

## 点欠陥を導入したリチウム過剰層状マンガン酸化物系正極材料における 充放電過程の局所・電子構造

### Local and Electronic Structures during Charge and Discharge Processes for Lithium-Rich Layered Manganese Oxide-Based Cathode after Point-Defect Introduction

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

<sup>a</sup>東京理科大学, <sup>b</sup>住友金属鉱山(株)

<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

化学処理により点欠陥を導入した  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{2.8}$  を合成し、その電子・局所構造を明らかにするため、遷移金属の K 吸収端について透過法により XAFS 測定を行った。その結果、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$  処理によりリチウム欠損を導入した試料では、特に Mn の電子構造とその周辺の局所構造に大きな変化が見られた。

キーワード： Lithium-ion battery, Cathode, Lithium-rich layered manganese oxide, XAFS

#### 背景と研究目的：

従来、リチウムイオン電池は小型電子機器の電源として幅広く用いられてきたが、近年、車両用・定置用電源への応用も期待されるようになり、多様な用途での実用化が進みつつある。それに伴い、既存の正極材料の性能を大きく凌駕する新規材料の創製が求められており、このような材料の候補の1つとして、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{LiMO}_2$  (M: 遷移金属) の固溶体、つまりリチウム過剰層状マンガン酸化物系材料が着目されている。この材料における過剰なリチウムは、既存の材料よりも高い放電容量に寄与するが、初期充電過程(脱リチウム過程)において酸素が脱離するため、大きな不可逆容量と安全性の低下の原因にもなっている。したがって、実用化するためにはリチウム欠損量と酸素欠損量の制御が必要不可欠である。

このような背景から我々の研究グループでは、酸化あるいは還元処理によりリチウム欠損量と酸素欠損量を制御した  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})_{0.8}\text{O}_{2.8}$  を合成し、これらの点欠陥の導入が電極特性に及ぼす影響を検討してきた。その結果、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$  を用いた化学処理によりリチウム欠損量の制御が可能であり、その脱リチウム後の結晶構造は電気化学的な充電による脱リチウム状態と異なっていることを明らかにしてきた[1]。また、真空還元熱処理あるいはショ糖を用いた化学的な還元処理により、酸素欠損量(遷移金属の価数)の制御が可能となり、初期充放電における不可逆容量を低減できることを明らかにしてきた[2, 3]。これらのことを考慮すると、合成時に意図的に点欠陥を導入することで電極特性の改善が実現できると考えられるが、その詳細は依然明らかになっていない。そこで本研究では、各種化学処理によりリチウムあるいは酸素欠損を導入した  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{2.8}$  に着目し、これらの点欠陥が遷移金属周辺の電子・局所構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

#### 実験：

各遷移金属の硝酸塩と水酸化リチウム一水和物を出発原料とする共沈法により得られた前駆体を、仮焼(600°C, Air, 15 h)、本焼(950°C, Air, 15 h)することにより  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$  を合成した。この試料についてアルゴン雰囲気下で  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  処理を行い[1]、リチウム欠損量の異なる試料を用意した。また、ショ糖を用いた化学還元により酸素空孔を導入した試料も合成した[3]。得られた試料は X 線回折測定により相同定し、ICP 発光分光分析により金属成分の組成を評価した。また、HS セルを用いた充放電サイクル試験により正極特性を検討した。各化学処理により点欠陥を導入した試料とチッ化ホウ素を混合してペレットを作製し、透過法により Mn, Co, Ni の K

吸収端について XAFS 測定 (BL14B2) を行った。得られたデータを REX2000 を用いて解析した。

### 結果および考察：

粉末 X 線回折測定より、合成した  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$  は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  型構造 (空間群  $C2/m$ ) の単一相であることがわかった。また、ICP 発光分光分析より金属成分の組成は仕込組成どおりに制御できていることを確認した。充放電試験により、 $200 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える初回放電容量 ( $229 \text{ mAh g}^{-1}$ ) を示すことを確認した。さらに、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$  を用いた化学処理後の試料について組成分析を行った結果、同処理によるリチウム組成の減少が確認され、その欠損量は  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  の使用量と処理時間で制御できることが明らかになった。

$\text{NO}_2\text{BF}_4$  処理による遷移金属の電子構造とその周辺の局所構造の変化を明らかにするため、各遷移金属の K 吸収端について XAFS 測定を行った。一例として Fig. 1 (a) に Mn の XANES スペクトルを示す。この図から明らかなように、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$  処理によりプレエッジおよび吸収端のスペクトル形状が変化しており、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$  を用いたリチウム欠損の導入により Mn の電子状態が大きく変化していることが明らかになった。また、Ni と Co についてはリチウム欠損に伴い、高エネルギー側へのピークシフトが見られ、酸化していることがわかった。

Fig. 1 (b) に Mn K 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを示す。Mn-M (M: 遷移金属) に対応するピークの強度に大きな変化は見られないものの、Mn-O のピーク強度に顕著な減少が見られた。このことは  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  処理により Mn 周辺から酸素が脱離していることを示唆している。また、Ni 周辺の局所構造には大きな変化は見られたが、Co 周辺については顕著な変化は見られなかった。したがって、化学処理は Co 周辺の局所構造に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

### 今後の課題：

今後は、酸化還元滴定により酸素量を決定し、EXAFS スペクトルのフィッティングにより遷移金属周辺の歪み等の局所構造を詳細に検討していく。さらに、化学的脱リチウム処理と電気化学的な充電の相違を明らかにし、充放電過程の電子・局所構造と電気化学特性の関係を考察していく。

### 参考文献：

- [1] N. Ishida, N. Tamura, N. Kitamura, Y. Idemoto., *J. Power Sources*, **319**, 255 (2016).
- [2] Y. Idemoto, T. Kashima, N. Kitamura, *Electrochemistry*, **80**, 791 (2012).
- [3] 中山 征司, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康, 第 55 回電池討論会講演要旨集, p. 36 (2014).

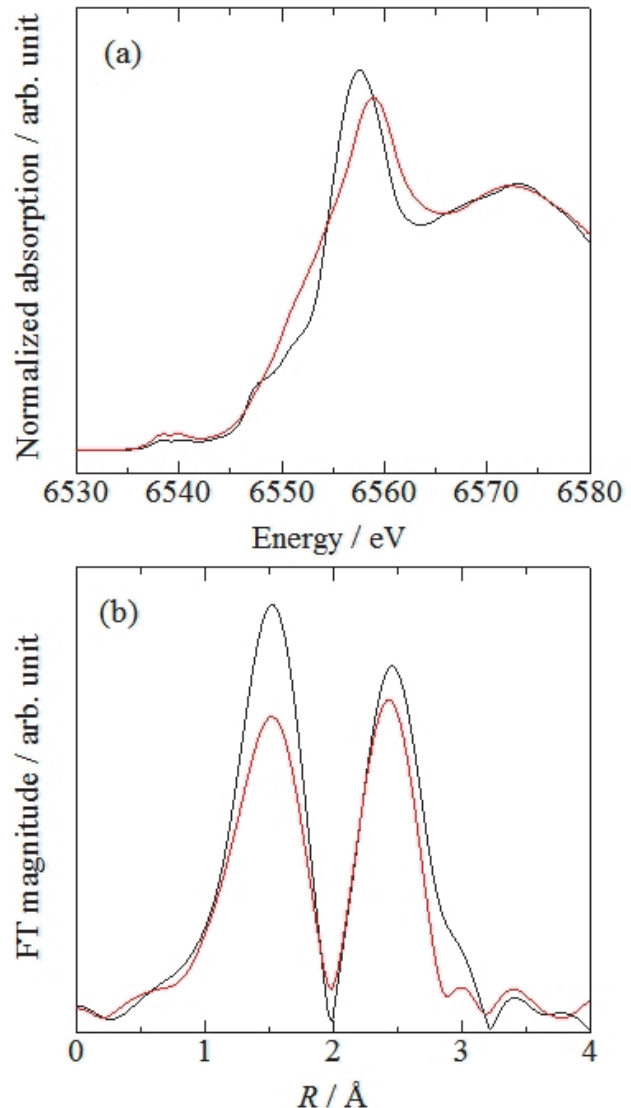


Fig. 1 (a) XANES spectra and (b) Fourier transforms of EXAFS at Mn K edge of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  (black) and the chemically-oxidized sample with  $x=1.0$  (red).