

ソフト化学合成法による Li イオン電池正極材料  
 $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$  ( $x < 0.5$ ) の充放電過程における遷移金属の  
価数の検討と局所構造解析

**Investigation of Oxidation State in Transition Metals and Local Structure  
Analysis during Charge and Discharge Process for Lithium Ion Battery  
Cathode Material  $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$  ( $x < 0.5$ ) Prepared by Soft Chemical  
Method**

井手本 康<sup>a</sup>, 北村 尚斗<sup>a</sup>, 石田 直哉<sup>a</sup>, 原田 康宏<sup>b</sup>, 笹川 哲也<sup>b</sup>  
Yasushi Idemoto<sup>a</sup>, Naoto Kitamura<sup>a</sup>, Naoya Ishida<sup>a</sup>, Yasuhiro Harada<sup>b</sup>, Tetsuya Sasakawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京理科大, <sup>b</sup>(株)東芝  
<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Toshiba Co., Ltd.

準安定な  $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$  をソフト化学合成によって合成した。充放電過程における遷移金属の価数と局所構造の変化を XAFS にて検討した。XANES 領域において酸化状態を、EXAFS 領域より局所構造をそれぞれ検討した。その結果、Mn の XANES より、Mn の価数は形式価数よりも顕著に高く、Ni は二価、Ti は四価付近であることから過剰な酸化物イオンか陽イオン欠損が内在する可能性が見出された。

**キーワード：** リチウムイオン電池、正極材料、XANES、EXAFS

**背景と研究目的：**

リチウムイオン電池は、高機能なモバイル電源として電子機器や電気自動車に用いられている。一般に負極に対して正極の比容量は少ないため、低コストな高容量正極材料の探索が広く実施されている。中でもマンガンは、地殻中の存在量が豊富で低コストであることと、二価から四価までの酸化還元が可能なることから、マンガン系正極材料は長く注目されている。近年では、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を端成分に用いた固溶体正極材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  (M: Mn, Ni, Co) が、250 mAh/g と高い容量を示して注目されているが、初回充電で酸素ガスを発生させることや充放電を繰り返すことで構造が変化することが課題である[1]。そこで、 $\text{LiMnO}_2$  を主体とした正極材料が期待されたが、層状岩塩型構造を有する  $\text{LiMnO}_2$  は  $\text{NaMnO}_2$  を前駆体とした Na と Li のイオン交換法によってのみ合成される準安定相であることが課題であった。本研究は、Mn に対して Ni または Ti を一部置換することで、サイクル特性に優れ、240 mAh/g の高容量を示す正極材料  $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$ [2] を研究対象とした。この材料は、置換した Ni や Ti が充放電過程でどのような挙動を示すか未だ研究されていない。また、Ni と Ti の比率によって、充放電特性が大きく変わることから、遷移金属組成によって特性が高まるメカニズムを明らかにする必要がある。しかし、X 線回折法による結晶構造解析は、その回折図形においてピーク形状の幅が極めて広いため解析が難しく、置換した元素による結晶構造への影響を検討することが難しい。そこで、本研究の目的は、短距離秩序を対象とした EXAFS の解析によって  $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$  の局所構造を調べることである。

**実験：**

本申請では、 $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$  に対して Mn/Ni/Ti 比を 80/10/10, 75/15/10, 75/12.5/12.5 とした組成の物質を Na/Li イオン交換法で合成した。また、LiI による還元によって Li を化学的に挿入された試料も合成した。各試料について BL14B2 で X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析を行った。さらに、充電過程の SOC 50%と 100%と放電過程の SOD 50%と 100%、および 50 サイクル後の SOD 100%で調整した電極試料を測定対象とした。測定した各試料に対して、Mn, Ni, Ti の XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを取得して、充放電過程における酸化状態の変化と局所構造の変化

を明らかにした。酸化状態の変化から、充放電過程で生じる Li の挿入・脱離に伴う各遷移金属の酸化還元の違いを精査して、局所構造の変化から Li の挿入脱離に伴う、各遷移金属周辺の局所構造の特徴を評価した。いずれの試料も窒化ホウ素と混合して 10 mmφ のペレットを作製し、透過法により XAFS 測定(室温・大気中)を BL14B2 にて実施した。XAFS および EXAFS 振動の解析は Athena, Artemis を用いて行った。

### 結果および考察：

粉末 X 線回折測定より、Na/Li イオン交換法によって合成された  $\text{LiMn}_{1-x}(\text{Ni,Ti})_x\text{O}_2$  は既報[2]と同様に規則岩塩型の回折パターンに帰属された。ICP 発光分光分析によって金属組成を分析した結果、Na/Li イオン交換によって大部分の Na が Li にイオン交換されたが、化学式当量で 0.03 apfu 程度の Na が残存したことを示唆した。遷移金属比 (Mn/Ni/Ti) は、およそ所定比通りであり 80/10/10, 75/15/10, 75/12.5/12.5 に制御されたことが確かめられた。J-PARC MLF における中性子回折実験を併用して、合成された試料についてリートベルト法による結晶構造解析を行った。規則岩塩型構造(空間群  $R\bar{3}m$ )の結晶構造モデルを用いて解析した結果、おおよそ中性子回折ピークを再現することが出来たが、一部のピークでフィッティングが不十分であり、局所的に原子配列が異なる可能性を示唆した。各試料の充放電試験の結果、Mn/Ni/Ti の比が 75/12.5/12.5 の試料において、放電容量 240 mAh/g を示して、かつ 50 サイクルの放電容量維持率は 80%以上と高いサイクル特性を示した。

本実験では、各試料の Mn, Ni, Ti の K 吸収端において XAFS 測定を行った。Fig. 1 に Mn/Ni/Ti 比が 75/15/10, 80/10/10, 75/12.5/12.5 の試料における各遷移金属の K 吸収端 XANES 測定結果を示す。この図から明らかなように、各試料の Mn はおよそ四価の価数を示したが、化学式の  $\text{LiMO}_2$  (M= Mn, Ni, Ti)において M の形式価数である三価とは異なることが判明した。一方、Ni の価数は、いずれの試料もほぼ二価を示した。さらに、Ti の価数は、四価に近いことが分かった。いずれの試料も Ni と Ti の組成比がほぼ等しいため、Ni と Ti の平均価数はおよそ三価と近似された。従って、化学式を考慮すると Mn の酸化数が形式価数より高いため、電気的中性条件を満たすためには、過剰な酸化物イオンの存在か陽イオンに欠損がある構造であることが考えられる。

### 今後の課題：

EXAFS データにおいて、各遷移金属の局所構造を解析することによって、過剰な酸化物イオンまたは陽イオン欠損の構造モデルについて検討していく。同様の試みを中性子回折図形へのリートベルト解析においても実施して、平均・局所構造を明らかにする。

### 参考文献：

- [1] Y. Idemoto *et al.*, *J. Power Sources*, **378**, 378 (2018).  
 [2] N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **244**, 505 (2013).

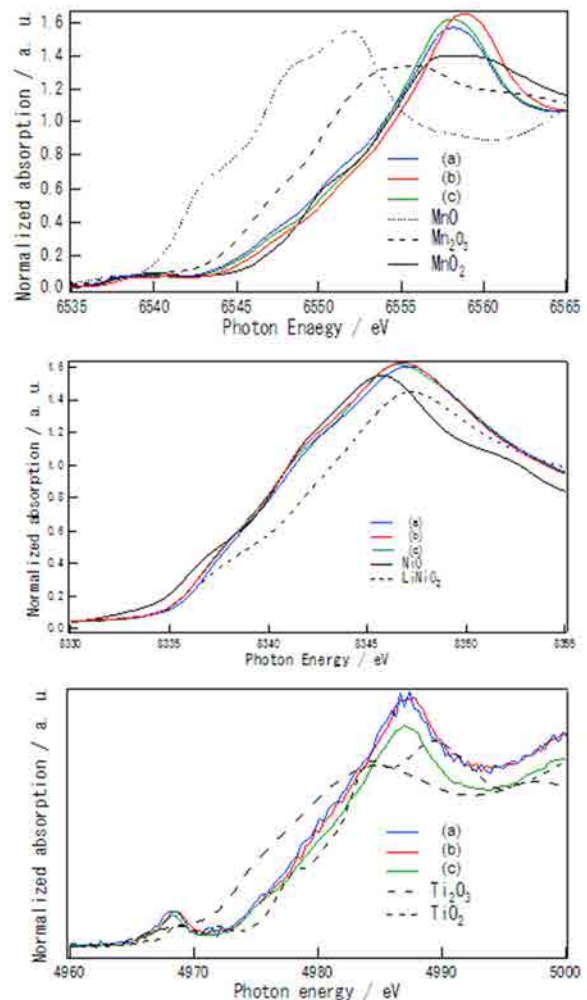


Fig. 1 XANES spectra for (a)  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ , (b)  $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  and (c)  $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_2$  at Mn, Ni and Co K-edges.