Fig. 1 Line profiles of electron densities of $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ (Red solid line) and $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$ (Blue broken line).

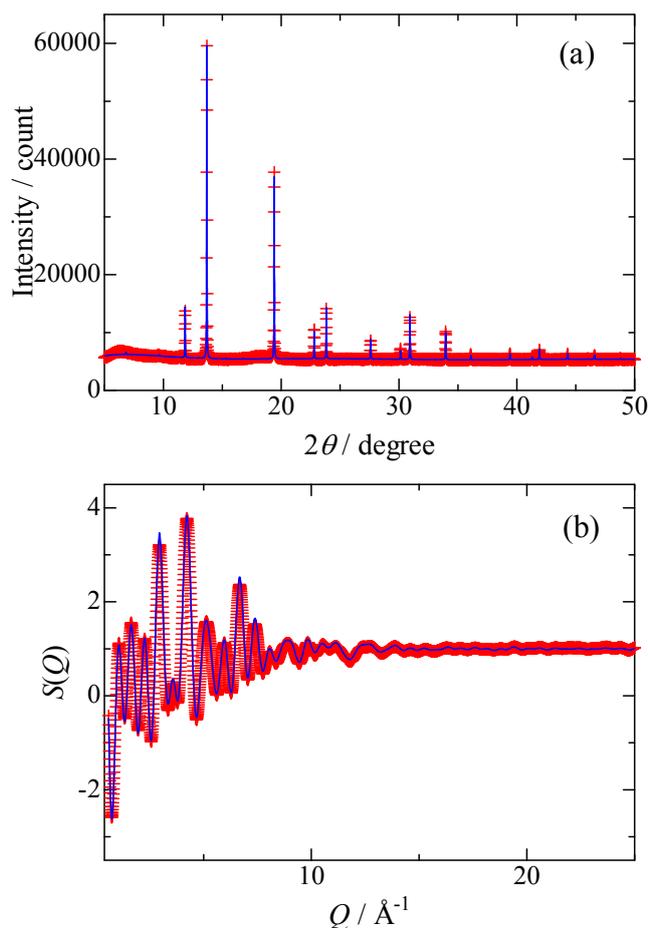


Fig. 2 (a) X-ray Bragg profile and (b) convolved X-ray structure factor $S(Q)$ of $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$. Red plus marks and blue solid line represent the experimental data and the reverse Monte Carlo model, respectively.