

**Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 正極材の
⁶¹Ni Mössbauer スペクトルの充電状態依存性
State of Charge Dependency of Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂
by using Synchrotron Radiation-based ⁶¹Ni Mössbauer measurements.**

世木 隆
Takashi Segi

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

State of Charge(SOC)を変えた Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ 正極材の放射光 ⁶¹Ni Mössbauer 分光測定を行った。SOC 0%の場合は、高スピン Ni²⁺の存在を示唆する磁気分裂成分(高スピン Ni²⁺)が確認された。SOC 50%の場合スペクトル形状は非対称的に変化し、これは Ni³⁺(d⁷ 電子配置)における Jahn-Teller 歪みに起因する影響が示唆される。SOC 100%の場合、高スピン Ni⁴⁺が含まれるとは考えにくい。また、充電状態の正極材からは singlet 成分が確認された。これは、原子価を変える Ni(高スピン Ni²⁺→低スピン Ni³⁺)とスピン状態を変える Ni(高スピン Ni²⁺→低スピン Ni²⁺)の 2 種類が NMC の電荷補償に関与する事を示唆する。

キーワード： メスバウアー、リチウムイオン二次電池、⁶¹Ni、NMC、正極

背景と研究目的：

Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ (NMC)はリチウムイオン二次電池の正極材料として広く用いられている。LiCoO₂ と同様の層状岩塩構造を取り遷移金属副格子と Li 副格子が交互に配置するが、充放電により Li イオンが挿入脱離する際にその電荷補償を Ni が担う事は広く知られている。しかしながら、その電荷補償モデルは、大きく二つの考えが存在する。例えば、先行研究[1]によれば、SOC 0%、50%、100%における NMC の Ni はそれぞれ Ni²⁺、Ni³⁺、Ni⁴⁺を取るとされる。一方で、SOC 50%と SOC 100%の間で、Ni は電荷補償に関与しないと報告も有り[2]、現在、NMC の電荷補償機構は議論となっている。これらの結論はいずれも X 線吸収分光測定の知見に基づいている。

一方で、バルク領域の情報が得られる分析方法として、透過法 Mössbauer 分光法が挙げられる。Mössbauer 分光法は、特定のエネルギーを持ったガンマ線と原子核で現れる無反跳核吸収共鳴効果を利用した測定方法であり、超微細パラメータとして知られる、アイソマーシフトδ、内部磁場 B_{int}、電場勾配テンソル V_{zz} を観測できる。これらは、それぞれ Mössbauer 核の原子価、磁性、配位子の対称性からの歪みを反映する。結晶、非晶質に関わらず、超微細パラメータとスペクトルの面積比から相を同定し定量できる大きな特徴を有する。

⁶¹Ni 核の Mössbauer 測定は 1971 年の Love らによる報告が詳しいが[3]、⁵⁷Fe や ¹¹⁹Sn と較べると最近までその実施例は限られていた。大きな理由は、ガンマ線源となる放射線同位体の半減期が短い事が挙げられ(例えば、⁶¹Cu や ⁶¹Co の半減期はそれぞれ 1.5h, 3.3h)、測定直前に線源調製が必要である等、この実験を行う事を難しくしている。2009 年にガンマ線では無く放射光を用いて Mössbauer 分光実験が可能になった[4]。この方法では放射性同位体は不要であり、短寿命核種を扱う実験方法としてふさわしい。

今回、放射光を用いた ⁶¹Ni Mössbauer 分光法から、NMC の電荷補償機構について知見を得たので報告する。

実験：

試料は、自社で試作した Li イオン二次電池を用いた。市販 NMC とグラファイトを正極、負極とした一般的な構成であり、SOC 0%、50%、100%の電池を Ar 雰囲気下で解体し、放射光 Mössbauer 分光測定用試料として供した。

放射光 Mössbauer 分光測定は、ビームライン BL09XU で実施した。⁶¹Ni 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}Ni を 86% 富化した $\text{Ni}_{84}\text{V}_{16}$ 合金箔(膜厚 4 μm)を用い速度トランスデューサにより駆動させた。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：

図 1 は 6 K で得た NMC の ^{61}Ni Mössbauer スペクトルである。横軸はドップラー速度であり縦軸はカウント値を与えた。 ^{61}Ni 核を扱う場合アイソマーシフトから原子価を見積もる事は難しく、それ故に、内部磁場 B_{int} と電場勾配テンソル V_{zz} から Ni の電子状態を考察した。

SOC 0% の場合は対称的なスペクトル形状であり、磁気秩序状態の Ni が含まれると考えられる。

SOC 50% の場合、実線で示した非対称なサブスペクトルが含まれる。これは、Jahn-Teller 効果により ^{61}Ni 核を八面体的に取り囲む配位子の対称性が球対称から外れた事を示唆し、スペクトル形状から V_{zz} の符号は正と見られる。これらの事から、SOC 50% の実線で示したサブスペクトルは、 d^7 電子配置の低スピン Ni^{3+} に帰属できる。一方で、破線で示したサブスペクトルは内部磁場と電場勾配テンソルを含まない singlet 成分に対応し、 LiNiO_2 に関する文献[5]では低スピン Ni^{2+} と帰属している。SOC 100% のスペクトルを解釈する為に、NMC に含まれる Ni の磁気モーメントを調べた。例えば、SOC 0%, 50% は $\text{Ni}^{2+}(S=1)$, $\text{Ni}^{3+}(S=1/2)$ を含むとされ、それぞれ 2.83 μ_B と 1.73 μ_B と報告されている[6, 7]。SOC 100% の場合は Ni^{4+} を含むと報告され、4.9 μ_B の大きな磁気モーメントが知られる[8]。一般的に Ni の磁気モーメントの大きさを反映して内部磁場は変化する為、 Ni^{4+} が観測される場合、SOC 100% のスペクトルの分裂幅は SOC 0% よりも充分大きくなると期待できる。しかしながら、SOC 100% は SOC 0% のスペクトルの分裂幅と較べて変化が小さく、このスペクトルは Ni^{4+} が持つとされる巨大な磁気モーメントを説明できない。

充電状態のスペクトルで singlet 成分が確認出来た事は興味深い。この事は、NMC の中では 2 種類の Ni が存在し、SOC 50% においては低スピンの Ni^{2+} と Ni^{3+} が共存して NMC の電荷補償を担っている可能性を示唆した。

今後、Ni の定量的な評価は、詳しい解析を重ねる事によって明らかになる。

謝辞：

本実験は京都大学 原子炉研究所 瀬戸 誠先生、小林 康浩先生と増田 亮先生、そして 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] W.-S. Yoon et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17479 (2005).
- [2] C. F. Pertersburg et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 19993 (2012).
- [3] J. C. Love et al., *Phys. Rev.*, **B3**, 2827 (1971).
- [4] M. Seto et al., *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 217602 (2009).
- [5] V. Ksenofontov et al., *Hyperfine Interactions*, **139/140**, 107 (2002).
- [6] N.A. Chernova et al., *Chem. Mater.*, **19**, 4682 (2007).
- [7] M. Ma et al., *J. Power Sources*, **165**, 517 (2007).
- [8] X. Zhang et al., *J. Power Sources*, **195**, 1292 (2010).

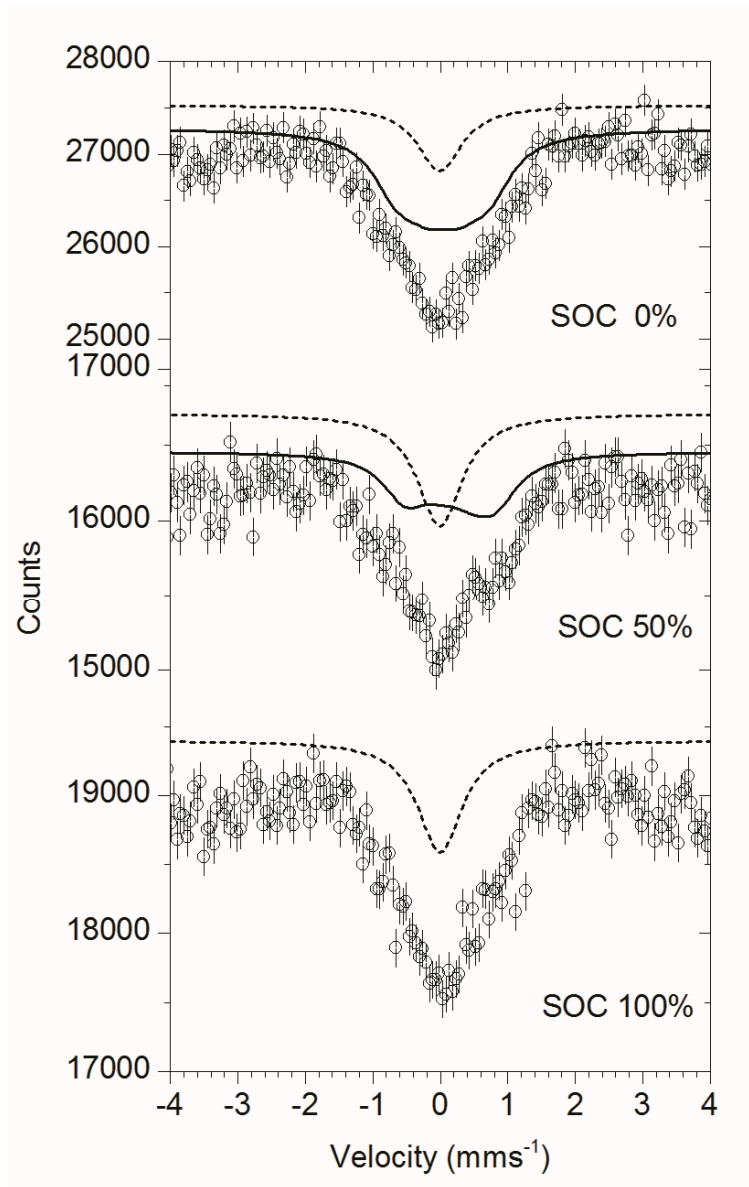


図 1. NMC の放射光 ^{61}Ni Mössbauer スペクトル(6 K)
 横軸と縦軸はそれぞれドップラー速度とカウントに対応する。
 エラーバーはカウント値の平方根から与えた。破線は singlet 成分に、実線は singlet 以外のサブスペクトルに対応する。