

# リチウムリッチ形高容量正極活物質の結晶構造 および局所構造解析

## Crystal Structure and Local Structure Analyses of Li-rich Type High Capacity Positive Active Materials for Li-ion Cells

遠藤大輔\* 片山禎弘\* 奥山良一\*

Daisuke Endo Yoshihiro Katayama Ryoichi Okuyama

### Abstract

Li-rich type high capacity  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Me}_{1-x})\text{O}_2$  (Me = Co, Ni, Mn) positive active materials have been investigated with a focus on crystal structure and local structure. The synthesized  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  active material shows over 300 mAh/g rechargeable capacity at ambient temperature. As the results of synchrotron X-ray diffraction (XRD) analysis of this active material, superstructural layered crystal model gives reasonable fit for all diffraction lines by Rietveld analysis. However, superlattice diffraction lines almost completely disappear in the first charge and discharge process. In addition, from the results of in-situ X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis, although Co and Ni behave as redox species during charge and discharge process, the valence state of Mn ions does not change from tetravalent in its initial state.

*Key words*: Li-ion battery; Positive electrode material; Crystal structure; Local structure

## 1 はじめに

近年、リチウムイオン電池用の次世代正極活物質として  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  をベースとした高容量材料が注目されている<sup>1</sup>。この  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は単斜晶に帰属されるはずんだ層状構造を有し、単体としての可逆電極機能は乏しいことが知られている<sup>2</sup>。

一方、同じく層状構造を有する六方晶  $\text{LiMO}_2$  (M: 遷移金属元素) との2相ドメイン共存系において高い容量密度を引き出せることが報告されているが<sup>3</sup>、そ

の詳細な容量発現メカニズムは不明である。

今回は、これらリチウムリッチ形として表記される  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Me}_{1-x})\text{O}_2$  (Me = Co, Ni, Mn) 材料の充放電中の結晶構造および局所構造変化を通して得た反応機構に関する知見について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 XRD 解析による結晶構造評価

合成するリチウムリッチ活物質の組成は  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  とした。まず、Co, Ni, Mn の各硫酸塩を原料として、反応晶析法により一粒子中に各元素が

\* 研究開発センター 第二開発部

均一に分散した炭酸塩前駆体を作製した。これに炭酸リチウムを混合し、その後900℃で4h焼成することで目的組成の活物質を得た。

活物質の結晶構造評価として、SPring-8(BL19)による放射光XRD測定をおこない、得られた回折プロファイルについてRIETAN-2000<sup>4</sup>を用いたリートベルト解析による構造精密化をおこなった。

## 2.2 単極特性評価

電極の作製にあたって、合成した活物質に、導電剤としてアセチレンブラック、および結着剤としてフッ素系バインダを加えた溶剤系ペーストを作製した。これをアルミニウム箔に塗布した電極を作用極とし、対極にリチウム金属、セパレータにポリオレフィン製の多孔性膜、電解液にはLiPF<sub>6</sub>支持塩をカーボネート系有機溶媒に溶解させたものとした電池構成とした。外装体にはアルミラミネートフィルムを使用し、試験は25℃環境下にておこなった。

## 2.3 充放電過程の ex-situ XRD 解析

充放電過程における活物質の結晶構造変化を追跡する目的で、ex-situ XRD測定をおこなった。各充電状態における電極をアルゴンボックス中で取り出し、Al箔から剥離した合材をリンデマンチューブ(0.2mmΦ)に封入することでXRD測定用サンプルとした。測定と解析は2.1節と同様の条件下にておこなった。

## 2.4 充放電過程の in-situ XAFS 解析

充放電過程における活物質の電子状態・局所構造を追跡する目的で、in-situ XAFS測定をおこなった。In-situセルは2.2節にて作製した評価電池を用いた。測定はSPring-8(BL14)にておこない、ターゲットはCo, Ni, Mnの各K吸収端とした。得られたXAFSスペクトルにおいて、XANES領域のエッジシフトから充放電にともなう活物質の電子状態変化を算出した。また、EXAFS領域にて得られた振動スペクトルをフーリエ変換することで動径分布関数を導出し、REX2000(Rigaku Co., Ltd., Japan)を用いてデバイワラー因子や近接結合距離に関して精密化をおこなった。ただし、すべてのフィッティングにおいて遷移金属原子のそれぞれの配位数は6に固定した。

## 3 結果および考察

### 3.1 活物質の結晶構造解析

Fig. 1に合成した活物質の放射光XRDパターンをLi(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>活物質<sup>5</sup>と比較して示す。どちら

も層状構造に帰属される回折ピークを有しているものの、リチウムリッチ形では低角度付近(※印)に空間群*R-3m*に帰属できない複数の回折ピークが存在することがわかる。

そこで、結晶構造モデルを*R-3m*の遷移金属層(3aサイト)を占める原子が、Fig. 2に示すような1:2の形で平面オーダリングした配置となりえる*P3<sub>1</sub>12*モデルとし、Li<sup>+</sup>を含むサイトと含まないサイトに細分化した超格子モデルを想定した。これをもとに結晶構造解析をおこなったところ、Fig. 3に示すパターンフィッティングの結果が得られ、すべての回折ピークにおいて指数付けが可能となった。精密化した結晶パラメータの結果をTable 1に示す。その結果、*P3<sub>1</sub>12*の3aサイトにおける3つの原子位置において、Li<sup>+</sup>はそのうちの2つの位置を部分的に占めることがわかった。しかしながら、超格子ピーク部分のフィッティングは十分ではなく、この段階においては低角度付近(※印)に位置する回折ピークは別相である可能性も考慮する必要がある。

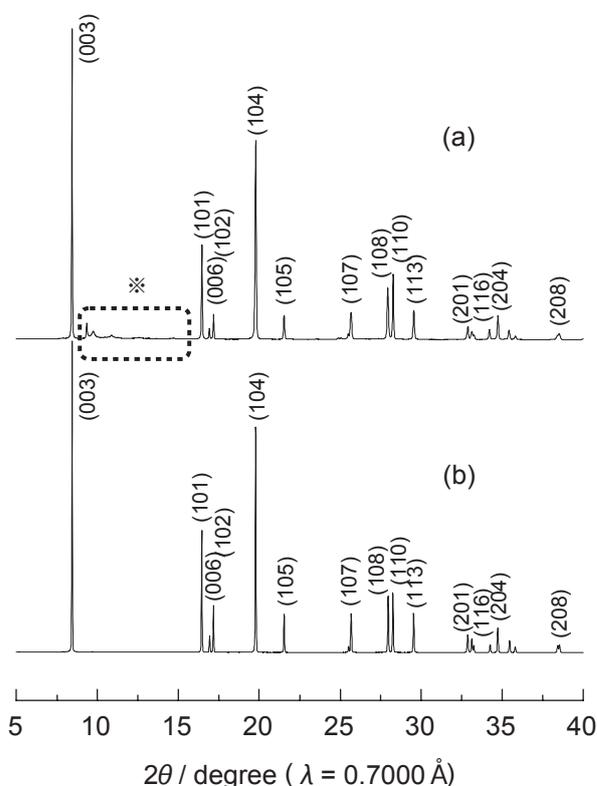


Fig. 1 Synchrotron XRD patterns of (a) Li(Li<sub>0.13</sub>Co<sub>0.11</sub>Ni<sub>0.17</sub>Mn<sub>0.59</sub>)O<sub>2</sub> and (b) Li(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>. Miller indices are given in a space group symmetry of *R-3m*. Asterisk shows that diffraction lines can not be indexed based on the *R-3m* symmetry.

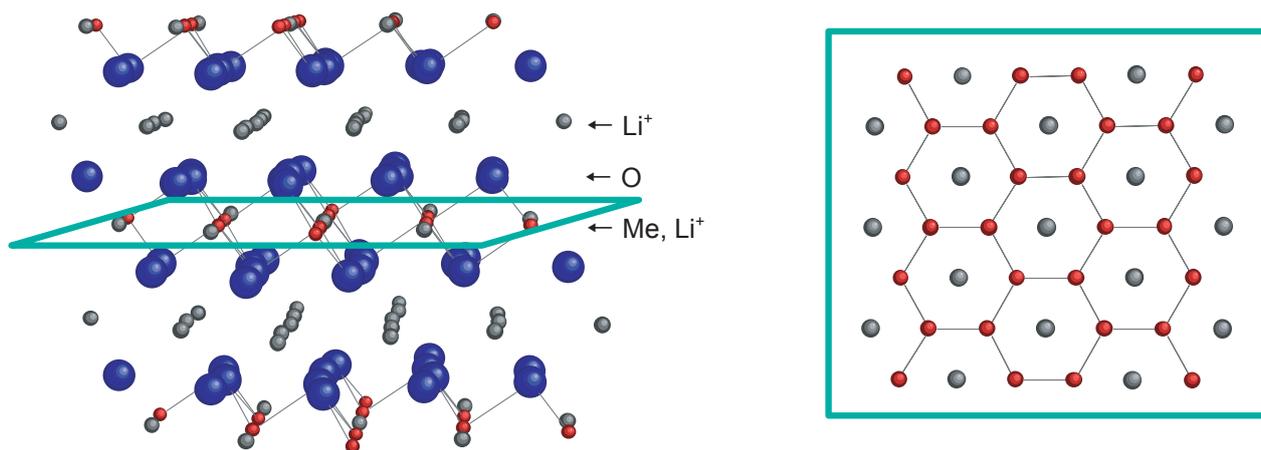


Fig. 2 Schematic illustration on crystal structural models of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  in a  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type structure.

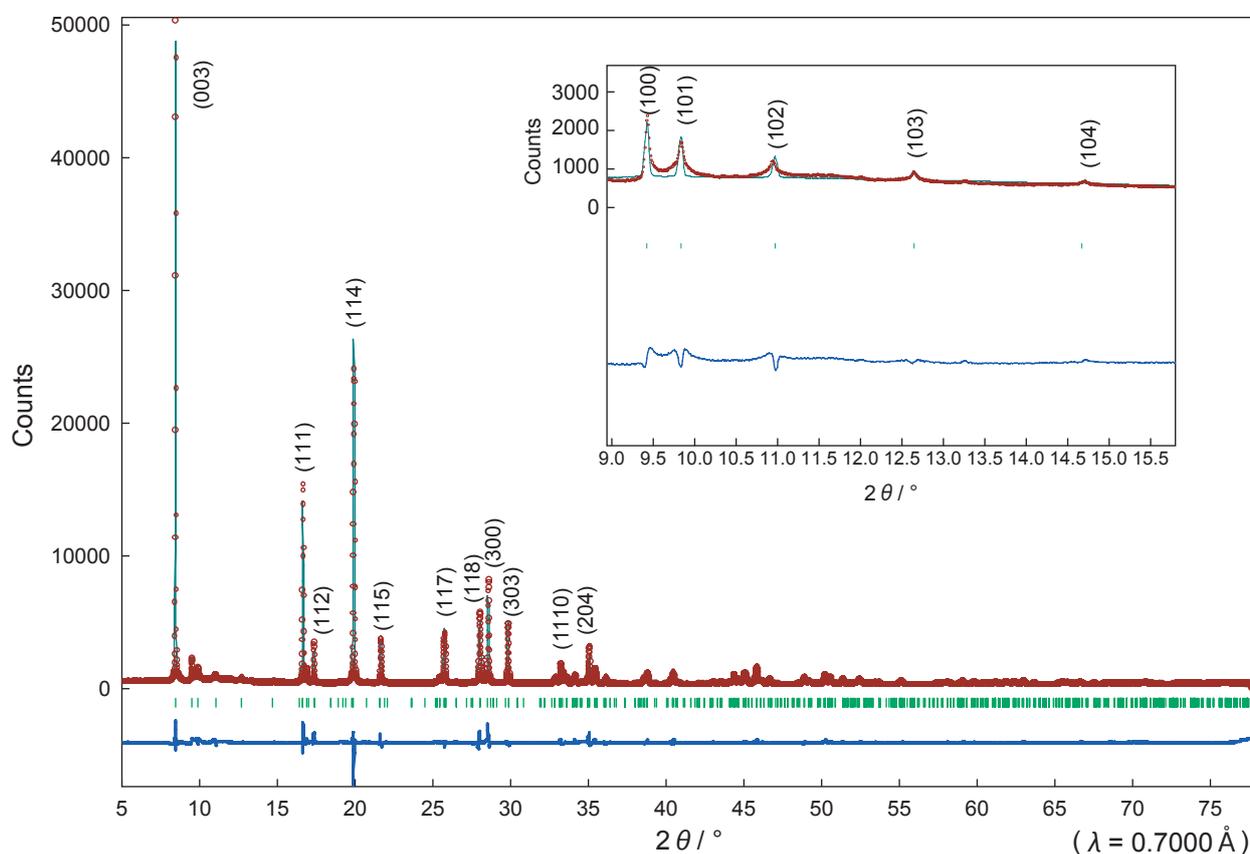


Fig. 3 Rietveld analysis on the synchrotron XRD pattern of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  assuming space group symmetry of  $P3_1I2$ . Difference in intensity between the observed (dots) and calculated (solid) curves is also given at the bottom of each figure.

### 3.2 Ex-situ XRD 測定による結晶構造解析

充放電過程における結晶構造変化を ex-situ XRD 測定により追跡した。合成した活物質の初期充放電カーブを Fig. 4 に示す。1 サイクル目の充電において

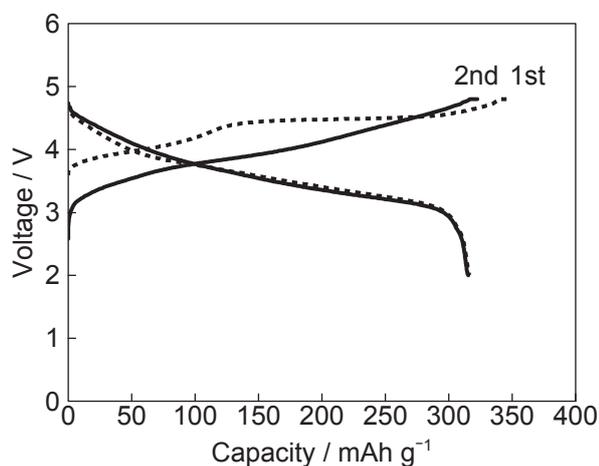
点線で示すような初回充電時に認められる電位平坦領域を有し<sup>1,3</sup>、さらに組成や製造方法および充電電位を制御することで90%以上の初期クーロン効率、および300 mAh/gを超える放電容量が得られる。

Table 1 Crystallographic parameters of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  refined by Rietveld analysis assuming space group symmetry of  $P3_112$ .

Lattice parameters:  $a = 4.90751(14)\text{Å}$ ,  $c = 14.29320(40)\text{Å}$ , Reliability indices:  $R_{wp} = 8.33\%$ ,  $S = 2.1982$

Atom	Wyckoff symbol	x	y	z	Occupancy	B( $\text{Å}^2$ )
M1(1)	3a	0.44534(22)	0.2227	0	0.5814(24)	0.5 (fix)
M2(1)	3a	0.4453	0.2227	0	0.4186	0.5
M2(2)	3a	0.78763(14)	0.8938	0	0.5814	0.521(13)
M1(2)	3a	0.7876	0.8938	0	0.4186	0.521
M2(3)	3a	0.12260(11)	0.5613	0	1.0	0.191(20)
Li <sup>+</sup> (1)	3b	0.43619(21)	0.2181	0.5	1.0	0.75 (fix)
Li <sup>+</sup> (2)	3b	0.75568(12)	0.8778	0.5	1.0	0.75 (fix)
Li <sup>+</sup> (3)	3b	0.24356(66)	0.6218	0.5	1.0	0.75 (fix)
O <sup>2-</sup> (1)	6c	0.46797(37)	0.2357(35)	0.26151(12)	1.0	1.2 (fix)
O <sup>2-</sup> (2)	6c	0.73142(19)	0.8632(42)	0.26055(14)	1.0	1.2 (fix)
O <sup>2-</sup> (3)	6c	0.11665(34)	0.5397(37)	0.26077(64)	1.0	1.2 (fix)

M1 = Li,Co,Ni,Mn, M2 = Co,Ni,Mn

Fig. 4 Initial charge and discharge curves of Li / Li ( $\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59}$ ) $\text{O}_2$  cell operated at a rate of 0.1 C between 2.0 and 4.8 V at 25 °C.

この1サイクル目において0 mAh/g (通電前), 120 mAh/g, 300 mAh/gの充電後, およびその後2 Vまで放電した電極合材について放射光XRD測定をおこなった結果をFig. 5に示す. すべてにおいて骨格である層状構造は保たれているものの, 充電容量120 mAh/gを超えた電位平坦領域において,  $9\sim 15^\circ$ に存在する回折ピークが消失し, その後の放電状態においても完全に戻らないことがわかった. この一連の充放電過程において, 消失する回折ピークは他のメインピークとともにシフトしたことから, 本活物質は単一相であるとともに, 初回の充電過程において遷移金属層に存在するLi<sup>+</sup>の脱離過程を経てFig. 2に示した平面内での原子オーダーリングが消失するものであった.

### 3.3 In-situ XAFS 測定による局所構造解析

$\text{LiCoO}_2$  や  $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  に代表される正極活物質は遷移金属元素の平均価数が3価であり, Li<sup>+</sup>脱離が進行する充電過程において平均価数4価に近づき, Li<sup>+</sup>挿入が進行する放電時に可逆的に3価に戻る, といったいわゆる electron source limited capacity の考え方<sup>6</sup>に基づいた反応を示す. しかしながら, 本活物質はFig. 4に示すとおり350 mAh/gを超える充電容量を示すものであり, これらの考え方で説明するには充電状態の平均遷移金属価数が4価を超えることが必要となる. そこで, 充放電状態におけるCo, Ni, Mnの個々の電子状態を非破壊でとらえるために, in-situセルによるXAFS測定をおこなった.

初回充電時の任意の開回路電位において, Ni, Mn各K吸収端近傍で得られたXANESスペクトルを規格化してFig. 6に示す. それぞれのエッジシフトから価数既知の化合物をリファレンスとして形式電荷を見積もったところ<sup>7</sup>, Niについては初回の2価から4価への酸化が確認され, 放電時にはそれぞれ可逆な還元反応が認められたのに対し, Mnについては初回の4価から変化しなかった. さらに, EXAFS領域の振動スペクトルをフーリエ変換することで得た動径分布関数をFig. 7に, あわせてこれらのフィッティングによって得られた第一近接原子間距離についてTable 2に示す. Co, Niについては充電にともなって近接結合距離が減少したことから酸化が進行しているのに対して, Mnについては同様の近接距離の減少は認められない. したがって, リチウムリッチ系活物質の電荷補償は遷移金属元素の酸化還元反応のみでは説明できないことがわかった.

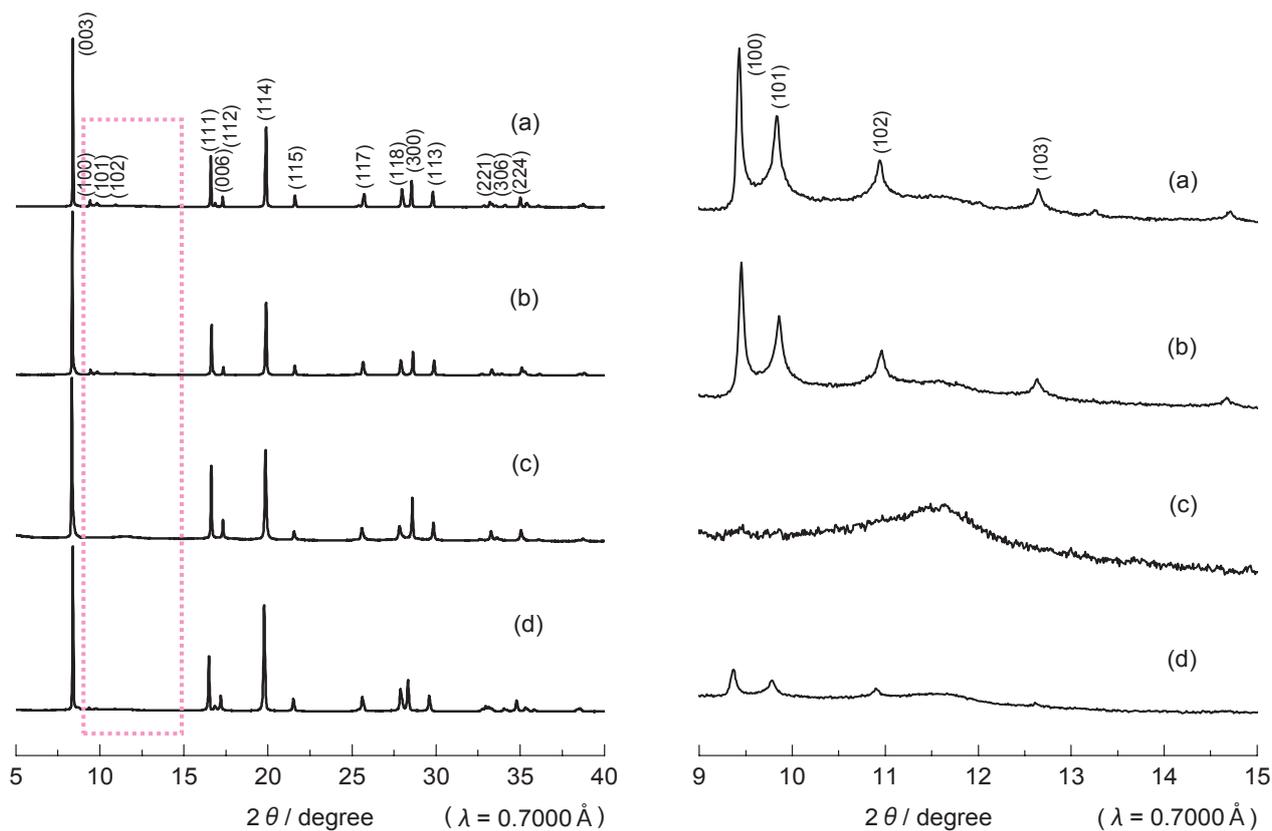


Fig. 5 Synchrotron XRD patterns of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  taken at (a) 0 mAh/g, (b) 120 mAh/g, (c) 300 mAh/g on 1st charge, and (d) discharged at 2.0 V after 300 mAh/g charge in the range of 5–40 (left) and 9–15 (right) degree in  $2\theta$ .

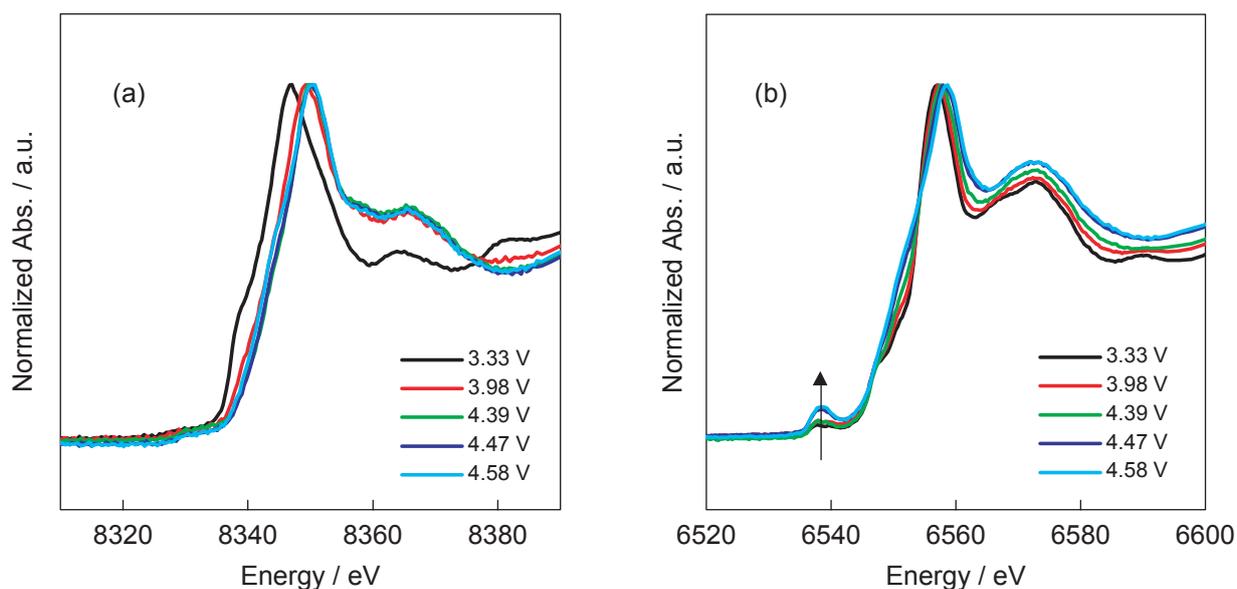


Fig. 6 In-situ XANES spectra observed at (a) Ni and (b) Mn K-edge for  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  during initial charge process.

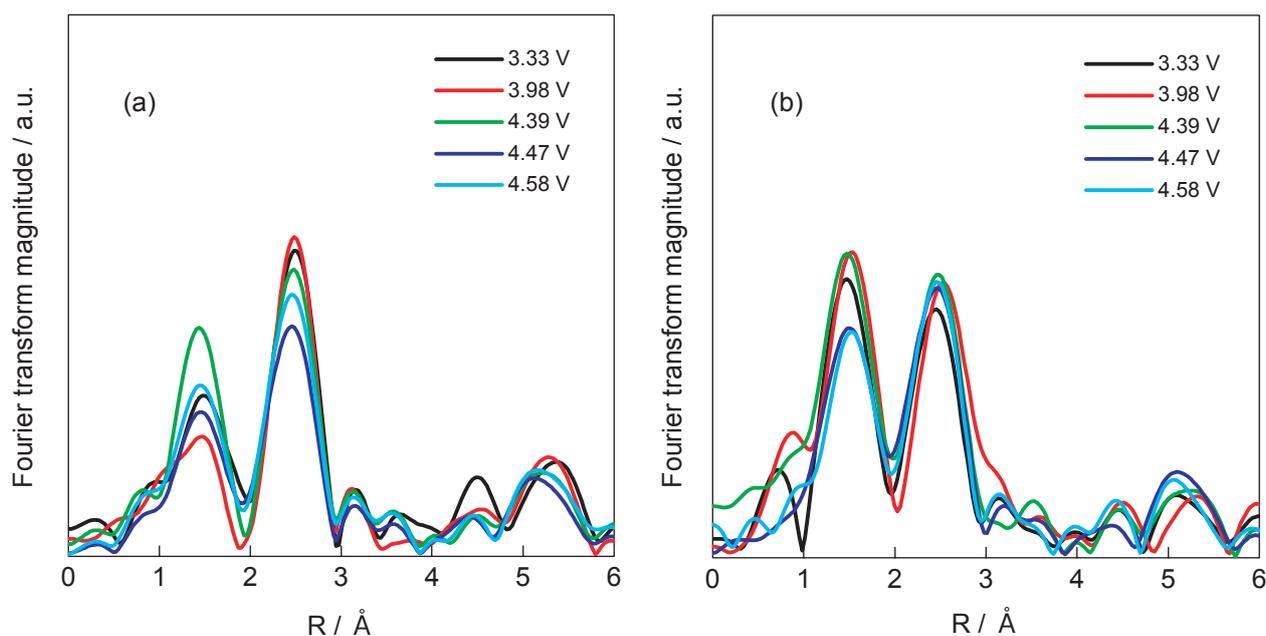


Fig. 7 Fourier transforms of EXAFS spectra observed at (a) Ni and (b) Mn K-edge for  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  during initial charge process.

Table 2 Bond lengths, coordination numbers (CN) for first coordination shell, Debye-Waller factors (DW), and reliability indices ( $R$ ) obtained by analyzing EXAFS spectra of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$ .

Potential / V vs. Li / $\text{Li}^+$	Bond length			CN	DW / $10^{-2}$ Å	$R$ / %
	Co-O / Å	Ni-O / Å	Mn-O / Å			
3.33	1.97	-	-	6	4.6	0.63
	-	2.02	-	6	9.3	1.37
	-	-	1.92	6	7.4	4.08
3.98	1.92	-	-	6	5.1	0.10
	-	1.92	-	6	7.1	1.81
	-	-	1.92	6	4.5	3.39
4.39	1.90	-	-	6	3.8	0.12
	-	1.92	-	6	6.4	1.64
	-	-	1.92	6	7.7	1.36
4.47	1.90	-	-	6	4.0	0.37
	-	1.92	-	6	6.5	1.20
	-	-	1.92	6	8.2	2.71
4.58	1.91	-	-	6	5.6	0.73
	-	1.92	-	6	4.8	0.49
	-	-	1.92	6	4.7	2.23

一方、Fig. 6のMnのK吸収端には6540 eV付近のプレッジピークの可逆な出現・消失が認められる。このピークについては、1s軌道からの遷移に相当するものであるが、3d軌道への遷移は電気双極子禁制となる。しかしながら、群論の指標表から判断するに、Mn周辺の対称性が低下することで、p軌道との混成により遷移可能となることが考えられる。このプレ

ッジピークについては、活物質の酸化・還元とともに可逆的に出現・消失することから、充放電にともないMn周辺の局所的な配位環境の乱れが生じることに起因している、と推定される。今後は、本活物質の高容量発現メカニズムを解明するため、LiやOなどの軽元素の配位環境にも着目した検討をすすめていきたいと考えている。

## 4 おわりに

材料合成をおこなったリチウムリッチ形 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$  活物質の結晶構造および局所構造に着目して、充放電反応メカニズムについて考察した。

XRDによる結晶構造変化を追跡した結果、本活物質が単一相であること、また、遷移金属層において $\text{Li}^+$ が部分的に存在し、それらが三角格子点上にて超格子を形成していることがわかった。また、これら遷移金属層の $\text{Li}^+$ の脱離・挿入が充放電容量に寄与することもわかった。

さらに、XAFSによる電子状態・局所構造変化の検討結果、充放電時にCo, Niはレドックス種としてふるまうものの、Mnはこれに寄与しないことが判明した。しかしながら、Mn周辺の局所構造において、 $\text{MnO}_6$ の対称性に関して可逆な変化が認められた。

今後、さらなるメカニズム解明をすすめていくことで、より高性能なリチウムイオン電池用正極活物質として磨きあげていきたい、と考えている。

## 文 献

1. D. Endo, Y. Katayama, and T. Nukuda, *48<sup>th</sup> Battery Symposium, Japan*, Abs. No. 2B14 (2008).
2. P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.*, **75**, 90 (1988).
3. M. M. Thackeray, S. -H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, and S. A. Hackney, *Electrochemistry Communications*, **8**, 1531 (2006).
4. F. Izumi and T. Ikeda, *Mat. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
5. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Source*, **119-121**, 171 (2003).
6. T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, **69**, 201 (1994).
7. W. E. O'Grady, K. I. Pandya, K. E. Swider, and D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1613 (1996).