リチウムイオン電池正極材料の平均・局所構造と電池特性

井手本 康

(東京理科大学 理工学部 工業化学科)

Average and Local Structure and Battery Characteristics as a Cathode Active Material for Li Ion Battery

Yasushi Idemoto

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science

ABSTRACT

In the present study, we performed ex-situ measurements of the change in the crystal structure of the cathode material subjected to a charge - discharge cycle in a coin type cell fabricated for this purpose. The results of this study demonstrate that it is possible to perform ex-situ structural analysis by neutron diffraction of only 8.5 mg of an active material in a cathode together with the cathode fabrication materials. Moreover, the average, local and electronic structures of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by various methods was investigated. In order to clarify how the preparation processes affected on the crystal structures in detail, local structure, i.e. cation mixing and transition-metal ordering, in the samples were analyzed by Pair Distribution Function (PDF) method using a neutron source and X-ray absorption fine structure measurements. From this analysis, it was found that the local structure in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ depended on the preparation process. Such a difference in the local structures may result in different cathode properties among the samples synthesized.

Keywords: *Crystal structure, Li ion battery, Cathode material, Local structure, Pair distribution function method.*

1. はじめに

高機能性酸化物の特性向上の指針を得るには、特性に係わる反応過程を知ることは重要である。ここでとりあげるリチウムイオン電池正極材料の充放電過程では、リチウムの脱挿入過程の構造変化が特性を支配する重要なキーになる。この過程について構造解析においては、コインセルサイズの正極で中性子回折を用いて充放電過程の構造変化を捉えることに世界で初めて成功した[1]。さらに、リチウムイオン電池正極材料において結晶PDF解析を先駆けて適用することで局所構造解析も可能になり、平均構造では明らかにできなかった局所的な構造変化（歪み、秩序-無秩序）などについて中性子、放射光X線を用いて明らかにした[2]。これらの方法を組み合わせて多角的に取り組むことで電池特性を支配する因子を明らかにし、電極材料の開発指針を得ていくことを目指している。これらの内容について、以下に触れる。

2. コインセルサイズのリチウムイオン電池を用いた充放電過程における中性子による正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{M})\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Cu}$) の ex situ 結晶構造解析

現在、市場に出ているリチウムイオン電池の正極材料の大半は LiCoO_2 が用いられている。しかし、コバルトが高価であり、さらに毒性を有することから、代替材料の研究が盛んになされている[3]。ここで着目した層状構造を持つ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 系は LiNiO_2 に Co を置換させたものであり、この系は比較的高容量でコバルトの含有量が少ないという利点があるため LiCoO_2 の代替材料として有望であると考えられている。しかし、Li は揮発性であるため、高温焼成の際に Li 欠損が生じ、 $\text{Li}^+(0.76\text{\AA})$ とイオン半径の近い $\text{Ni}^{2+}(0.69\text{\AA})$ が空サイトへ混入するカチオンミキシングが起こる。これにより電池特性が悪化するという問題を抱えている[4]。この問題点を解決するひとつのアプローチとして、Ni, Co の一部を低価数の Cu で置換した試料を合成した。低価数の Cu で置換することで Ni^{2+} が減少すると考えられるため、カチオンミキシングが減少し、電池特性の改善が期待できる。ここで、Li, Ni のカチオンミキシング量を決定する手段として中性子回折測定を行ないリートベルト法によ

る平均構造解析が用いられている[5]. しかし, これまでの報告は主に充放電前の粉末について解析を行っており, 電池特性を検討する上で充放電過程の構造変化を捉えることも重要である. 一方, コインセルに用いられる電極は活物質量が 10mg と極端に少ないことから, これまでは充放電後の試料の中性子回折測定による構造解析を行うことができなかった.

本項では, 新たにコインタイプのセル (HS セル) を用いて充放電時の結晶構造の変化を ex-situ で検討した. 固相法で合成した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ を用いて, 充電前後の合剤を含む正極について, TOF 法による中性子回折測定を行い, 実際に用いる正極活物質 (8.5mg) 自体を用いて結晶構造変化の検討が可能になったので以下に触れる.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ は固相法で合成した. $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, 和光), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (98%, 和光), CoO (98%, 和光), CuO (99.9%, 和光) を Ni は所定比の 3mol% 増し, Li, Co, Cu は所定比で精秤し 1 時間乾式混合した. これを 600°C , 空气中, 15 時間仮焼後, 800°C , 空气中, 15 時間本焼し, 目的の試料を得た.

得られた試料について粉末 X 線回折測定 (Philips X' Pert Pro, $\text{CuK}\alpha$ 線) により相の同定を行った. 走査速度 $1^\circ/\text{min}$, 管電圧 45kV, 管電流 40mA として走査範囲 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ の条件で測定した. 得られた回折パターンから相の同定を行った. 試料の金属成分の組成分析は, ICP (Inductive Coupled Plasma) 発光分光分析装置 (島津製作所製 ICPS-7500, ICPE-9000) を用いて決定した.

充放電作動試験用セルは, コインセル (HS セル: Hosen Ltd.) を用いた. 正極は, 導電剤に AB (アセチレンブラック), 結着剤に PVdF (ポリビニリデンジフルオライド) を用い, 活物質: AB: PVdF = 85:10:5 (重量比) で混練させ, 分散媒 NMP (N-メチルピロリドン) でスラリーとしたものを Al 箔 (直径 1cm の円) に塗布後, 乾燥を行い, 約 40MPa で圧着したものを用いた. 負極には金属 Li (直径 1.5cm の円) を用い, 電解液には 1mol/l $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$ (体積比 1:2) 溶液 (キシダ化学), セパレーターにはポリプロピレンフィルム (PP) を用いた. セルの組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った.

充放電試験は充放電装置 (北斗電工製, HJR-110m SM6) を用いて行った. 充電終止電圧は 4.3V vs. Li/Li^+ , 放電終止電圧は 2.5V vs. Li/Li^+ とし, $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充放電を行い, 各充放電の間には 2 分間の開回路時間を置いた. なお, 充電後の正極は 1 サイクル充放電後の 2 サイクル目, Li が 30% 脱離した状態 (SOC 30%) として得た.

中性子回折測定は J-PARC の i-MATERIA (BL20; 130kW) を用いて行った. 粉末の試料は活物質 0.8g, 測定時間 55min, 充電前の正極は活物質 約 8.5mg, 測定時間 188min, 充電後の正極は活物

質量 約 8.5mg, 測定時間 383min の条件で測定した. また, 充電前の正極は Al 箔から剥がした状態で測定し, 充電後の正極は Al 箔に圧着した状態のまま測定した. 結晶構造解析には, Z-Rietveld (ver.0.9.34)[6] を用いてリートベルト解析を行った.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ の粉末 X 線回折測定より, (006) 面, (102) 面, 及び (108) 面, (110) 面のピークが分裂しており, 層状構造を有していること [7] が確認された. また, すべてのピークは六方晶 (空間群: R-3m) で帰属することができ, 単一相が得られた.

ICP 発光分光分析より金属成分の組成分析を行った. 粉末の試料は組成式中の成分の合計を 2 として, 充電後の電極は Ni, Co, Cu の成分の合計を 1 として組成比を算出した. その結果, 粉末の試料は $\text{Li: Ni: Co: Cu} = 1.001(2): 0.8042(1): 0.1849(3): 0.00980(2)$, 充電後の電極は $\text{Li: Ni: Co: Cu} = 0.613(3): 0.804(1): 0.1838(4): 0.01171(5)$ であった.

Fig.1 に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ の充放電曲線を示す. 不可逆容量が大きいのは 1 サイクル目に SEI 層 (Solid Electrolyte Interface) が形成されるためと考えられる [8]. 充電後の試料として, 2 サイクル目の SOC 30% のものを用いた.

Fig.1 Charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (temperature: 25°C ; current density: $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$; cut-off voltage: 2.5~4.3 V vs. Li/Li^+). Solid lines: first cycle; dashed lines: second cycle [1].

粉末の試料及び ex-situ による充放電前後の電極の結晶構造の変化について検討した. 解析には六方晶 (空間群: R-3m) を用い, 3a サイト (0,0,0) に Li, 3b サイト (0,0,1/2) に遷移金属, 6c サイト (0,0,z) に酸素が位置するとして行った. 金属成分の占有率は ICP 発光分光分析により求めた組成を参考にし, カチオンミキシング量を定量するため Li, Ni の占有率は可変として解析を行った. また, 粉末 X 線回折測定では第 2 相は観測されなかったが, 粉末中性子回折では Li_2CO_3 のピークがみられたので, これを第 2 相として解析した. この結果, いずれの試料も実測値と計算値は良い一致が見られた.

Fig.2 に粉末の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ のプロファイルフィッティング結果を, Table 1 に結晶構造パラメータを示す. また, Fig.3 に充電前のコインセル

の正極のプロファイルフィッティング結果を、Table 2 に結晶構造パラメータを示す。容器のバナジウム、少量の Li_2CO_3 を第 2, 3 相として解析した。正極は粉末と比較して活物質の重量が 1/100 程度にもかかわらず、解析結果は粉末の結果と近い解析結果が得られ、粉末中性子回折により活物質 8.5mg の正極（合剤を含む）そのものの評価が可能になった。

Fig. 2 Rietveld refinement pattern of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (powder). The vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities on the same scale.

Fig. 3 Rietveld refinement pattern of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (before charge; Raw). The vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities on the same scale[1].

Table 1 Refined structure parameters of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (powder) in space group $R\bar{3}m$ at room temperature. B is an isotropic thermal parameter. Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digits; parameters without deviations are fixed. The R factors are $R_{wp} = 8.10\%$, $R_p = 6.00\%$, $R_{exp} = 3.14\%$. $a = 0.2874210(7)$ nm, $c = 1.419003(7)$ nm. Mole fraction: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3 = 0.9831(4):0.0169(4)$ [1].

Atom	Site	x	y	z	$10^3 \times B(\text{nm}^2)$	Site Occupancy
Li1	3a	0	0	0	1.60(3)	0.956
Ni1	3a	=Li1(x)	=Li1(y)	=Li1(z)	=Li1(B)	0.0440(8)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.149(6)	0.7741(8)
Li2	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.0278
Co	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.1881
Cu	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.0100
O	6c	0	0	0.24116(2)	0.708(8)	1

Fig.4 に充電後の正極のプロファイルフィッティング結果を Table 3 に充電後の電極の結晶構造パラメータを示す。集電体のアルミニウム・容器の V を第 2, 3 相として解析を行った。d=0.214nm 付近のピークは V によるものである。また、

d=0.2186~0.2236nm のピークは装置由来のピークなので解析から除外した。バックグラウンド（装置由来のピークと V のピーク）を除去したデータ（Raw-BKG）と、除去していない生データ（Raw）との間で解析結果に大きな差は見られず、どちらのデータを用いても解析が可能であった。ここで、中性子回折により充電後のリチウム組成、Li, Ni のカチオンミキシング量を定量することが出来た。

Fig. 4 Rietveld refinement pattern of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (after charge; Raw). The vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities on the same scale[1].

Table 2 Refined structure parameters of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (before charging; Raw) in space group $R\bar{3}m$ at room temperature. B is an isotropic thermal parameter. Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digits; parameters without deviations are fixed. The R factors are $R_{wp} = 5.18\%$, $R_p = 3.51\%$, $R_{exp} = 2.44\%$. $a = 0.287559(3)$ nm, $c = 1.41918(4)$ nm. Mole fraction: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{V} = 0.897(6):0.018(6):0.085(6)$ [1].

Atom	Site	x	y	z	$10^3 \times B(\text{nm}^2)$	Site Occupancy
Li1	3a	0	0	0	1.6(5)	0.959
Ni1	3a	=Li1(x)	=Li1(y)	=Li1(z)	=Li1(B)	0.041(5)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.19(9)	0.779(5)
Li2	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.022
Co	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.189
Cu	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.01
O	6c	0	0	0.2423(1)	0.58(5)	1

Table 3 Refined structure parameters of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$ (after charging; Raw) in space group $R\bar{3}m$ at room temperature. B is an isotropic thermal parameter. Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digits; parameters without deviations are fixed. The R factors are $R_{wp} = 4.39\%$, $R_p = 3.11\%$, $R_{exp} = 1.73\%$. $a = 0.284491(2)$ nm, $c = 1.43309(2)$ nm. Mole fraction: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2:\text{V}:\text{Al} = 0.021(2):0.794(2):0.185(2)$ [1].

Atom	Site	x	y	z	$10^3 \times B(\text{nm}^2)$	Site occupancy
Li1	3a	0	0	0	1.6	0.57(2)
Ni1	3a	=Li1(x)	=Li1(y)	=Li1(z)	=Li1(B)	0.040(3)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.19	0.764(3)
Li2	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.04(2)
Co	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.183
Cu	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.012
O	6c	0	0	0.23709(9)	0.7	1

これらの結果を用いて Table 2 に各試料について 3b サイトに位置する M(Li, Ni, Co, Cu) の Bond Valence Sum(BVS), $M-O_6$ 八面体の歪み $\lambda \cdot \sigma^2$ [9] を示す. Raw は測定データそのもの, Raw-BKG は装置由来のピーク及び V のピークを除去したデータを用いた解析結果である. 両者の間に大きな違いはみられなかった. 充電により格子定数 a が減少し, c が増加した. これは Li が脱離したことで a 軸方向に縮小し, さらに酸素同士の反発が大きくなり c 軸方向に伸長したものと考えられる. また, 充電により第 2 相 Li_2CO_3 が消滅することが分かった. さらに充放電前後でカチオンミキシング量に大きな変化がなかったことから, ミキシングした Li は充放電時に脱離しないことが明らかになった. また, 充電後の電極は $M-O_6$ 八面体の BVS が増加した. これは Li が脱離したことで Ni の価数が上昇したためと考えられる. さらに充電後の電極は $M-O_6$ 八面体の λ 及び σ^2 が増加しており, 充電により $M-O_6$ 八面体の歪みが増加していることが明らかになった.

以上を総括すると, 固相法により合成した $LiNi_{0.8}Co_{0.19}Cu_{0.01}O_2$ について, 粉末及び充放電前後のコインセルの正極について粉末中性子回折を行い, Rietveld 解析を行った. 粉末と ex-situ で充放電前後の合剤を含む正極中の活物質の構造パラメータは良く一致し, 活物質 8.5mg で中性子による構造解析が可能であることを世界で初めて明らかにした. さらに, これらの結果より, Li 組成, Li, Ni のカチオンミキシング量, $M-O_6$ 八面体の歪み, 少量の第 2 相についても定量可能であることを示した. さらに, 本系において, ミキシングした Li は充放電時に脱離しないこと, 充電により第 2 相 Li_2CO_3 が消滅することが明らかになった. このように活物質わずか 8.5mg の試料について中性子回折で構造解析ができることは, 今後の充放電時の in-situ 解析に使える可能性を示している[1].

3. リチウムイオン電池用層状正極活物質 $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の結晶 PDF, XAFS による局所構造, 電子構造と電池特性

層状構造を持つ $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 系は大容量を有し, また熱安定性に優れることから, $LiCoO_2$ の代替材料として注目されている. これまで著者らは, 同物質及びその置換体に注目し, その物性, 結晶構造, 熱力学安定性と電池特性の関係について検討してきた[10]. しかし, 従来から行ってきた結晶構造解析はリートベルト法に基づく平均構造の解析であるため, 本系において重要とされるカチオンミキシングや遷移金属の分布について十分に検討できず, 結晶構造が電池特性に与える影響に関しては依然不明な点が多かった. そこで本稿では, 異なる合成法, すなわち固相法(急冷, 徐冷)および溶液法で $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ を作製し, 新たに中性子全散乱測定を行い結晶 PDF (pair distribution function) 法および放射光 X 線による

XAFS (X-ray absorption fine structure) 解析を相補的に用いて局所構造解析を行った. これにより, これまで議論の難しかった平均構造では表せない遷移金属の分布, 秩序-無秩序構造について詳細に検討した.

$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ は 3 種類の合成法により得た. 固相法は, 各単純酸化物を所定比で混合し, 仮焼成, 本焼成後, 室温に急冷または徐冷 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) することにより試料を得た. 溶液法は, 各金属酢酸塩水溶液を所定比で混合し, 乾燥, 仮焼成, 本焼成後, 室温に急冷することにより試料を得た. 得られた試料は, 粉末 X 線回折により相の同定を行い, ICP により金属成分の組成を決定した. 電極特性は, 充放電試験により評価した. 結晶構造解析は TOF 型粉末中性子回折測定 [GPPD, IPNS: NPDF, LANSCE] を用い, Rietveld 解析 (GSAS) により平均構造を検討した. このとき空間群は R-3m として解析を行い, Li, Ni の占有率を可変とし解析を行うことにより, カチオンミキシング量を決定した. また全散乱強度から 2 体分布関数 $G(r)$ を求め, PDF 解析 (PDFgetN, PDFFIT) により局所構造を検討した. PDF 解析に用いた構造モデルは, リートベルト解析より得られた構造パラメータを初期値として用い, 3b サイトにおける遷移金属の配列パターンを検討した. また, カチオンミキシングは, リートベルト解析で定量した値をもとに検討した. この際, 実測値 $G_{\text{obs}}(r)$ と平均構造 $G_{\text{ave}}(r)$ 及び局所構造 $G_{\text{local}}(r)$ の比較, 検討を行った. さらに, XAFS による局所構造の検討も行った.

XRD より, いずれの試料も全てのピークが $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造で帰属でき, 単一相が得られた. また (003) 面と (104) 面のピーク強度比はどの試料も $(003)/(104) \geq 1.2$ となり[11], カチオンミキシングの小さい試料が得られた. また ICP により各金属組成とも仕込み組成通りに制御されていた. 充放電試験の結果, 溶液法で作製した試料が最も良好なサイクル特性を示した. このような合成法による電極特性の違いを明らかにするため, 結晶構造解析を行った. リートベルト法に基づく平均構造解析では, 六方晶 (S.G.: R-3m) でよくフィッティングできた. また, 各金属サイトの占有率から, カチオンミキシングはいずれの試料も 2.0~5.3% であり, 各試料間で大きな差は見られなかった. そこで, 得られた平均結晶構造に関する知見をもとに, PDF 法による局所構造解析を用いてカチオンミキシングのサイトと遷移金属配列の詳細な検討を行った. その結果, Fig.5 の 2 体分布関数からわかるように, 局所構造を考慮することで, 実測の 2 体分布関数をよくフィッティングすることが可能となり, 平均構造で表すことができないピークを再現することができた. これにより最適構造モデルを決定したところ, 以上の解析の結果, Fig.6 に示したモデルのうち, 固相法で作製した試料の最適なモデルは I, 溶液法で作製した試料の

最適なモデル II は、固相法の冷却条件を変えた試料の最適なモデルは II となり、このモデルの違いから異なる局所構造を持つと考えられる。また、カチオンミキシングした原子座標の妥当性については、モデル I を用いて、Li, Ni の原子座標を変えて解析を行ったところ、フィッティングの改善が見られなかったことから、当初設定したモデルが妥当であると考えられる。これらの共通する傾向として、各試料ともある原子に対して最近接距離に3種類の原子が2個ずつ配列する傾向があり、遷移金属層の短距離オーダーリングの存在が示唆された。合成法の異なる試料において、平均構造では表せない結晶構造の違いが見られた。ここで、合成法の異なる試料において、最も良くフィッティングした最適モデルが異なっていたことから、異なる局所構造を有することが分かった。この傾向は放射光 X 線による EXAFS においてもみられている[2]。また、Al 置換した $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{2/9}\text{Al}_{1/9}\text{O}_2$ について、中性子回折による Rietveld 解析、中性子全散乱による PDF 解析及び放射光 X 線による XAFS 解析を行い、平均・局所結晶構造について検討した結果、Al 置換体についても同様な傾向がみられた[12]。

さらに、層状岩塩型構造をもつ $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn, Ni, Co}$) は 4.6V 以上まで充電することにより、 200mAh^{-1} 以上の高容量を示すことが報告され、高エネルギー密度の正極材料として注目されるようになった。ここで、 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{O}_2$ ($x=1/3, 5/12$) 及びこれらを真空雰囲気で還元熱処理した試料について、電池特性を評価し、さらに Rietveld 解析及び PDF 解析、XAFS 解析を行い、平均・局所・電子構造について検討した。価数について $x=1/3$ では Mn^{4+} , Ni^{2+} , Co^{3+} として存在し、 $x=5/12$ では一部 Ni^{3+} イオンの存在が示唆された。これらの試料を真空雰囲気で還元熱処理をすることにより、Li や O の脱離や Mn^{4+} , Ni^{2+} , Co^{3+} よりも低価数となったことがわかった。電池特性では、還元熱処理をすることにより、高容量が得られた。この要因として $x=1/3$ では Mn のレドックスの関与が、 $x=5/12$ では Ni のレドックスの関与が増加したことが示唆される。中性子線を用いた Rietveld 解析による平均構造及び PDF 解析による局所構造から $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{O}_2$ ($x=1/3, 5/12$) は Li_2MnO_3 型構造 (空間群 C2/m) の 2b サイトに Li, 4g サイトに Mn が優先的に占有し、Ni, Co については 2b, 4g サイトどちらにも入り得ることを示し、遷移金属層内のオーダーリングが示唆された。また、還元熱処理試料ではこのオーダーリングの増加が見られた[13]。

Fig.5 Relation between r and $G(r)$ of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by solid-state method [quench]. $R_{\text{wp}} = 0.066$, $a = 8.66502(11)\text{nm}$, $b = 8.59507(11)\text{nm}$, $c = 14.2370(3)\text{nm}$.
— : $G_{\text{obs}}(r)$, --- : $G_{\text{ave}}(r)$, ... : $G_{\text{local}}(r)$,
 $\Delta G(r) = G_{\text{obs}}(r) - G_{\text{local}}(r)$ [2].

Fig.6 Short range ordering (ab plane) for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [2].

4. おわりに

リチウムイオン電池の電池特性は、その結晶・電子構造に係わるところが大きく、ここで述べたような構造解析はそれらの関係を知るための重要なツールである。構造解析において、バルク材料において結晶 PDF 解析を先駆けて適用することで局所構造解析も可能になり、平均構造では明らかにできなかった局所的な構造変化などについて中性子回折を用いて明らかにしている。ここで述べたような手法をいくつか組み合わせ、かつ熱力学データや他の物性データと合わせて総合的にこれらの関連を比較、検討することで電極材料の高性能化の指針が得られる。ここでも示したように、中性子、放射光 X 線を相補的に利用することは重要であると共に、極めて有効な手段である。さらに、これらの検討を加味した構造モデルによる量子化学計算も展開しており、理論計算と実験結果を比較してその妥当性を検討した上で、結晶および電子構造、熱力学量のシミュレーションも含めて、高性能な物質を得るための構造制御を行い、その設計をしていくことを目指して研究を進めている。

謝辞

粉末中性子回折測定 (iMATERIA) の際にご協力いただきました茨城大学の石垣徹教授並びに星川晃範准教授に、中性子全散乱測定 (NPDF) の際にご協力いただきました、ロスアラモス国立研究所 Sven C. Vogel 博士に深く感謝いたします。および研究に協力していただいた当研究室の北村尚斗助教、塚田裕太氏、植木健一郎氏に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Idemoto, Y. Tsukada, N. Kitamura, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, *Chemistry Letters*, 40, 168(2011).
- [2] Y. Idemoto, K. Ueki, and N. Kitamura, *Electrochemistry*, 78, 475(2010).
- [3] S. S. Shin, Y. K. Sun, K. Amine, *J. Power Sources*, 112, 634(2002).
- [4] D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia, J. P. Pereira, *Solid State Ionics*, 91, 45(1996).
- [5] Y. Idemoto, T. Matsui, *Solid State Ionics*, 179, 625(2008); Y. Idemoto, K. Ueki, N. Kitamura, *Electrochemistry*, 78, 475(2010).
- [6] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, *Rietveld analysis software for J-PARC, Nuclear Instruments and Methods A600*, 94(2009).
- [7] C. Delmas, I. Saadoune, *J. Power Sources*, 43, 593(1993).
- [8] Z. Wang, T. Sun, L. Chen, X. Huang, *J. Electrochemical Soc.*, 151, A914(2004).
- [9] R. Keith, V. G. Gibbs, and H. P. Ribbe, *Science*, 172, 567(1970).
- [10] Y. Idemoto and T. Matsui, *Electrochemistry*, 75, 791(2007).
- [11] Y. Gao, M. V. Yakovleva and W. B. Ebner : *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, 117(1998).
- [12] Y. Idemoto, N. Kitamura, K. Ueki, S. C. Vogel, and Y. Uchimoto, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A673 (2012).
- [13] Y. IDEMOTO, T. KASHIMA, N. KITAMURA, *Electrochemistry*, 80, 791(2012).