

S19006

## リチウムイオン蓄電池用ニッケル系材料の電荷補償に影響する因子の解明

**Study on Charge Compensation Mechanisms of Ni-based Positive Electrode Materials for Li-ion Batteries**藪内 直明<sup>a</sup>, 池田 直宏<sup>a</sup>, 山岸 弘奈<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Naoaki Yabuuchi<sup>a</sup>, Naohiro Ikeda<sup>a</sup>, Hirona Yamagishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup><sup>a</sup>横浜国立大学理工学府, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yabuuchi-naoaki-pw@ynu.ac.jp

次世代のリチウム電池用正極材料としてニッケル系リチウム過剰系電極材料の充放電反応機構を軟 X 線分光法によって調べた。マンガン系リチウム過剰系正極材料では、比較的安定な酸素レドックス反応を利用することで高容量材料となることが知られている。一方、ニッケル系材料ではリチウム過剰の組成 ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ ) では酸素脱離が支配的であり、リチウム過剰ではない化学両論組成の試料 ( $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ ) において酸素レドックス反応が特異的に安定化されることが確認された。

Charge compensation mechanisms of Ni-based Li-excess oxides for advanced Li-ion batteries have been studied by soft X-ray absorption spectroscopy. Mn-based Li-excess oxides deliver large reversible capacities associated with relatively stable oxygen redox reaction without significant oxygen loss. In contrast, oxygen loss is a dominative process for the Ni-based Li-excess electrode material,  $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ , whereas the Ni-based stoichiometric sample,  $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ , shows highly reversible anionic redox reaction coupled with minor contribution of Ni cationic redox.

**Keywords:** Li-ion Battery, Positive Electrode, Ni L-edge XAS spectra, Anionic Redox**背景と研究目的**

近年、エネルギー源として化石燃料依存からの脱却を目的とし、リチウムイオン蓄電池の利用が拡大している。電気自動車の需要も世界中で急速に高まっており、その特性の向上が求められている。近年、さらなる正極材料の高エネルギー密度化を目指して、リチウム過剰マンガン系正極材料(リチウムイオンが遷移金属イオンに対して過剰に存在する材料)の研究が行われている[1]。当該材料では、充電時にアニオン種である酸化物イオンが酸化されることにより高容量を示す材料となることが知られている。本研究では、非マンガン系材料として、リチウム過剰ニッケル系正極材料である  $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ 、また、比較として、リチウム過剰ではない化学両論組成の  $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$  の合成を行い、電気化学特性と充放電反応機能について調べ、アニオンレドックスに影響する因子について詳細に検討した。

**実験**

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を原料に用い、固相焼成法により  $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ と  $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ の合成を行った。粉末試料を湿式ボールミル処理により混合後、空気中で焼成して試料を得た。試料の結晶構造は粉末X線回折を用いて評価し、粒子形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。試料の電気化学特性は、二極式電気化学セルを用いて評価した。軟X線吸収分光測定試料は電気化学セル中において、異なる充電深度まで充電後、セルを解体、電極を洗浄・乾燥することで調製した。得られた電極試料はトランスファーベッセルを用い、大気非暴露の状態測定装置に導入した。充電深度の異なる電極試料について、Ni L吸収端とO K吸収端の測定を立命館大学SRセンターBL-11にて行った。比較として、層状の  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の合成、及び、X線吸収分光測定も行った。

**結果、および、考察：** Figure 1aに  $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ 、及び、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ のNi L吸収端の測定の結果を示す。リチウム過剰組成の試料である $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ においては充電時にNi L吸収端のエネルギーが高エネルギー側へとシフトし、また、856 eVで吸収が大きくなっていることが確認できた。これは比較用の試料として測定を行った、層状 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ においても同様の結果が得られ (Fig. 1b)、ニッケルが+2価から+4価まで酸化される、カチオンレドックスが進行する結果であることが確認された。一方で、電気化学測定と結晶構造変化の測定の結果、充電時に酸素脱離に伴う不可逆な構造変化も確認され、アニオンレドックスは不安定であることもわかった。

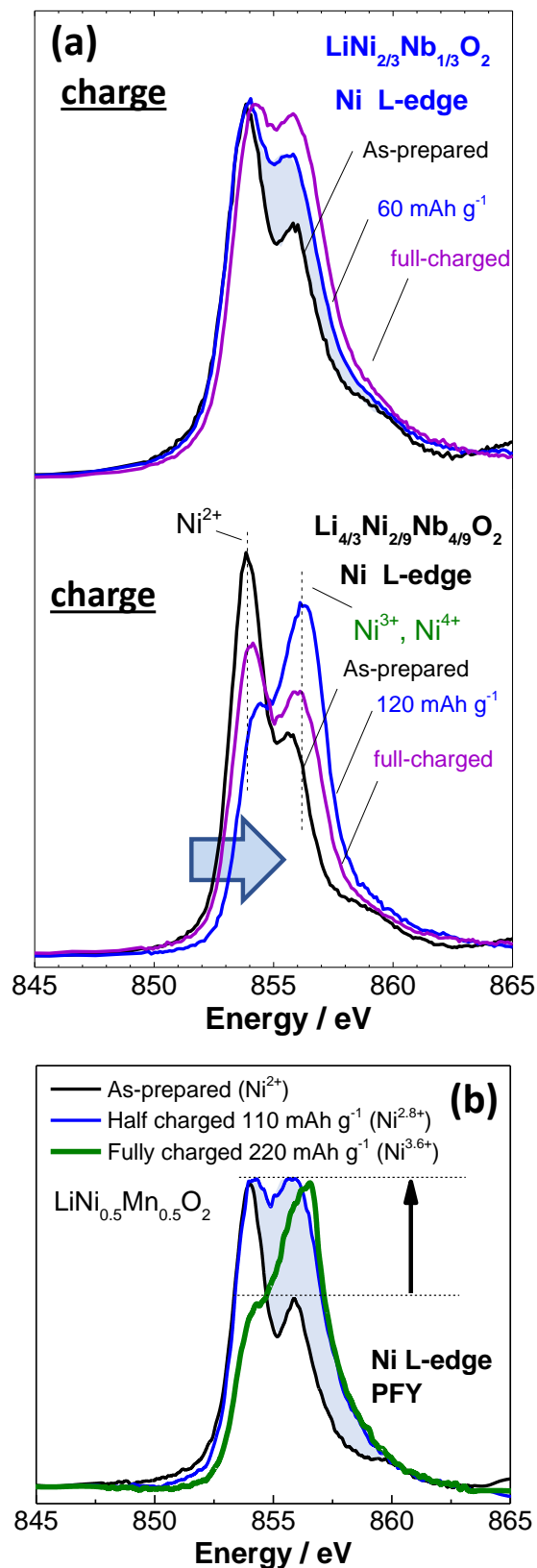
一方、化学量論組成の $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ においては充電時にNi L吸収端に若干の変化は確認されるものの、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ と比較すると、明確に変化が少ないことが確認された。そこで、O K吸収端の変化を確認したところ、明確な吸収端の変化が確認され、ニッケルだけではなく、酸素における電荷補償の寄与が非常に大きいことが確認された。そこで、このような観察結果をさらに理解するため、第一原理計算による解析を行った結果、 $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ の結晶構造はLiとNiが不規則配列した構造であり、層状構造の $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ とは酸素の局所構造が明確に異なっており、このような酸素に対するNiの配位環境の違いによって、特異的にカチオン種よりもアニオン種である酸素が酸化されやすい電子状態となっていることが確認された。また、このような反応は可逆性も高く、分極も比較的小さいことから、将来の高性能電池材料の開発に繋がる重要な知見が得られたと考えられる。

### 参考文献

- [1] N. Yabuuchi, T. Ohta *et al.*, *Materials Today*, in-press, DOI: 10.1016/j.mattod.2020.03.002  
 [2] N. Yabuuchi, N. Ikeda, H. Yamagishi, T. Ohta *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Ref. [2] として論文投稿中である。



**Fig. 1.** Variations of electronic structures of Ni on electrochemical charge/discharge processes; (a)  $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_{4/3-y}\text{Ni}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$  with the disordered structure, and (b)  $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  with the layered structure.