

# 非晶質化したリチウムイオン電池用正極材料の原子配列と電気化学特性の関係

東京理科大学 理工学部先端化学科 北村尚斗

Relationship between Atomic Configurations and Electrochemical Properties of Amorphized Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries

Naoto Kitamura

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

本研究では、リチウムイオン電池の正極材料として岩塩型構造の  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  に注目し、ボールミル処理により非晶質化が進行した試料について原子配列を詳細に検討した。また、原子配列の組成依存性を検討することにより、同材料における原子配列の包括的な理解を試みた。合成した試料とボールミル処理した試料について全散乱測定を行った結果、Li, Nb 組成の増加に伴って結晶構造の歪みが増大することが明らかになった。特に、ボールミル処理後の試料では Fe 周辺の歪みが顕著に大きく、その抑制が正極特性の改善に必要であることが示唆された。

This study focused on  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  with a rock-salt structure as a positive electrode material for lithium ion batteries, and investigated in detail the atomic configurations of samples that had been amorphized by a ball milling. The composition dependence of the atomic configuration was also investigated to gain a comprehensive understanding of the structures. Total scattering measurements of the samples revealed that the crystal distortion increased with increasing Li and Nb compositions. In particular, the ball-milled sample had a significant distortion around Fe, suggesting that suppression of the distortion is necessary for improving the positive electrode properties.

## 1. 緒言

小型・軽量かつ高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池(LIB)は、従来、モバイル機器用の電源として幅広く用いられてきた。しかし、近年、低炭素社会の実現が期待されるようになり、LIBの車両用・定置用電源としての利用も国内外で精力的に推進されている。これに伴い、電池の構成部材にも更に優れた性能が求められるようになり、特に正極材料の高エネルギー密度化が重要課題の1つとされている。このような背景から、既存の  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$  といった層状岩塩型構造の正極材料を代替する物質の探索が精力的に進められており、特にリチウム過剰組成をもつ  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{LiMO}_2$  ( $M$ : 遷移金属)の固溶体である  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}, M)_{1-x}\text{O}_2$  が  $250\text{mAh g}^{-1}$  以上という高い放電容量を示すため注目されている<sup>1)</sup>。また、他のリチウム過剰正極材料についても高容量を示すことが報告されており、例えば、岩塩型構造(不規則岩塩型構造)の  $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}, M)_{1-x}\text{O}_2$  が高放電容量と高いクーロン効率を示すことから、有望な正極材料の候補と考えられている<sup>2)</sup>。

この物質では、優れた正極特性を達成するためボールミル処理が行われているが、これにより Bragg ピークの強度が低下し、非晶質化が進行することが知られている。したがって、従来の Bragg ピークを用いた結晶構造解析では、充放電特性と密接に関係している原子配列を詳細に検討することが困難である。

そこで本研究では  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  に着目し、ボールミル処理後の原子配列を解明することを目的とした。この物質は先に述べた岩塩型構造の正極材料の1つであり、全散乱測定が原子配列の解明に有効であることが明らかになっている<sup>3)</sup>。そこで、合成した  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  粉末とボールミル処理後の粉末について放射光 X 線・中性子全散乱測定を行い、得られた構造因子  $S(Q)$  と全相関関数  $T(r)$  を解析することにより、その原子配列を詳細に検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 合成と物性評価

$\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  ( $x=0.05\sim 0.30$ ) を固相反応法により合成した。出発原料として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を用い、湿式ボールミルにて混合した後、大気中で焼成 ( $950^\circ\text{C}$ 、12h) することにより試料を得た。得られた試料について粉末 X 線回折測定を行い、相の同定と格子定数の算出を行った。また、ICP 発光分光分析により金属成分の組成を決定した。これらの結果をもとに各試料の密度を算出し、全散乱データの解析に用いた。また、走査型電子顕微鏡により各試料の粒子形態を観察し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により得られた X 線吸収端近傍構造 (XANES) から遷移金属の価数を評価した。

正極特性の評価は、定電流 ( $20\text{ mA g}^{-1}$ ) の充放電試験により  $60^\circ\text{C}$  で行った。このとき、負極には Li 箔、電解液には  $1\text{ mol/L LiPF}_6$  in EC:DMC (体積比 1:2) を用いた。なお、正極材料には合成した粉末 (Pristine)、600rpm でボールミル処理した粉末 (Ball-milled)、ボールミル後に  $250^\circ\text{C}$  で熱処理した粉末 (Heat-treated) を用いており、これらの試料について 2.2 節に示す全散乱測定も実施した。

### 2.2 全散乱測定と原子配列解析

2.1 節で合成・処理した試料について、放射光 X 線・中性子全散乱測定を行い、原子配列を詳細に検討した。放射光 X 線全散乱測定は SPring-8 の BL04B2 で行った。試料粉末をキャピラリー (石英ガラス) に充填し、X 線 ( $61\text{ keV}$ ) を用いて  $2\theta$  スキャン法により測定した。得られた散乱強度から  $S(Q)$  を求め、フーリエ変換の関係を用いて  $T(r)$  を導出した。中性子全散乱測定は J-PARC の NOVA で行った。各試料を V-Ni 管に密閉し、真空下で測定した。 $45^\circ$  バンクで得られたデータを用いて  $S(Q)$  と  $T(r)$  を取得した。

さらに、原子配列について詳細な知見を得るため、全散乱データを用いて逆モンテカルロ (RMC) モデリングを行った。RMC モデリングは RMCProfile<sup>4)</sup> を用いて実施し、各金属の位置を交換することにより原子配列を最適化した。また、XANES 解析により得られた価数をもとに結合原子価の総和に関する制約を適用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 相の同定と正極特性

合成した  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  は岩塩型構造を有しており、Li, Nb 組成 ( $x$ ) が増えるにつれ

て格子定数が増加することがわかった。また、電極作製時に前処理としてボールミルを行うと、Bragg ピークの強度が低下し、非晶質化が進行することがわかった。このようなピーク強度の低下は、ボールミル処理後に熱処理を行うことにより緩和することも明らかになった。

合成した試料の正極特性を評価するため、充放電試験を行った。一例として、Fig.1 に  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  のサイクル特性を示す。この図には、前処理としてボールミルを行った試料と、ボールミル処理後に熱処理を行った試料のサイクル特性も示している。この図から明らかなように、ボールミル処理を行うことで放電容量が増加することがわかった。このような変化は、主に粒子径の減少によるものと考えられる。また、ボールミル後に熱処理を行うと、放電容量がさらに増加することがわかった。このことは、ボールミル処理による非晶質化が正極特性に悪影響を及ぼしていることを示唆している。

このような正極特性の変化と原子配列の関係を明らかにするため、まず 3.2 節において全散乱データの組成依存性を考察し、3.3 節で非晶質が進行した試料の原子配列を検討する。

### 3.2 組成が原子配列に与える影響

放射光 X 線全散乱測定により得られた  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  の  $S(Q)$  を Fig.2 (a) に示す。組成に依らず合成した状態の試料では明瞭な Bragg ピークが見られており、これらのピークは岩塩型構造に帰属できた。しかし、散乱ベクトル  $Q$  が  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$  付近に注目するとブロードな(緩やかな)ピークが見られることがわかる。このことは  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$  には並進対称性のない局所的な特異構造があることを示唆している。

そこで、局所構造に関する知見を得るため、 $S(Q)$  から  $T(r)$  を導出した。得られた結果を Fig.2 (b) に示す。この図において、 $2 \text{ \AA}$  付近のピークはカチオン-アニオン間の第一近接の相関、 $3 \text{ \AA}$  付近のピークはカチオン-カチオン間の相関に帰属できる。まず後者に着目すると、Li, Nb 組成( $x$ )が増加するにつれてピーク位置が長距離側にシフトしており、3.1 節に記載した格子定数の変化と同様の挙動を示していることがわかる。一方、第一近接のカチオ

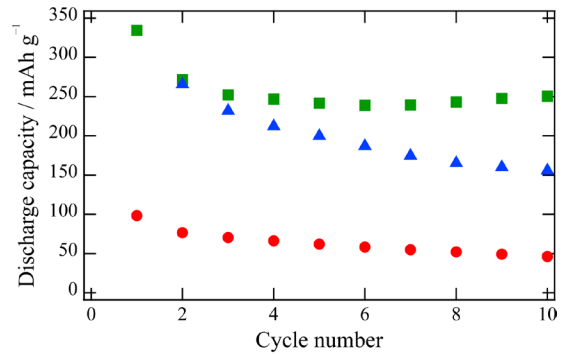


Fig. 1 Discharge capacities of  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  as a function of cycle number. Circles, Pristine; Triangles, Ball-milled; Squares, Heat-treated.

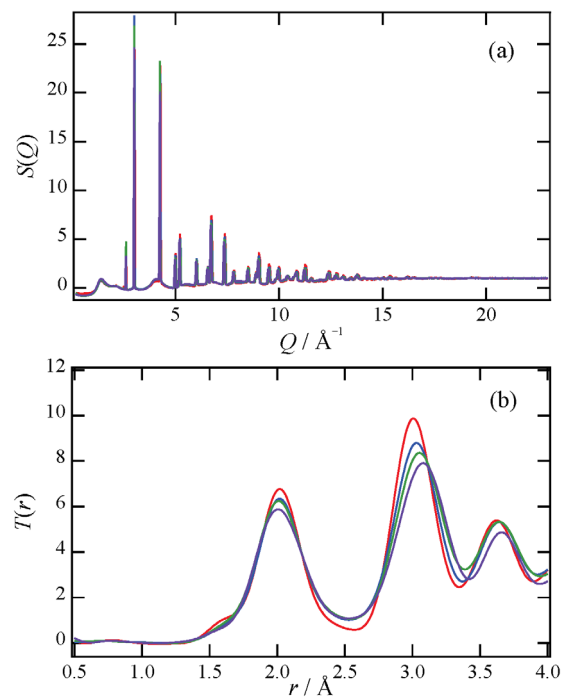


Fig. 2 Structure factors (a) and total correlation functions (b) of  $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$ : red,  $x = 1.10$ ; blue,  $x = 1.20$ ; green,  $x = 1.25$ ; purple,  $x = 1.30$ .



ン-アニオン間に注目すると、 $x$ の増加に伴って短距離側にシフトしており、格子定数とは逆の挙動が見られている。このような逆の傾向から、 $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$ ではLi, Nb組成が増加すると、局所的な歪みが増加することが示唆される。また、 $x$ の増加によるピーク強度の減少(ブロード化)も見られており、この変化も歪みの増加に起因していると考えられる。これまでの我々の研究結果において<sup>3)</sup>、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ では高価数(5価)のNbがLiとクラスターを形成しており、Nb周辺が大きく歪んでいることが明らかになっているため、組成変化に伴う $T(r)$ の変化(Fig.2(b))はクラスター形成と関係していると考えられる。また、Fig.2(a)の $S(Q)$ に見られる緩やかなピークは、このようなNb周辺の特異構造に由来すると考えられる。

### 3.3 ボールミル処理が原子配列に与える影響

ボールミル処理が原子配列に与える影響を明らかにするため、まず最初に合成した段階の $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ について全散乱データを用いたRMCモデリングを行い、得られた原子配列を初期構造として、ボールミル処理後の試料についてRMCモデリングを行った。Fig.3にボールミル処理後の試料のRMCモデリングの結果を示す。全散乱データのフィッティング結果からわかるように、非晶質化が進んだ試料についても実測データを再現する原子配列の構築に成功した。Fig.4に、ボールミル処理後の試料について、各カチオン-アニオン間の部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ を示す。この図から、ボールミル処理後の試料では、Nb-Oに比べてFe-Oの $g_{ij}(r)$ が顕著にブロードであることがわかった。このことは、Fe周辺の構造が乱れていることを示している。Fe周辺の構造の乱れはボールミル処理前には見られなかったため<sup>3)</sup>、ボールミル処理によるFe周辺の構造変化が正極特性に悪影響を及ぼしていると考えられる。

## 4. 結論

全散乱測定により $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{1-2x}\text{O}_2$ の原子配列を検討した結果、LiとNbの組成が増加するにつれて歪みが増加することがわかった。また、ボールミル処理により非晶質化が進行するとFe周辺にも大きな歪みが生じることが明らかになった。本研究では、この歪みを熱処理により緩和しようと試みたが、電極作製プロセスを簡略化するため、他元素の置換による正極特性の改善が期待される。

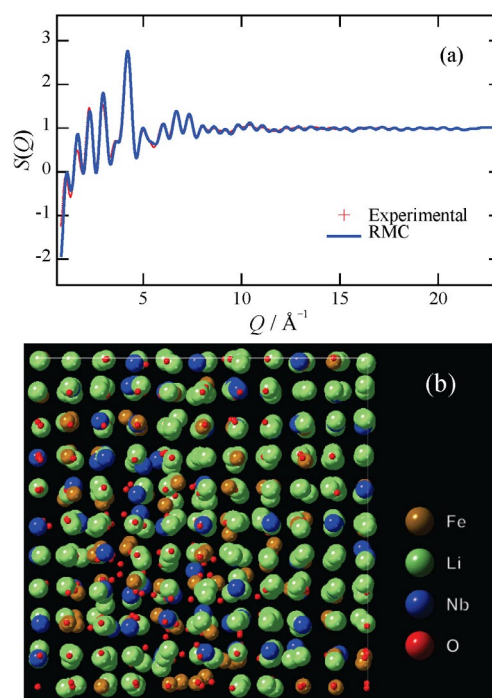


Fig.3 X-ray structure factor (a) and atomic configuration (b) of  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  after ball milling.

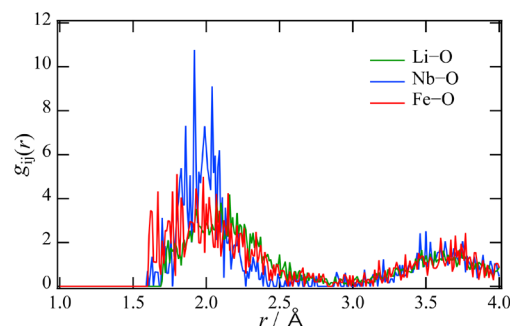


Fig.4 Partial pair distribution functions of  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  after ball milling.

## 5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 参考文献

- 1) M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, and S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2257 (2005).
- 2) N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, and S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, 7650 (2015).
- 3) N. Kitamura, Y. Araki, N. Ishida, and Y. Idemoto, *Phys. Status Solidi B*, **257**, 2000112 (2020).
- 4) M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin, and Q. Hui, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 335218 (2007).