

リチウムイオン電池正極活物質の電子状態に及ぼす
充電深度, Mg 添加の影響

**Effects of State of Charge and Mg Substitution on the Electronic State of
Transition Metal Element in a Positive Electrode Material
for Lithium-ion Batteries**

西村 友作, 野中 敬正, 岡 秀亮, 佐々木 巖, 堂前 和彦
Yusaku F. Nishimura, Takamasa Nonaka, Hideaki Oka, Tsuyoshi Sasaki, Kazuhiko Dohmae

株式会社 豊田中央研究所
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

リチウムイオン電池正極活物質の中で電荷補償を担う $3d$ 遷移金属元素の電子状態に関する情報を得るために, Ni 系正極活物質の Ni $1s2p$ 共鳴 X 線発光分光測定を行った. Ni $3d$ 電子状態の変化に伴うスペクトル変化を検出することができた. また満充電状態の Ni 系正極活物質中 Ni の電子状態は, 実質的に Mg 添加によらないことがわかった.

キーワード: リチウムイオン電池, 共鳴 X 線発光分光法, 電子状態

背景と研究目的:

リチウムイオン電池(LIB)は正極($3d$ 遷移金属酸化物), 負極(黒鉛等)の間をリチウムイオン(Li^+)が挿入・脱離することにより充放電が行える二次電池である. 電池容量や耐久性といった性能は主に正極により制限される. これまでに筆者らの研究グループは層状 Ni 系正極活物質に着目し, 添加元素を加えることで耐久性の高い材料の開発に取り組んできた[1-4]. 正極材料の性能を向上させるためには, 充放電挙動ならびにその過程における原子・電子レベルでの状態を詳細に把握することが重要である.

正極では充電に伴い Li^+ が脱離し, 失われた電荷を補うために正極内に含まれる $3d$ 遷移金属元素の価数が増加する. 本課題では, LIB 正極活物質内の電荷補償を担う $3d$ 遷移金属元素(Ni)の電子状態に関する情報を得るために, Ni 系正極活物質 $\text{LiNi}_{0.80-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05$)の Ni $1s2p$ 共鳴 X 線発光分光測定(RXES)を行った.

実験:

RXES 測定試料として, 充電深度(state of charge, SOC)の異なる $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.80-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ or $0.05, 0 \leq y \leq 1$, 充電を行った後に Ar ガス雰囲気グローブボックス中で解体・洗浄したもの, Al 集電箔の上にカーボン導電助剤とともに塗工したもの)を用いた. Ni $1s2p$ RXES 測定は BL39XU にて室温, He 雰囲気下で行った. 入射 X 線は Si(220)結晶で分光し, 入射 X 線エネルギーを 8333.6 eV とした. 蛍光 X 線は Si(620)結晶で分光し, PILATUS 検出器で強度測定を行った.

結果および考察:

図 1 に SOC の異なる $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($x = 0.05$)の Ni $1s2p$ RXES 測定結果(Ni $K\alpha_1$)を示す. いずれのスペクトルも双山構造を示すことがわかる. これは電子遷移に関連する各軌道間の相互作用に由来する. SOC が $0 \rightarrow 50 \rightarrow 100\%$ と高くなるにしたがって, 図中の矢印が示すように高エネルギー側のピーク強度が減少し, 低エネルギー側のピーク強度が増加することがわかった. 充電によって Ni $3d$ 電子空孔数が増加し, 軌道間相互作用のあり方が変化することによって考えられる.

図 2 に Mg 添加量 x の異なる $\text{LiNi}_{0.80-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$ (SOC 100%)の Ni $1s2p$ RXES 測定結果を示す. 同等のスペクトルが得られたことから, 電子遷移に関連する軌道に関しては同等の電子状態であり Mg 添加量によらないことがわかった.

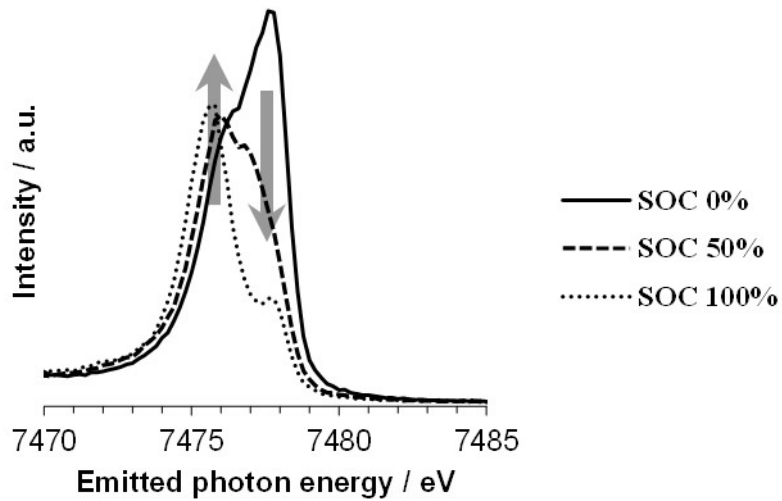


図 1. Ni 1s2p RXES スペクトルに及ぼす SOC の影響

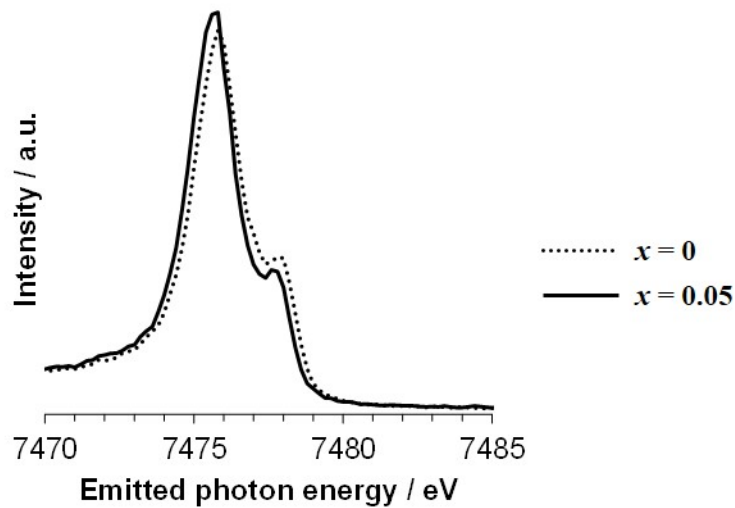


図 2. Ni 1s2p RXES スペクトルに及ぼす Mg 添加量 x の影響

今後の課題：

今後は RXES スペクトルのシミュレーションを行い、これを踏まえて測定結果を解析することで、各軌道間の相互作用や軌道エネルギーに関する議論を行う予定である。

参考文献：

- [1] Y. Itou, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **146**, 39 (2005).
- [2] H. Kondo et al., *J. Power Sources*, **174**, 1131 (2007).
- [3] S. Muto et al., *J. Power Sources*, **205**, 449 (2012).
- [4] A. H. Tavakoli et al., *J. Electrochem. Soc.* **160**, A302 (2013).