

## 酸素脱離させた Li 過剰系材料の結晶構造解析 Structural Analysis on Deoxidated Li-rich Cathode Material

松永 利之, アイレシデン アプリケム  
Toshiyuki Matsunaga, Aierxiding Abulikemu

京都大学大学院 人間・環境学研究科  
Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

環境破壊の問題を解決、クリーンなエネルギーの需要を満たすため、次世代高容量正極材料、いわゆる過剰系材料の一つ、 $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) において、より安定した動作/更なる高容量化を目指してその結晶から O を脱離させ、SPring-8/BL19B2 を利用して粉末回折測定を行い、Rietveld 法によりその結晶構造を詳細に解析した。

**キーワード：** リチウムイオン電池、過剰系材料、酸素脱離、リートベルト解析

### 背景と研究目的：

逼迫した環境破壊の問題を解決するため、言い換えればクリーンなエネルギーの需要を満たすため、リチウムイオン電池 (LIB) は、その比容量において現行の  $\text{LiMeO}_2$  (Me は Co、Mn、Ni、或いはそれら遷移金属を混ぜ合わせたもの) を凌ぐ、いわゆる過剰系化合物と呼ばれる  $\text{Li}_2\text{MeO}_3$  の開発が進められている。ただ、この材料は充電に伴って、遷移金属が酸化されるのみならず、O までもが酸化され、酸化された O は分子を形成し結晶の外に放出され、やがては活物質結晶の崩壊を来すという致命的な欠陥を有している。この O の放出を防ぐため、例えば  $\text{Li}_2\text{MeO}_2$  や  $\text{Li}_2\text{MeF}_4$  のような化合物を合成し、遷移金属の酸化数を下げておいて、充放電時に遷移金属の、なるべく広範囲なレドックス反応を利用しようという試みがなされている。我々は、 $\text{CaH}_2$  を用いて、過剰系材料の一つ  $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) の O サイトから、O をマクロに脱離させることに成功した。この課題では、SPring-8/BL19B2 で測定した粉末回折データを用いた Rietveld 法による精密な構造解析の結果、この O 脱離試料内の酸素の原子配置を明らかにしたのでここに報告する。

### 実験：

O 脱離試料は、 $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) 粉末と  $\text{CaH}_2$  粉末を混ぜペレット化しガラス管に封入、Ar 雰囲気中で蒸焼することにより作製した。未反応の  $\text{CaH}_2$  および副生成物の  $\text{Li}_2\text{O}$  をメタノールで洗浄・乾燥し、目的物質を得た。放射光粉末 X 線測定は大型放射光施設 SPring-8/BL19B2 を利用し行った。結晶構造解析は、JANA2006 解析プログラム[1]を用い実行した。

### 結果および考察：

Rietveld 解析の結果を図 1 並びに表 1 に示す。 $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) は、組成的に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (単斜晶:  $C2/m$ ) と  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (菱面体晶:  $R-3m$ ) の中間化合物と考えることができ、その構造は  $\text{Li}_2\text{MeO}_3$  で近似できる。これらの構造は、いずれも、—O 層—Li 層—O 層—TM 層—の四つの原子層 (TM 層: 遷移金属層) が、この順番で、無限に積層して形成されている (図 2 参照)。菱面体晶:  $R-3m$  の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  は、空間群  $C2/m$  を用いても問題なく構造解析が可能である。 $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) は、 $\text{LiMeO}_2$  (Me:  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ ) と  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (単斜晶:  $C2/m$ ) がランダムに配列した構造と考えることができ、従って  $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) の構造は、空間群:  $C2/m$  を用いて解析可能となる。具体的には、 $C2/m$  で記述される  $\text{Li}_{1.2}\text{MeO}_2$  (Me:  $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ ) の、TM 層 (三角格子:  $2b$  サイトとハニカム格子:  $4g$  サイト) を、Mn、Co、Ni と、そして Li が占有しているとして、解析を行った。

表 1 : Rietveld 解析で得られた構造パラメーター

=====									
Space group name		C 2/m (12)							
a	b	c	alpha	beta	gamma				
4.94960	8.57400	5.03070	90.0000	109.0000	90.0000				
Unit-cell volume = 201.860861 Å <sup>3</sup>									
		x	y	z	Occ.	U	Site	Sym.	
1	Li Li1	0.00000	0.50000	0.00000	0.131	0.004	2b	2/m	
2	Mn Mn1	0.00000	0.50000	0.00000	0.435	0.004	2b	2/m	
3	Co Co1	0.00000	0.50000	0.00000	0.217	0.004	2b	2/m	
4	Ni Ni1	0.00000	0.50000	0.00000	0.217	0.004	2b	2/m	
5	Li Li2	0.00000	0.16759	0.00000	0.235	0.004	4g	2	
6	Mn Mn2	0.00000	0.16759	0.00000	0.383	0.004	4g	2	
7	Co Co2	0.00000	0.16759	0.00000	0.191	0.004	4g	2	
8	Ni Ni2	0.00000	0.16759	0.00000	0.191	0.004	4g	2	
9	Li Li3	0.00000	0.00000	0.50000	1.000	0.004	2c	2/m	
10	Li Li4	0.00000	0.64727	0.50000	1.000	0.004	4h	2	
11	O O1	0.26201	0.00000	0.22383	0.839	0.003	4i	m	
12	O O2	0.24146	0.32795	0.23361	0.986	0.003	8j	1	

構造解析結果を表 1、図 1 に示す。両者、C2/m を用いた解析で、十分に良い結果が得られた。TM 層における三角格子：2b サイトにはより多く Li が、一方、ハニカム格子にはより多くの遷移金属が占有していた。還元後の試料においては、還元前のものに比べ、この酸素の脱離により、格子は大きく膨張していた。これは、Mn に配位している六つの酸素の一部が欠損し、Mn と欠損酸素の間の距離が伸びたためと考えられる。O は、4i、8j の両方の酸素サイトからの脱離が認められるが、特に 4i サイトからの O 脱離が顕著であった。この 4i サイトから O 脱離は、深さ方向分布が多少は存在するものと思われるが、結晶全体で平均的に生じていると考えられる。なぜなら、回折線において、格子定数の連続的な分布を示す広がりや、また、O 濃度の濃い部分と薄い部分の存在を示すピーク分離も観察されないからである。

今後の展開：

この脱酸素処理により、上でも述べたが、遷移金属のレドックスがより広範囲に使えるようになり、活物質の比容量及びサイクル特性が向上するものと期待される。また、欠陥サイトを F で埋めて、遷移金属

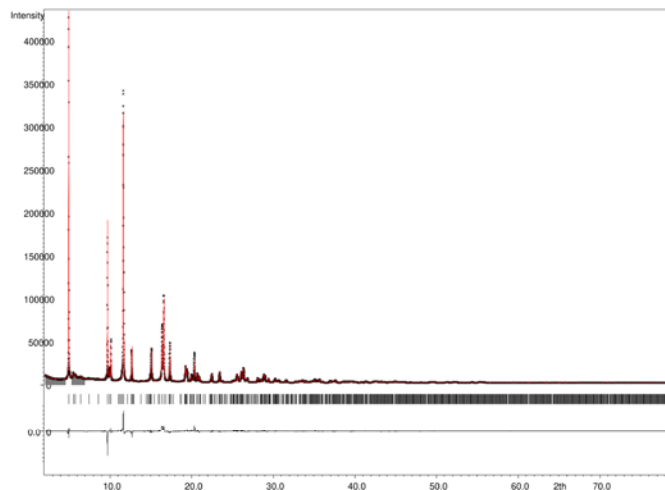


図 1：リートベルト解析結果  
黒線：測定回折パターン、赤：計算回折パターン。

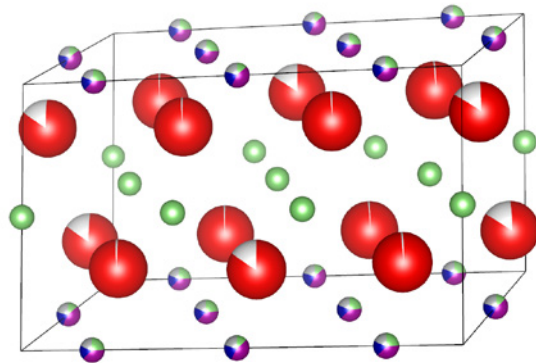


図 2：Li<sub>1.2</sub>MeO<sub>2</sub> (Me: Ni<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>) の結晶構造  
Li (緑)、Mn (紫)、Ni (青)、Co (銀)、O (赤)

の広範囲なレドックス反応を確保しつつ、併せて酸素脱離を阻止し、更に層間の平坦性をも確保して、構造の安定化及びレート特性の向上も図っていきたいと考えている。

**参考文献：**

[1] V. Petříček, M. Dušek, *L. Palatinus*; 229(5), 345 (2014)