



## 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応用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。

### 2. 実験内容

試料の合成は所定遷移金属配合比 (Ni:Mn 比 1:1) 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、それに応じて Li 含有量が変わる。焼成条件は一次焼成を 500°C20h 酸素中、二次焼成を 850°Cまたは 900°C5h 窒素中に固定した。Li/遷移金属比が 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 0.5 の試料について述べる。XRD 評価により、両試料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、両試料ともに 200mAh/g 以上の充放電容量を持ち、充放電特性に優れていた。容量は 850°C焼成品の方が大きかった。前回の報告書 (2017D3003) より、二次焼成時の窒素中焼成品は充放電特性に劣ることが判明したが、今回は一次焼成条件を大気中から酸素中に変更したことが窒素中焼成品でも良好な特性が得られた原因と考えている。以後は 850°C 焼成品について述べる。リートベルト解析したところ、窒素中焼成時にも Li 層内の遷移金属量が 4.85(6)%と、5%以下に保持できることがわかった。

図 1 に、ニッケル K 端 XANES スペクトルを示す。黒丸で示される試料のデータは NiO 及び  $\text{LiNiO}_2$  試料の中間付近にピークトップが認められ、計算によりニッケルイオン価数が 2.6 価に近いことがわかる。一方でマンガン K 端 XANES スペクトルでは試料データは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のそれと大きな差は認められず、ほぼ 4 価であることがわかった。以上のことから XANES データよりニッケルイオン、マンガンイオン価数を正確にモニターすることが、ニッケルマンガン系正極材料の電極特性を理解する上で重要であることがわかった。

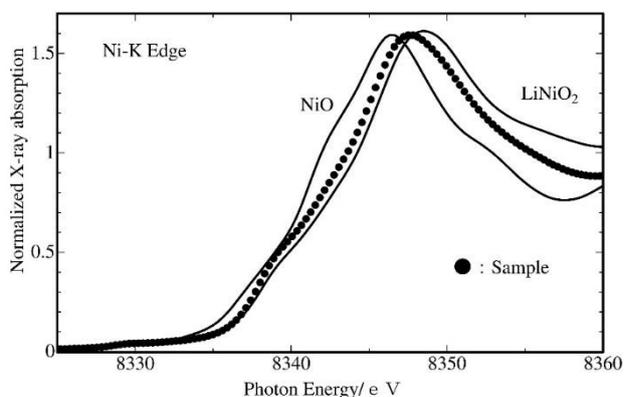


Fig. 1 Ni K-edge XANES spectra for the calcined sample and two standard materials.