

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.,

充電状態を含む、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 Ni-61 Mössbauer 分光測定を行った。放電状態において超微細場や四極子相互作用に由来するスペクトルの広がり観測されたが、脱 Li により変化した。また、Li 基準で 3.8V 以上の電位ではスペクトル形状の差異が小さく、それ故この領域では Ni が酸化還元に関与しない事を示唆する。

キーワード： Ni-61、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、最近、Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ (NMC811)が注目されている。この材料は Ni が電荷補償に関わると考えられるが、複雑な結晶構造により電荷補償機構はまだ良く判っていない。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, d⁷)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, d⁸)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 Ni-61 Mössbauer 分光法を行うには放射光利用が有効であり、脱 Li による電荷補償機構を解明する為はその超微細構造を調査した。

実験：

測定用試料は Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O₂ を用いたりチウムイオン二次電池より得た。負極は金属 Li を用い、Li 基準として所定の電位になった事を確認後大気非暴露状態で解体し、正極を抽出した。測定用試料は原料と 3.8V、4.3V の 3 種類である。Ni-61 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[2, 3, 4]へ示した。

結果および考察：

図 1 は NMC811 の Ni-61 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。原料において超微細場や四極子相互作用に由来するスペクトル形状の広がり認められるが、脱 Li した 3.8V と 4.3V では変化した。また、充電状態のスペクトル形状に差異が小さく、3.8V 以上の領域において Ni が酸化還元に関与しない可能性が示唆された。

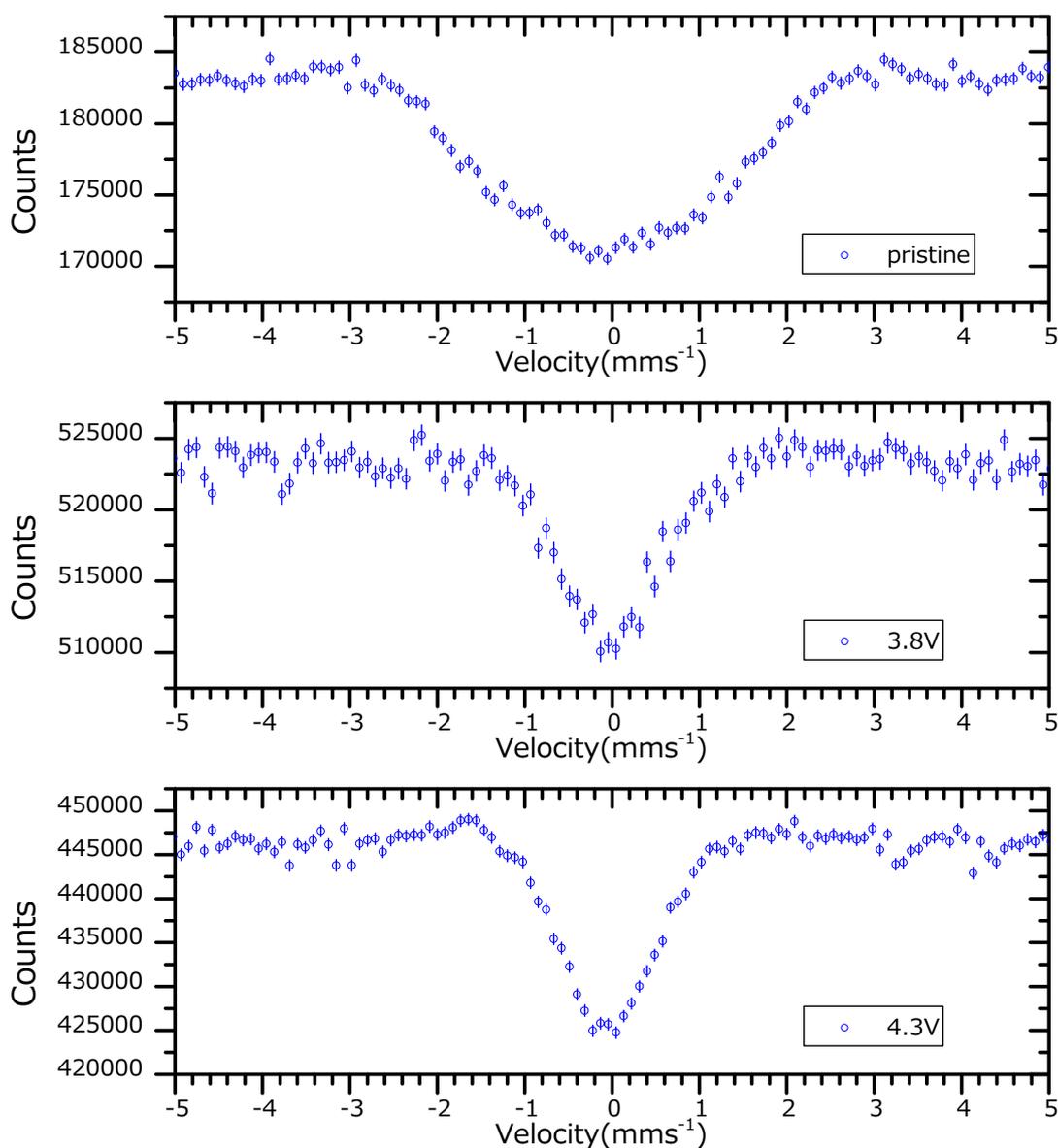


図 1. NMC811 の Ni-61 放射光 Mössbauer スペクトル(6K)

NMC811 は原子価やスピン状態が異なる 3 種類の Ni を含むとされ、それ故に電荷補償機構がサイト毎に異なると予想される。今後、スペクトルを解析する事によりこれらの知見が得られると考えている。

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] T. Segi, R. Masuda, Y. Kobayashi, T. Tsubota, Y. Yoda and M. Seto, *Hyperfine Interact*, **237**, 7(2016).
- [3] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, *Physical Review Letter*, **102**, 217602(2009).
- [4] 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).

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。