

## Li イオン二次電池正極材料の放射光メスバウアー分光測定 $^{61}\text{Ni}$ Mössbauer Spectroscopic Study of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ by using Synchrotron Radiation X-ray

世木 隆  
Takashi Segi

(株)コベルコ科研  
Kobelco Research Institute, INC.

放電状態の  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  正極材の放射光  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー分光測定を行った。未使用の原料の場合、約 7.8T の内部磁場を持った磁気分裂成分と非磁性成分に分離する事が出来、それぞれの面積比は約 9:1 になると見積もられた。サイクル試験により得た NMC の場合、磁気分裂幅の減少が認められた。

キーワード： メスバウアー、リチウムイオン二次電池、 $^{61}\text{Ni}$ 、NMC、正極

### 背景と研究目的：

$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  (NMC)はリチウムイオン二次電池正極材料として広く用いられている。NMC は  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (空間群  $R\text{-}3m$ )構造を持つ層状岩塩構造を示し、Li 副格子と遷移金属副格子が c 軸方向へ配列する。この材料において Li イオン挿入脱離による電荷補償は Ni と Co が担い、また、一部の Ni イオンが Li サイトを占有するとされる。 $^{61}\text{Ni}$  はメスバウアー核種である為に、超微細相互作用を通じこれらの現象を理解できるが、一方で  $\gamma$ 線源となる  $^{61}\text{Cu}$  および  $^{61}\text{Co}$  の半減期は短く、その実験は困難である。放射光メスバウアー分光法は SPring-8 の硬 X 線を用いる事により、放射性同位体を用いる事無く無反跳核吸収共鳴効果を測定出来る[1]。ここでは充放電サイクル試験が与える Ni への影響を調べる為、充放電サイクルテストしたセルから NMC を抽出しメスバウアー分光測定を行った。

### 実験：

試料は、自社で試作した Li イオン二次電池から抽出した。市販 NMC とグラファイトを負極とした一般的な構成であり、410 回(NMC0410)、661 回(NMC0661)充放電サイクルした放電状態のリチウムイオン二次電池を Ar 雰囲気下で解体し正極塗工膜を抽出した。なお、NMC pristine は未使用の正極粉末である。これらはメスバウアー分光の scatter として供した。

放射光メスバウアー分光測定は、ビームライン BL09XU で実施した。 $^{61}\text{Ni}$  核の半減期は約 5.3 ns である点を考慮し、蓄積リングの運転モードはセベラルバンチモード A を採用した。二結晶分光器 Si(333)と Si(111)を用いて集光し入射 X 線のエネルギーは 67.417 keV とした。transmitter は  $^{61}\text{Ni}$  を 86 %富化した  $\text{Ni}_{84}\text{V}_{16}$  合金箔(膜厚 4  $\mu\text{m}$ )を用い速度トランスデューサにより駆動させた。速度範囲は  $\pm 12 \text{ mms}^{-1}$  とした。また、速度較正はレーザー干渉計による計測値から与えた。クライオスタットを用いて transmitter と scatter はそれぞれ 30 K と 6 K へ冷却した。

### 結果および考察：

放射光  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアー分光測定結果を図 1 へ示した。横軸はドップラー速度であり縦軸はカウントを与えた。NMC pristine は磁気分裂成分と非磁性成分の 2 成分を用いて最小二乗フィットを行った。その結果、磁気分裂成分は約 7.8 T の内部磁場を持つと見積もられ、磁気分裂成分と非磁性成分の面積比は 89 % と 11 % と見積もられた。この内部磁場幅は  $\text{LiNiO}_2$  の主成分と近い[2]。

サイクル試験後のスペクトルは図 2 へ示した。NMC0410 では  $0 \text{ mms}^{-1}$  近傍のシャープな line shape がある事から非磁性成分が存在するが、NMC0661 の場合この寄与は小さい。NMC0410 と NMC0661 を比べると、充放電サイクル試験により磁気分裂幅が変化する事が示された。

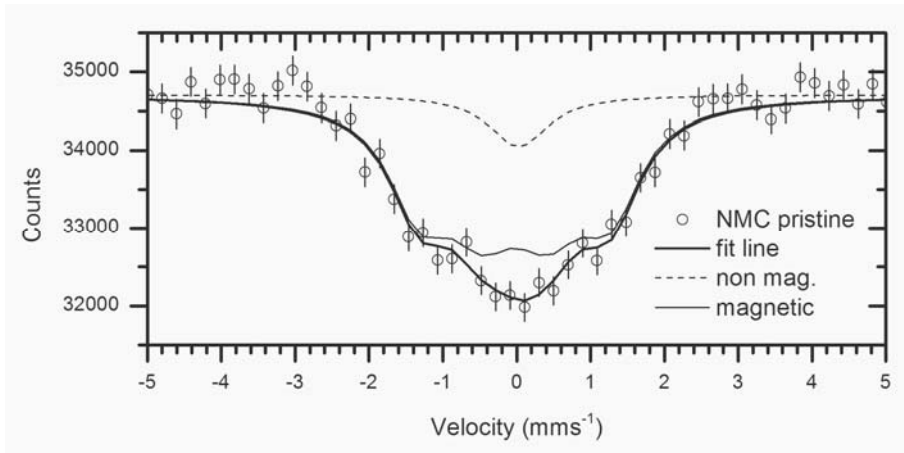


図 1. 未使用 NMC の放射光  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトル(6 K)

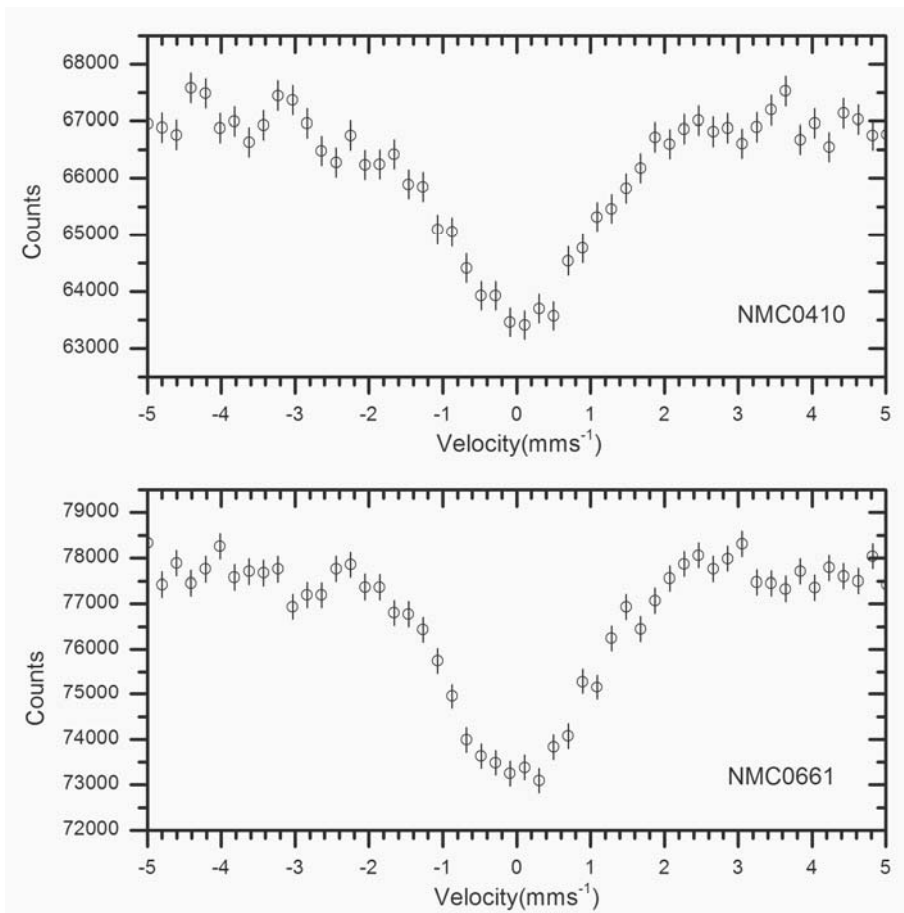


図 2. 充放電サイクルテストによる NMC の放射光  $^{61}\text{Ni}$  メスバウアースペクトル(6 K)  
(上) 410 回サイクル品 (下) 661 回サイクル品

**謝辞：**

本実験は京都大学 原子炉研究所 瀬戸 誠先生と小林 康浩先生、JASRI 依田 芳卓様のご協力を得て実施いたしました。感謝します。

**参考文献：**

- [1] M. Seto et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217602, (2009).
- [2] K. Ksenofontov et al., *Hyperfine Interactions* **139-140**, 107, (2002).