



リチウム電池正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ の Ni, Mn, Co L吸収端, O K吸収端のXAFS測定

永見哲夫¹, 杉山陽栄¹, 野本豊和¹, 田淵雅夫²,
1あいちシンクロトロン光センター, 2名古屋大学

キーワード：リチウム電池, 正極, Ni, Mn, Co, L吸収端, O, K吸収端, XAFS

1. 背景と研究目的

代表的リチウム電池正極材料である $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ (以下NMC) 中Ni, Mn, Co, O の結合状態解析に対する軟X線XAFSの有効性を検証する。

2. 実験内容

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ (シグマアルドリッチ製, 以下NMC) 及び種々標準物質(高純度化学研究所製)について, BL1N2でNi, Mn, Co のL吸収端とOのK吸収端の測定を行った. 表面に傷をつけたインジウム箔(厚さ0.3mm)に少量を埋め込む方法で測定サンプルを調製した. 回折格子G1を使用して全電子収量法で測定した.

3. 結果および考察

Ni, Co, Mnの $L_{3,2}$ のXANESスペクトルをFig. 1~3に示す. Fig. 1~3にはBL1N2測定結果の他に参考文献^{1)~3)}から引用した計算結果, 測定結果を併記した.

Fig. 1 aより, NMC中Ni $L_{3,2}$ XANESはNiO, Ni(OH)₂のスペクトル形状とほぼ一致し, Niの状態は2価であると考えられる. さらに価数, 電子配置を変えて計算した結果¹⁾(Fig. 1.b)よりNi²⁺ HS(High Spin, $t_{2g}^6 e_g^2$)と考えられる. 同様にNMC中Coの状態はCo³⁺ LS(Low Spin, $t_{2g}^6 e_g^0$)と考えられる(Fig. 2 a, b).

Fig. 3にMn $L_{3,2}$ のXANESスペクトルを示す. Fig. 3 aよりNCM中Mnのスペクトルは標準化合物のいずれとも一致しなかった. 強いて言えばL₂吸収端のピーク位置がMnO₂(Mn⁴⁺)に最も近かった. 他施設での測定結果²⁾ (Fig. 3 b)と比較すると, NMC中MnのスペクトルはMn⁴⁺によく一致した. さらにCTM(Charge Transfer Multiplet)4XASプログラム⁴⁾をベースとする計算法で求めたMn⁴⁺のスペクトル³⁾(Fig. 3 c)ともよく一致した. よってNMC中Mnの状態は4価($t_{2g}^3 e_g^0$)と考えられる. Fig. 3 aとbの比較より, Mn²⁺とMn³⁺のスペクトルはほぼ一致したが, Mn⁴⁺のみ一致しなかった. 今回得たMnO₂のスペクトルには4価よりも低価数のMn成分の存在が示唆された. 標準物質であってもMnO₂最表面が変質していたと思われる.

以上のようにNi, Co, MnについてはL吸収端のXANESスペクトルの測定, さらに計算結果も照合することで価数, 電子配置の解析が可能である.

NMCのO K吸収端のXANESスペクトルをFig. 4に示す. $L_{3,2}$ XANESの結果がNMCに近い標準物質の結果も併記した. CoOOH, MnO₂, Ni(OH)₂ のスペクトルを使ってNMCのスペクトルのLCF(Linear Combination Fitting)を実施した(Fig. 5, Table 1). LCFについては, L吸収端で示したすべてのNi, Co, Mn標準物質の組合せで実施したが, 最も誤差が少ない結果がFig. 5, Table 1であり, 再現できる組み合わせが存在しなかった. このことから, NMCはそれぞれ単体の酸化物の混合物ではなく, 複合的な化合物の状態を形成している事が示唆される. リチウム電池正極材料のO K吸収端の解析においては, 標準物質との比較だけでなく充放電, 劣化に伴う状態変化に着目し, 遷移金属 L吸収端とO K吸収端を合わせて考察するべきと考える.

4. 参考文献

- 1) L. A. Montoro, M. Abbate, J. M. Rosolen, *J. Electrochemical Soc.*, **147** (2000) 1651-1657
- 2) H. Wadati, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, G. Chen, T. Hitosugi, T. Mizokawa, A. Tanaka, and G. A. Sawatzky, *Applied Physical Letters*, **97**, 022106 (2010)
- 3) K. Kubobuchi, M. Mogi, H. Ikeno, I. Tanaka, H. Imai, T. Mizoguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 053906
- 4) E. Stavitski, F. M. F. de Groot, *Micron*, **41** (2010) 687-694

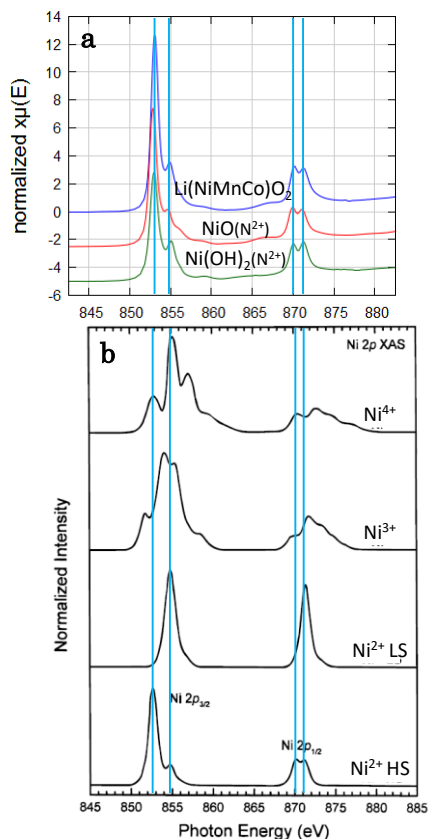


Figure 7. Calculated Ni 2p XAS spectra of high-spin Ni^{2+} , low-spin Ni^{2+} , Ni^{3+} , and Ni^{4+} .

Fig. 1 Ni $L_{3,2}$ XANES
a BL1N2測定結果
b 計算結果¹⁾

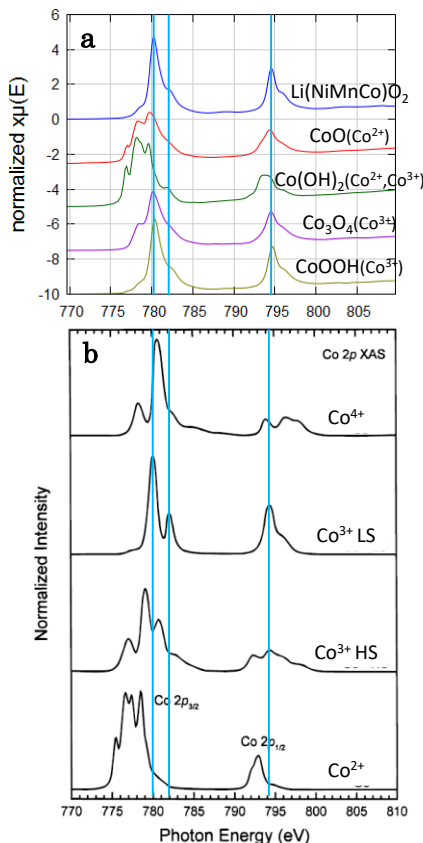


Figure 8. Calculated Co 2p XAS spectra of Co^{2+} , high-spin Co^{3+} , low-spin Co^{3+} , and Co^{4+} .

Fig. 2 Co $L_{3,2}$ XANES
a BL1N2測定結果
b 計算結果¹⁾

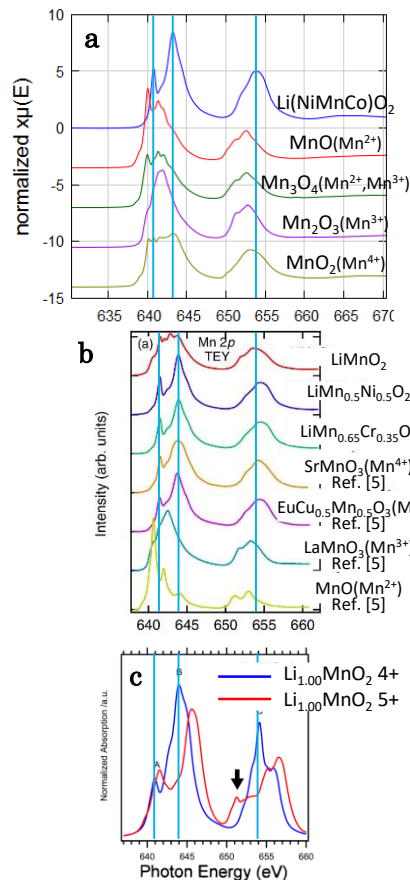


Fig. 3 Mn $L_{3,2}$ XANES
a BL1N2測定結果
b National Synchrotron Radiation Center in Taiwan²⁾
c 計算結果³⁾

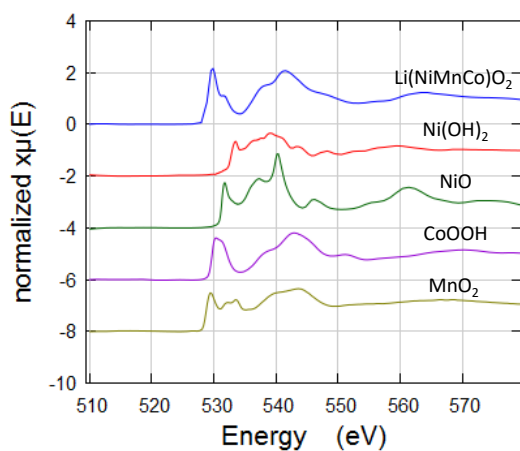


Fig. 4 O K XANES

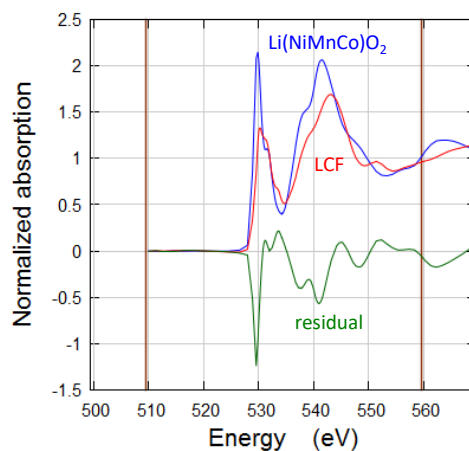


Fig. 5 O K XANESのLCF結果
 CoOOH , MnO_2 , Ni(OH)_2 でLCF

Table. 1 LCF解析結果

Standard	割合(%)
CoOOH	0.633
MnO_2	0.287
Ni(OH)_2	0.080