

リチウムニッケルマンガン酸化物正極の作製条件及び充放電前後の構造変化の把握

産業技術総合研究所, 田淵 光春

1. 緒言

リチウムイオン二次電池はモバイル機器から車載用などの大型機器へと応用範囲が広がり、構成部材の大量普及が見込まれている。中でも重要な部材の一つが正極材料でありコバルト酸リチウムあるいはニッケルコバルトマンガン酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物が電池性能の観点から主に利用されている。正極材料内に含まれるコバルトは希少であり、その低減あるいはコバルトフリー化が求められている。代替材料の一つが Li_2MnO_3 に価数変化する Ni 等の異種遷移金属を固溶させた Li 過剰系酸化物正極材料であり、本研究材料はこのカテゴリーに属する。この材料は、資源的に豊富なマンガンを主体とすることから、大型機器向けの正極材料に適する。

一方この材料は既存材料に比べて高容量であるものの、広い電位域で動作させるため、酸化物イオンも酸化還元し、その特性劣化機構や充放電機構に関して未解明な部分が多い。特に構造や組成変化の観点からのアプローチが充放電特性制御のために必要である。まず充放電前の試料の Ni および Mn 分布変化を単斜晶 Li_2MnO_3 単位胞 (空間群 $C2/m$) に適用して把握してみた。

2. 実験

参考文献[1]を用いた合成法で得られた試料 1 試料 (850°C5h 窒素中二次焼成品, 1g) を用いて、単斜晶 Li_2MnO_3 型構造 (空間群 $C2/m$) を有する構造モデルでフィットする。4つの異なる陽イオン位置 (4g, 2b, 2c, 4h) における Ni と Mn の配合比を算出した。遷移金属配合比を計算するための全遷移金属占有率は実験室系回転陰極型 XRD 装置によって算出した。遷移金属イオン分布解析による最適化後、二種の酸化物イオン位置 (4i 及び 8j 位置) の占有率を精密化した。解析プログラムは Z-Rietveld を用いた。回折計は iMATERIA を用い 1 時間かけてデータ取得した。

3. 結果

得られた試料の中性子回折データのフィット状況を図 1 に、構造モデルを図 2 に示す。

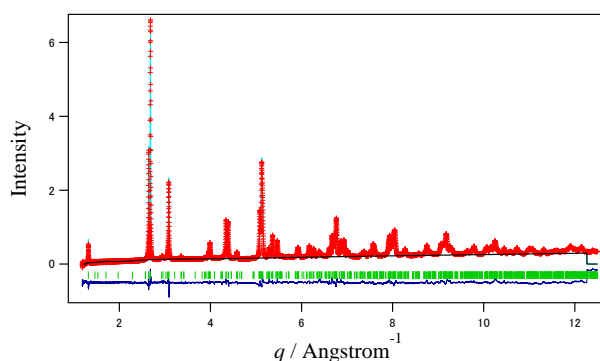


図 1 中性子回折データのフィット状況

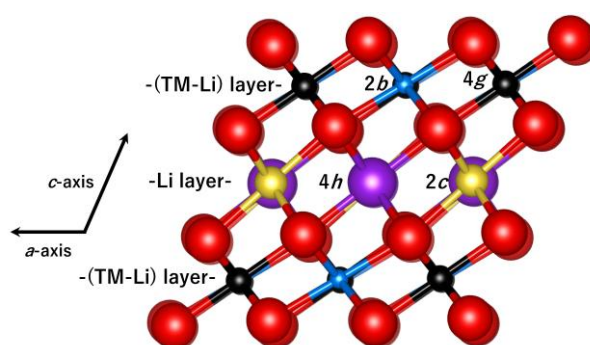


図 2 構造モデルと格子位置

中性子回折においては Li と Mn の占有率同時精密化が困難なため、まず XRD を用いて遷移金属(TM)量を決定し残りを Li 量とした基礎モデルを用い、Li 量を固定後に各遷移金属占有率を構成する Ni と Mn の配合比を決定した。図 2 のごとく Li_2MnO_3 型構造において陽イオン格子位置は 4 種あり、遷移金属-Li 層の 4g および 2b 位置、Li 単独層の 2c および 4h 位置がある。理想的な Li_2MnO_3 配列において、Mn は 4g 位置のみを占有するが、2b 位置や Li 層内格子位置への占有の可能性がある。また Ni の占有に関してはこれまで明確な格子位置占有情報は見いだされていない。一方、今回新たに精密化する酸化物イオンの格子位置は 4i と 8j の二種がある。

TM-Li層内で六角網目格子を形成する4g位置においてはLiの占有率が15%で遷移金属占有率が85%であり、遷移金属Ni:Mn配合比は21:79であった。すなわちこの位置は Li_2MnO_3 の基礎構造から予想されるとおりMnが優先的に占有する。次にTM-Li層内で六角網目格子中心位置に相当する2b位置に関してはLiの占有率が41%で遷移金属占有率が59%であり、遷移金属Ni:Mn配合比は44:56であった。この格子位置に関してはMnが優先的に占有する傾向はなく、両金属が占有しうる位置と判定できる。Li層内格子位置である2c位置にはLiが98%及びNiが2%占有していた。4h位置はLiが94%、遷移金属は6%占有しており、遷移金属Ni:Mn配合比は78:22であった。XRDと中性子回折データを組み合わせることによりニッケルマンガン系正極のニッケルおよびマンガン分布が明らかになった。すなわちMnは主にTM-Li層に分布し、NiはTM-Li層のみならずLi層にも占有しやすい傾向が判明した。これはMnが4+、Niが2+状態にあることを反映している。

次に4iと8jの酸素位置を1から可変にしたところ、8j位置は占有率0.9707(7)と欠損していることが判明した。一方で4i位置は欠損しておらず、誤差範囲を含めて占有率1であった。比較として同様の解析を昨年度測定した、900°C窒素中焼成品に適用したが8j位置も4i位置も酸素欠損が検出されなかった。中性子回折の特徴である酸化物イオン組成に関する情報取得メリットが出たものとする。

4. 結論

本取り組みにより、作製条件の異なるリチウムニッケルマンガン系正極が Li_2MnO_3 母構造の中のどの格子位置にNiおよびMnが占有しやすいのか及び酸化物イオン欠損の有無が明らかになった。さらにこの材料は充放電活性化方法においても充放電特性が変化する。充放電後の試料の評価により当該材料の充放電特性制御技術の確立につながることを期待できる。

5. 参考文献

[1] M. Tabuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168** 110525 (2021).