



Li 含有層状遷移金属酸化物の局所状態解析

田淵光春、片岡理樹

産業技術総合研究所 電池技術研究部門

キーワード：リチウムイオン二次電池，正極材料，遷移金属価数分析，遷移金属酸化物

1. 背景と研究目的

最近電気自動車等電源としてに 응용が進むリチウムイオン二次電池の構成材料において電池性能に関わる最も重要なものの一つが正極材料である。正極材料としてリチウム遷移金属酸化物が用いられており、特にニッケルマンガン系正極材料 ($\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$, $0 < x < 1/3$, $0 < y < 1$) は資源的に偏在する Co を含まない正極材料として注目されている。今回この材料の充放電特性と遷移金属価数との関連性を明らかにしたので報告する¹⁾。

2. 実験内容

試料の合成は所定遷移金属配合比に調整した水溶性ニッケル(II)およびマンガン(II)源を用いて、NaOH 中で滴下およびバブリング処理することによる共沈-焼成法で実施した。今回の合成のポイントは二次焼成雰囲気をもろに窒素中か大気中にするのかである。雰囲気調整によりニッケル価数が 2-3 価の間で変化し、それに伴って Li 含有量が変わる。焼成条件は一次焼成を 650°C 5h 大気中、二次焼成を 850°C 5h に固定した。Li/遷移金属比を 2.00 になるように炭酸リチウム量を調整した。二次焼成後過剰のリチウム塩を水洗処理により除去し、濾過および乾燥後各種評価用試料とした。BN 分散した活物質粉末を用いて Mn 及び NiK 端 XANES 測定を行った。

3. 結果および考察

ニッケル含有量 y が 0.4 の試料について述べる。XRD 評価により両試料 (大気中あるいは窒素中焼成品と略記) とともに単斜晶層状岩塩型結晶相 (空間群 $C2/m$) 単相であった。充放電特性評価から大気中焼成品の方が窒素中焼成品より充放電特性に優れていた。リートベルト解析したところ、大気中焼成品の方が、窒素中焼成品に比べ、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1-x}\text{O}_2$ で表される組成式あたりの Li 量が多くなる (x 値が大きくなる) 傾向があった。この材料系の場合、価数の低い Li 量が増加すると材料中の電気的中性条件を維持するよう遷移金属の価数は大きくなる。また Li 層内の遷移金属量が窒素中焼成品の方が大気中焼成品より低い傾向があった。

図 1 に、両試料のニッケル K 端 XANES スペクトルを示す。黒丸で示される大気中焼成品の方が白丸で示される窒素中焼成品より Ni イオン価数が 3 価に近いことがわかる。このことが Li 層内の 2 価 Ni イオン量を低減し、結果として充放電特性改善につながったものと考えられる。一方でマンガン K 端 XANES スペクトルでは両試料間に差は認められず、ほぼ 4 価であることがわかった。以上のことからニッケル K 端 XANES スペクトルはニッケルマンガン系正極材料の電極特性を予測する有力な分析手法であることがわかった。

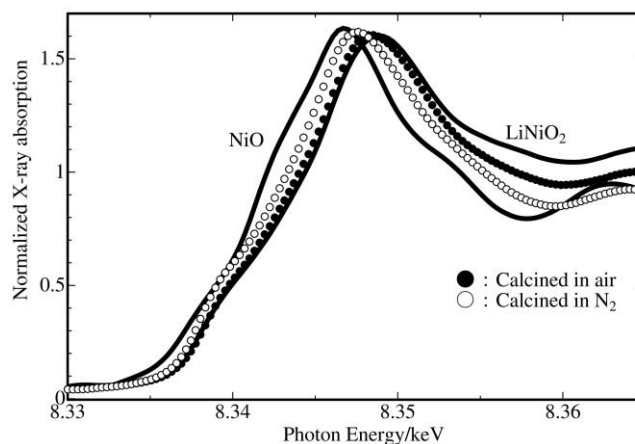


Fig. 1 Ni K-edge XANES spectra for two calcined samples and standard materials.

4. 参考文献

1. 田淵光春他、第 58 回電池討論会講演要旨 2A01(2017).