

S20015

欠陥導入による機能性酸化物の電子状態変化

Charge compensation by oxygen defect formation in functional oxides

中村 崇司^a, Xueyan Hou^a, 山岸 弘奈^b
Takashi Nakamura^a, Xueyan Hou^a, Hirona Yamagishi^b

^a東北大学多元物質科学研究所, ^b立命館大学 SR センター

^aInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: takashi.nakamura.e3@tohoku.ac.jp

材料中に欠陥が生成すると、結晶構造やキャリア濃度、ひいては材料機能に変調することが知られている。本研究ではリチウムイオン電池正極を対象として、格子酸素の脱離（酸素空孔の生成）に伴う電荷補償機構を評価した。酸素脱離状態の異なるリチウムイオン電池正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を準備し、軟 X 線吸収分光法により電荷補償機構を推定した。その結果、酸素脱離により Ni と Co の協奏的な還元が起り、Mn は電荷補償に寄与しないことが明らかになった。こうした電荷補償メカニズムは酸素脱離抑制に向けた材料設計指針に役立つことが期待できる。

It is well known that defect formation can induce changes in crystal structures, carrier concentration and their functionalities of functional materials. In this work, we focus on oxygen release from lithium-ion battery cathode materials and its charge compensation mechanism. X-ray absorption spectroscopy revealed that simultaneous reduction of Ni and Co maintained the charge balance of oxygen release, while Mn did not contribute to the charge compensation of oxygen release.

Keywords: Oxygen release, Li-ion battery, oxide-based cathodes,

背景と研究目的

わが国では 2050 年の温室効果ガス排出実質ゼロを目指すことが宣言され、クリーンで高効率なエネルギー変換・貯蔵技術のさらなる発展が必要とされている。これに向け、移動体用電源や再生可能エネルギー平準化のためのエネルギー貯蔵など蓄電池が果たす役割は非常に大きく、優れた電池特性と高い安全性を両立する蓄電池の実現が必要不可欠である[1]。現行のリチウムイオン電池では、その優れた電池特性から酸化物をベースとした正極材料が一般的に使用されている。しかし、結晶格子から酸素が脱離し有機電解液と発熱反応することでガス生成や熱暴走が起り、最悪の場合、電池の発火や爆発などの事故を引き起こすことが問題となっている。酸素脱離現象を深く理解しこれを抑制する知見・技術を確立すれば、安全性と電池特性を両立した材料の開発につながる。これに向け、研究代表者はクーロン滴定をベースとした正極材料の酸素脱離挙動の解明に取り組んできた[2]。本研究では $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ の酸素脱離時の電荷補償挙動を軟 X 線吸収分光測定により明らかにする。

実験

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) は $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ との共沈法により合成した Ni-Co-Mn 前駆体から、固相反応法で合成した。焼成時の Li 揮発を考慮して、Li の仕込み組成は定比よりも 2% ほど過剰とした。さらに酸素量の異なる NCM523 をクーロン滴定法により準備した (Figure 1)。セルに電流を流すと、セルに流れた電気量の分だけ対象サンプルから酸素を引き抜くことになる。導入した酸素空孔がサンプル全体に均質に拡散するように、酸素脱離後は開回路

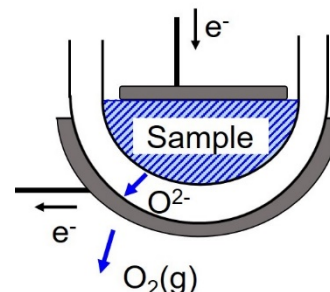


Figure 1. Schematic view of the coulometric titration cell for this work.

状態を維持し起電力をモニターしながら平衡電位が得られるまでサンプルを放置した。立命館大学SRセンター BL-11にて、Ni L-, Co L-, Mn L-, O K-端のX線吸収スペクトルを取得した。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)、部分電子収量 (PEY) および蛍光収量 (PFY) にて実施した。粉状サンプルはカーボンテープ上に固定したIn箔上に保持して評価した。

結果、および、考察：

酸素脱離サンプルとして 2mol%および 3mol%酸素を脱離した NCM523 サンプルを準備した。これらのサンプルは酸素脱離処理後も層状岩塩構造を維持していることを XRD にて確認している。またヨウ素滴定により、未処理サンプルはほぼ酸素定比であることを確認した。またサンプルの表面には微量の Li_2CO_3 が存在していることが、O K 端スペクトルから確認できた (データは割愛)。

2mol%および 3mol%酸素脱離サンプルの Ni, Co, Mn L_{III} 吸収端スペクトルを Figure 2 に示す。図に示す通り、1mol%分の酸素脱離により、Ni L_{III} 端の高エネルギー側のピーク面積が相対的に低下、また Co L_{III} 端の低エネルギー側のショルダーに新しいピークが出現する様子が確認できた。一方、酸素が脱離しても Mn L_{III} 端スペクトルはほぼ変化が無かった。この結果は酸素脱離時に Ni と Co が協奏的に還元される一方、Mn は電荷補償に寄与しないことを示している。この様子は我々が過去に評価した Li 過剰 NCM 系正極材料 ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-\delta}$) の酸素脱離時の電荷補償挙動とおおよそ一致する傾向である[2]。一方、NCM 系材料で最も容量と安定性のバランスがとれているとされる $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) に比べると、NCM523 はやや酸素が抜けやすい傾向が確認された。これは、NCM111 では明瞭に確認できなかった Ni と Co の協奏的還元が酸素脱離を促進している可能性が考えられる[3]。本研究で示した通り、リチウムイオン電池正極では、遷移金属の組み合わせ・組成によって格子酸素の安定性が大きく変調することが予想される。

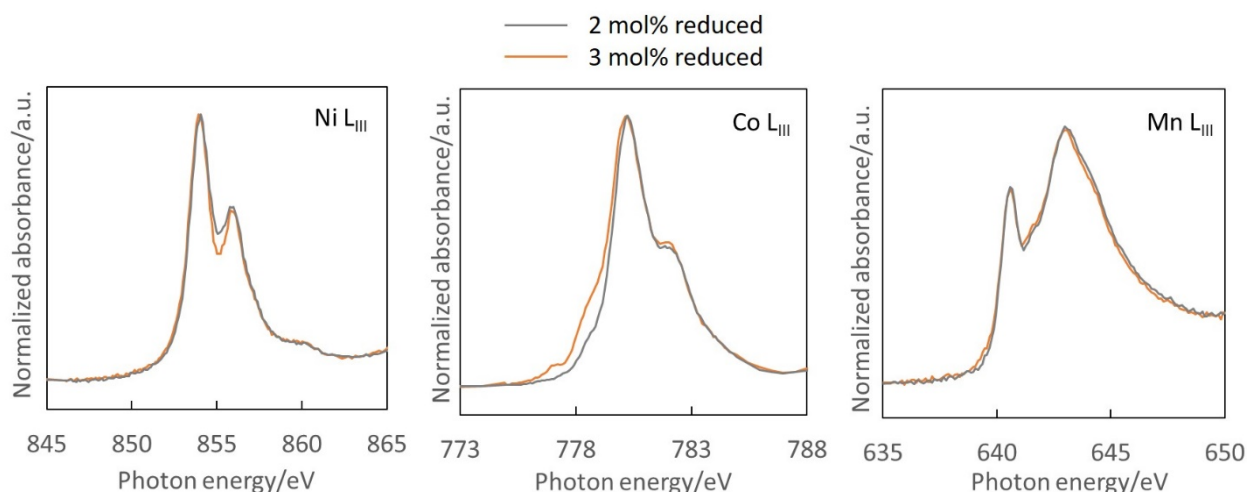


Figure 2. (a) Ni L_{III} -, (b) Co L_{III} - and (c) Mn L_{III} -edge spectra of 2 mol% and 3 mol% oxygen-deficient NCM523. Gray and orange lines show 2 mol% oxygen deficient NCM523 and 3 mol% oxygen deficient NCM523, respectively.

参考文献

- [1] T. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359.
- [2] T. Nakamura, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 3657.
- [3] X. Hou, *et al.*, submitted.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 2021 年電気化学会秋季大会および第 47 回固体イオニクス討論会にて発表する予定である。また追加実験の後、NCM 系正極材料の酸素脱離機構について研究をまとめ、学術誌への投稿を目指す。