



## リチウム電池スピネル型正極材料の 電子構造・結晶構造解析

下西 裕太、佐藤 吉宣、小峰 重樹、浅井 英雄、清水 皇、伊東 真一  
株式会社デンソー

### 1. 測定実施日

2015 年 05 月 21 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1  
2015 年 05 月 28 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2  
2015 年 06 月 16 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2  
2015 年 06 月 18 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1  
2015 年 07 月 22 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2  
2015 年 09 月 09 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL7U

### 2. 概要

リチウムイオン二次電池用正極材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の Ti 置換に伴うサイクル特性向上の要因解明を in-situ XAFS/XRD を用いた充放電過程における結晶構造変化の観察により進めた。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  は広く認められているように 2 相共存型の充放電機構であることが XAFS における等吸収点の存在、XRD におけるピーク分裂から明確であった。一方、Ti を置換した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  については XAFS における等吸収点は観測されないものの XRD においては相分離に伴うピーク分裂の兆候が見られた。ただし、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  において共存する 2 相の格子定数の違いは約 0.21 % であった。これは  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  に対する測定で得られた 0.64 %、0.77 % と比較して小さい。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  では、相分離しても結晶格子のミスマッチは非常に小さく、系の安定性が保たれるためにサイクル特性が向上すると考えられた。

### 3. 背景と研究目的

スピネル構造を持つ  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  は実用化を期待されるリチウムイオン二次電池の 5 V 級正極材料であり、その重要課題のひとつとされているサイ

クル特性（くりかえし耐久性）の向上には、Mn サイトへの Ti の部分置換による充放電時の構造安定化が有効とする報告がある<sup>1)</sup>。Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> は、充放電過程において A 相：LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>、B 相：Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> と C 相：Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> の 3 相に分離、x の増加に伴い、A 相 A 相 + B 相 B 相 + C 相のように 2 相共存反応を示す<sup>2-3)</sup>。Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> では共存する 2 相の格子定数の違いが A 相と B 相で約 0.92 %、B 相と C 相で約 1.08 %である<sup>2)</sup>。この結晶格子ミスマッチがサイクル特性を低下させる一要因と考えられることから、良好なサイクル特性を有する LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub> では相分離が起きない、もしくは結晶格子ミスマッチが小さいことが期待される。

本研究では、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub> の充放電機構を、結晶構造の観点から理解することを目的に、in-situ XAFS/XRD 測定により充放電過程における結晶構造変化を調査した。また、電子構造も充放電機構に深く関係すると考えられるが、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> について、その調査は十分でないことから基本的な電子構造を明確にする目的で軟 X 線を用いて価電子帯の調査を行うこととした。

#### 4. 実験内容

実験には固相法で合成した LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> および LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.2</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> 粉末を用いた。粉末 XRD プロファイルは両者とも空間群 *Fd-3m* で指数付けされた。電池セルは Li 金属を負極とした一般的な構成としたが、X 線透過部に Al 薄膜を用いた in-situ 評価用電池セルを用いた。電池セルについては、1C のレートで充放電を行いながら、あいちシンクロトロン光センター（以下、AichiSR）の BL5S1 と BL5S2 で、それぞれ Ni K 吸収端 XAFS 測定と粉末 XRD 測定を実施した。XAFS 測定は 1 測定あたり 2 分間、XRD 測定は波長 0.6Å で 1 測定あたり 1 分間の X 線照射を行った。一方、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 粉末をペレットに成型、焼結体を作製し価電子帯評価用サンプルとした。価電子帯の評価は AichiSR の BL7U にて UPS 領域の軟 X 線を用い、得られた結合エネルギーは金の 4*f* スペクトルを基準に校正した。なお、焼結体は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で劈開し、トランスファーベッセルを介して、真空系に導入することで清浄な表面を維持した。

#### 5. 結果および考察

### 【充電曲線】

今回の測定対象とした  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  および  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  について、XAFS 測定中の充電曲線を Fig.1 に示す。ともに  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  の酸化反応に由来する 4V 近傍の電圧プラトーが確認され、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  では Li 脱離量  $x=0.25$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  では  $x=0.20$  付近以降で電圧が上昇することが確認された。

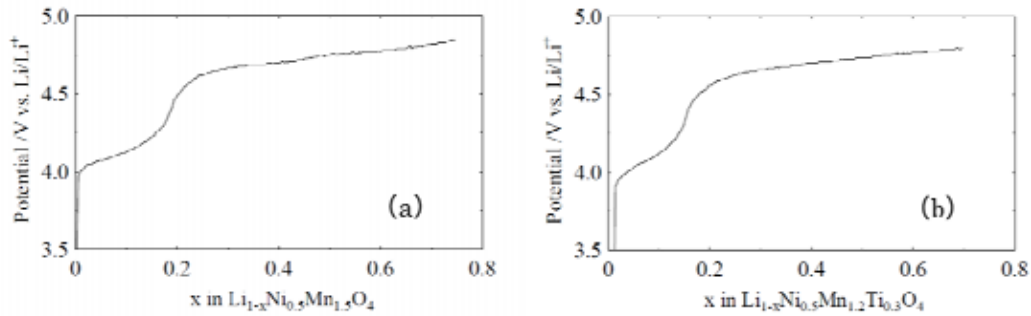


Fig.1 (a)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、(b)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  の充電曲線

### 【in-situ XAFS 分析】

充電過程における Ni K 吸収端のスペクトルを Fig.2 に示す。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  については 8373 eV 近傍と 8375 eV 近傍の 2 か所で、相共存に特有の等吸収点が観測された。これら 2 つの等吸収点はそれぞれ A 相： $(\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4)$  と B 相： $(\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4)$ 、B 相と C 相： $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4)$  の 2 相共存状態に由来すると推察される。一方、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  については明確な等吸収点は確認できず、単相反応と考えられる。

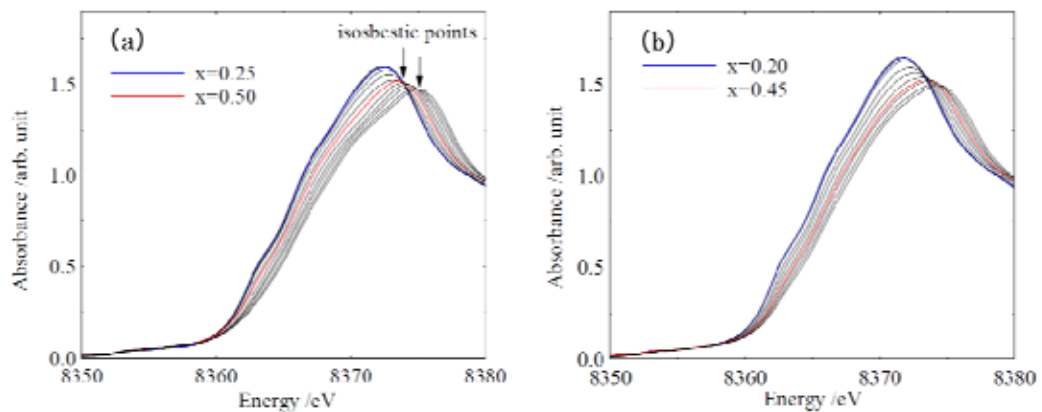


Fig.2 (a)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、(b)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$  の XAFS スペクトル  
図中の青線と赤線は視覚的な補助として示している。

### 【in-situ XRD 分析】

Fig.3 に充電過程における 333 反射の回折ピークを示す。LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> について、Li 脱離量が  $x < 0.25$  の領域については、充電曲線で確認された Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> の酸化反応が原因となり単相反応が起きていると考えられるが、 $0.4 < x < 0.6$  と  $0.6 < x$  の領域においてはピークの分裂が確認できた。それぞれのピークを  $d$  値の大きい順に A、B、C 相に由来するとして、グラフより算出した各相の  $d$  値の差異は  $(d_A - d_B)/d_A = 0.64\%$ 、 $(d_B - d_C)/d_B = 0.77\%$  であった。これは、文献<sup>2)</sup>の格子定数から求められる  $(d_A - d_B)/d_A = 0.92\%$ 、 $(d_B - d_C)/d_B = 1.08\%$  に比較してやや小さいが同様の傾向があることが分かった。LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.2</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> では、 $x = 0.55 \sim 0.70$  にかけてピーク分裂らしきプロファイル変化が確認できた。ここで、ピークの分裂を仮定して算出した 2 つの  $d$  値の差異は  $0.21\%$  程度であり、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> のそれらに比較して非常に小さいものであった。

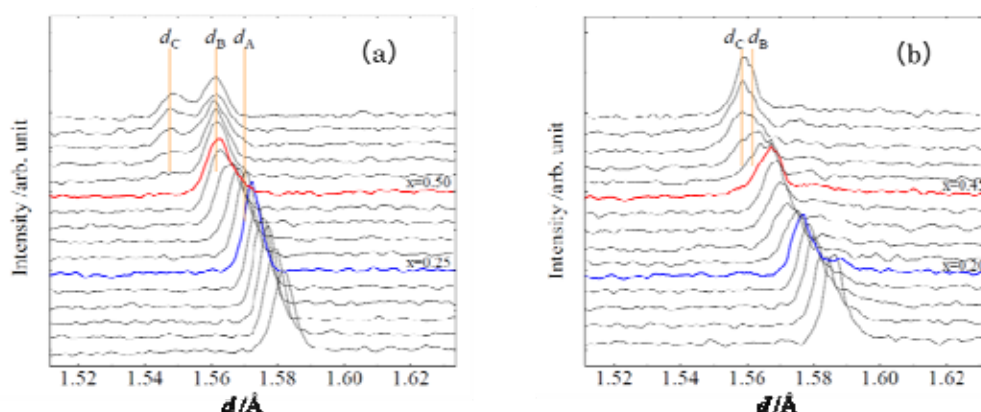


Fig.3 (a) LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>、(b) LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.2</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> の (333) ピーク

XAFS、XRD の結果から、Ti を部分置換した LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.2</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> では、当初に想定したように、Li 脱離に伴う相分離は無い、もしくはあったとしても分離した 2 相の結晶格子ミスマッチは非常に小さいことを確認した。この実験事実から、相分離に伴う結晶格子ミスマッチの消失がサイクル特性の向上に有効と考えられる。

### 【価電子帯評価】

価電子帯を評価したスペクトルを Fig.4 に示す。遷移金属 (Ni および Mn)

と酸素に対する光イオン化断面積の異なる 53 eV と 35 eV を励起エネルギーとした。得られた結果は次のようにまとめることができる。

( ) スペクトルはフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の 3 つのピーク a~c および、より高結合エネルギー側の 3 つのピーク d~f から構成される。

( ) a~c のピーク強度は励起エネルギーの違いにより差が見られ、励起エネルギーが 53eV の場合にピーク強度が高い。それに対し、d~f のピーク強度は励起エネルギーの違いに大きな差はない。53 eV における遷移金属の光イオン化断面積は酸素のそれに対し、Ni が約 2 倍、Mn が約 1.5 倍である<sup>4)</sup>ことから、a~c のピークは遷移金属由来と考えることができる。

( )  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  では遷移金属の 3d 準位よりも高結合エネルギー側に酸素の 2p 準位が位置する価電子帯の構造を有すると言える。

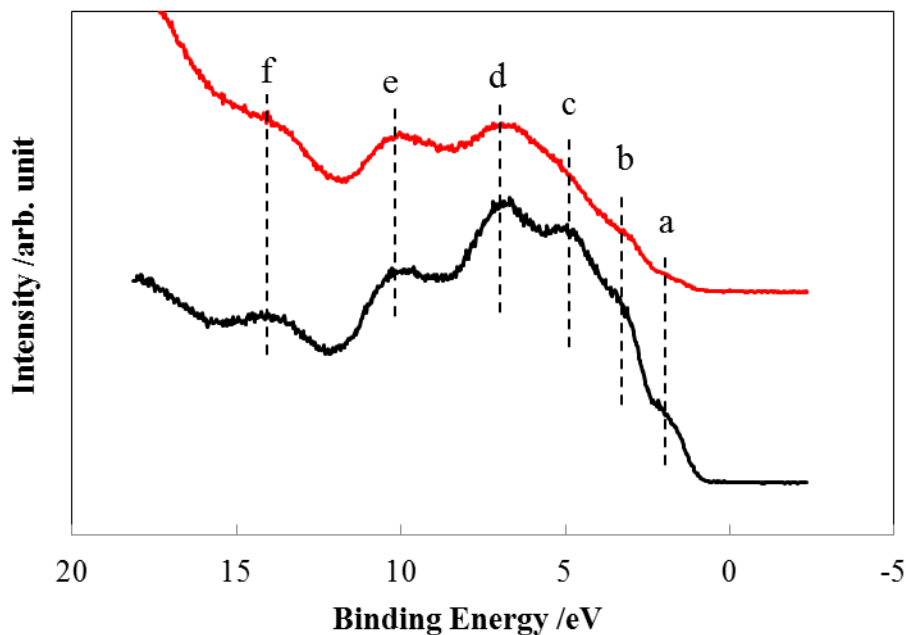


Fig.4  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の UPS

## 6. 今後の課題

二次電池材料として重要なサイクル特性に、元素置換による充放電機構の変化が影響することを実験的に確認できた。具体的には  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  における Ti 置換による結晶格子ミスマッチは極めて小さいことが分かった。定量的な考察は不十分であり、今後は結晶格子ミスマッチの Ti 量依存性などを定量的に確認する予定である。電子構造については、内殻スペクトルとも合わせて検証していく。

## 7. 参考文献

- 1) M. Lin et.al., *J. Electrochem. Soc.*, 160, A3036 (2013)
- 2) K. Ariyoshi et.al., *J. Electrochem. Soc.*, 151, A296 (2004)
- 3) H. Arai et.al., *J. Mat. Chem. A*, 1, 10442 (2013)
- 4) J.J. Yeh and I.Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32, 1-155 (1985).