

層状 T[#]2 型 Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ の 電気化学的リチウムインターカレーションと構造変化

(東京理科大学理) 駒場慎一, 吉井一洋, 中井泉

1. 緒言

層状 LiMO₂ (M = 遷移金属) はリチウムイオン二次電池の正極材料として広く研究されている。LiMO₂ にはさまざまな積層構造があり、リチウムイオンの酸素配位が八面体のときは O, 四面体のときは T, 三角柱のときは P と記述し、単位格子中の遷移金属層の数を付けた表記が用いられてきた。一般に、O3 型 LiMO₂ は熱力学的に安定な構造である。一方、O2 型 LiMO₂ は準安定な相で、P2-NaMO₂ から Na⁺/Li⁺イオン交換を行うことで合成できる。また、このような準安定な層状酸化物はリチウム脱挿入により積層がずれることで相転移するという興味深い現象を示すことが知られている。特に、T[#]2-Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ はリチウムの脱挿入において積層構造が T[#]2 から O2 に変化することが報告されている[1,2]。本研究ではこのリチウム脱挿入による構造変化について XRD, XAFS を用いて詳細に調査することを目的とした。

2. 実験方法

出発物質を混合・粉碎後、空气中で 900°C, 24 時間焼成することで前駆体の P2-Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ を合成し、その後 280°C の LiNO₃/LiCl 溶融塩中で 2 時間イオン交換を行い Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ を作製した。評価は XRD 及び XAFS を用い、XAFS の測定は PF の BL-9C にて透過法で測定した。

3. 結果と考察

合成した酸化物を電極活物質として電気化学的に Li 脱挿入を行ったところ過去の報告[1]のように初回の Li 脱離(充電)で積層がずれることで、O2 構造に相転移し、その後の Li 挿入(放電)において T[#]2 構造に戻らなかった。Li 脱挿入時の Ni と Mn の価数変化は XANES により明らかとなった。リチウム脱離後に XRD パターンのリートベルト解析を行ったところ、約 15% の遷移金属がリチウム層中に移動していることが示唆された。すなわち、Fig. 1 に示すように遷移金属が Li 層中に移動し上下の層の支柱となってその後の Li 挿入による相転移を抑制していると考えた。Fig. 2 の Ni-K 吸収端 EXAFS の動径構造関数において、2.5 Å 付近のピークは同一平面内における遷移金属間の相互作用に起因する。充電するとこのピークが減少しているのは遷移金属がリチウム層中に移動し遷移金属層中に空孔が生成することと一致する。Mn でも同様な現象が観察された。以上のことから、Li 脱離によって、Ni 及び Mn が Li 層中に移動するために、相転移が非可逆的であることがわかった。



Fig. 1 構造変化のモデル図

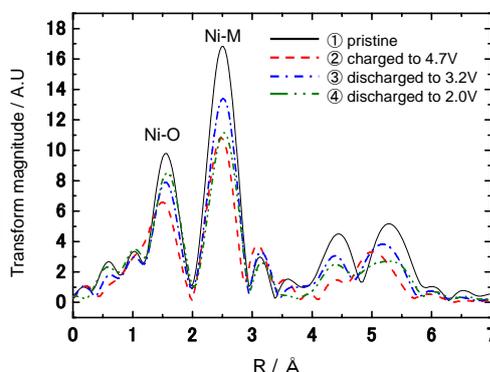


Fig. 2 Ni-K edge EXAFS の動径構造関数

[1] J. M. Paulsen, C. L. Tomas, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 861 (2000).

[2] S. Komaba, K. Yoshii, A. Ogata, and I. Nakai, *Electrochim. Acta*, **54**, 2353 (2009).