

真空還元熱処理した $z\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-z)\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ の 局所・電子構造解析

Local and Electronic-structure Analysis of $z\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-z)\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ after Vacuum-reducing Heat Treatment

井手本 康, 石田 直哉, 北村 尚斗, 福田 大地, 田村 憲秀
Yasushi Idemoto, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Daichi Fukuda, Norihide Tamura

東京理科大学
Tokyo University of Science

リチウムイオン電池の正極材料として期待されている $z\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-z)\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ 系材料について、充放電過程における酸素の挙動と正極特性の関係を明らかにするため、真空還元熱処理した試料の局所・電子構造を X 線吸収微細構造(XAFS)解析により検討した。その結果、同熱処理が放電後の正極における Mn 周辺の局所歪みを緩和していることが明らかになった。このことが真空還元熱処理によって放電容量が増加した一因であると考えられる。

キーワード： $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ 、還元処理、X 線吸収微細構造

背景と研究目的：

リチウムイオン電池は、これまで携帯電話等の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・定置用電源としての利用も期待されるようになり、その用途も拡大しつつある。これに伴い、電池の構成部材に求められる性能も高くなり、従来の LiCoO_2 を母体とする正極材料に代わる新規物質の創製が期待されている。このような材料の 1 つとして、Li 過剰組成をもつ Li_2MnO_3 と $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ の固溶体、つまり $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ 系材料が着目されている。この系は $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の高容量という優れた電極特性を示すことから国内外問わず精力的に研究されている[1, 2]。しかし、充放電過程における酸素の脱離とそれに伴う遷移金属原子の再配列により不可逆容量を生じることが大きな問題となっている。

このような背景から、当研究室では $z\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-z)\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ 系固溶体における酸素の挙動と正極特性の関心に注目し、真空還元熱処理による酸素量の制御を試みてきた。その結果、組成分析と酸化還元滴定により求めた酸素量が同熱処理により減少し、充放電過程における酸素脱離による不可逆容量を軽減できることを明らかにしてきた。また、放射光 X 線・中性子回折法による結晶構造解析により真空還元熱処理が結晶構造の歪みに影響を及ぼすこともわかった。しかし、このようにして得られた知見は平均構造に関するものであり、熱処理の効果をより詳細に検討するためには、X 線吸収微細構造(XAFS)解析のように各遷移金属に着目した局所・電子構造の検討が必要不可欠である。そこで本研究では、真空還元熱処理した $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ 系固溶体について XAFS 測定を行い、充放電特性と酸素量の関係を局所・電子構造の観点から検討することを目的とした。

実験：

$z\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-z)\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2(x=1/12\sim 1/2; z=0.4\sim 0.6)$ を共沈法により合成し、これらの試料を真空還元熱処理($600\sim 800^\circ\text{C}$, 10^{-4} Pa)した。目的の試料が得られたことを確認するため、粉末 X 線回折測定による相の同定と誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)による金属成分の組成分析を行った。また、酸化還元滴定により遷移金属の平均価数と酸素量を評価した。さらに結晶構造(平均構造)を詳細に検討するため、中性子回折測定を行い、Rietveld 法による結晶構造解析を行った。これらの試料の正極特性に関しては、充放電サイクル試験により評価した。

局所・電子構造を明らかにするため、各遷移金属の K 吸収端について室温・大気中で透過法により XAFS 測定(BL14B2)を行った。なお、測定には粉末(約数十 mg; 吸収端・組成により異なる)とチツ化ホウ素を混合したペレット(10 mmφ)を用いた。得られたスペクトルは REX2000 により解析した。

結果および考察：

粉末 X 線回折測定を行った結果、合成した試料は真空還元熱処理後も層状構造(空間群: $C2/m$)の単一相であることがわかった。また、組成・価数分析の結果から、同熱処理により遷移金属の平均価数は若干低下するとともに、リチウムと酸素が同時に脱離していることが分かった。なお、酸素の脱離については、中性子回折データを用いた Rietveld 解析によっても示唆された。さらに、これらの試料を正極として用いて充放電サイクル試験を行った結果、熱処理後の試料では 3.3 V vs. Li/Li^+ 付近の放電容量が増加していたため、Mn の酸化・還元過程が活性化していると考えられる[1, 2]。

真空還元熱処理の影響を局所・電子構造の観点から詳細に検討するため、XAFS 測定を行った。その結果、熱処理した後も各遷移金属の K 吸収端の XANES スペクトルに大きな変化は見られないことが分かった。この結果と上記の組成・価数分析の結果を考慮すると、同試料では熱処理時の脱酸素の電荷補償は主に Li の揮発により行われていると考えられる。

一例として、Fig. 1(a)に真空還元熱処理前後の $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6})\text{O}_2$ について初回充電した正極の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトル(Mn K 吸収端)を示す。この結果、各ピークに大きな変化は見られないことが分かった。さらに、Fig. 1(b)に、3.3 V vs. Li/Li^+ まで放電した正極の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトル(Mn, K 吸収端)を示す。この図から、真空還元熱処理により 3.3 V 付近の電圧領域において Mn-O₆ 八面体に相当する第一配位のピーク強度が増加することが明らかになった。このことは、熱処理後の試料では放電過程において Mn 周辺の局所歪みが大きく緩和されることを示唆している。これらのことから、熱処理による脱酸素が放電状態における Mn 周辺の局所構造を安定化させていると考えられる。このような局所構造の変化が、還元熱処理による容量増加に寄与したと考えられる。

今後の課題：

現在、他の試料も含めて EXAFS スペクトルのフィッティングを行っている。これにより各遷移金属周辺の局所構造が明らかになれば、組成と電池特性の関係に及ぼす真空還元熱処理の影響がより明確になると考えられる。

参考文献：

- [1] Z. Lu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A778, (2002).
- [2] M.M. Thackeray, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2069, (2007).

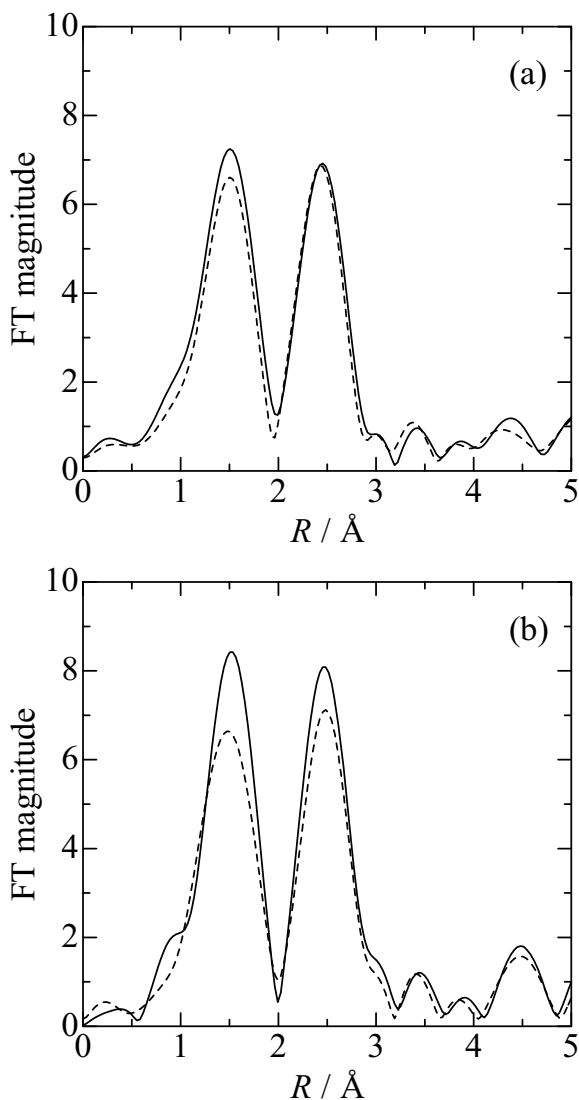


Fig.1 . Fourier transformations of EXAFS spectra of Mn K -edge of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6})\text{O}_2$ cathodes after (a) charging and (b) discharging. The broken and solid lines represent the spectra of the samples before and after the reducing treatments, respectively.