



# リチウム電池正極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ の Ni, Mn, Co L吸収端, O K吸収端のXAFS測定

永見哲夫<sup>1</sup>, 杉山陽栄<sup>1</sup>, 野本豊和<sup>1</sup>, 田淵雅夫<sup>2</sup>,  
1あいちシンクロトロン光センター, 2名古屋大学

キーワード：リチウム電池, 正極, Ni, Mn, Co, L吸収端, O, K吸収端, XAFS

## 1. 背景と研究目的

代表的リチウム電池正極材料である  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$  (以下NMC) 中Ni, Mn, Co, O の結合状態解析に対する軟X線XAFSの有効性を検証する。

## 2. 実験内容

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$  (シグマアルドリッチ製, 以下NMC) 及び種々標準物質(高純度化学研究所製)について, BL1N2でNi, Mn, Co のL吸収端とOのK吸収端の測定を行った. 表面に傷をつけたインジウム箔(厚さ0.3mm)に少量を埋め込む方法で測定サンプルを調製した. 回折格子G1を使用して全電子収量法で測定した.

## 3. 結果および考察

Ni, Co, Mnの  $L_{3,2}$  のXANESスペクトルをFig. 1~3に示す. Fig. 1~3にはBL1N2測定結果の他に参考文献<sup>1)~3)</sup>から引用した計算結果, 測定結果を併記した.

Fig. 1 aより, NMC中Ni  $L_{3,2}$  XANESはNiO, Ni(OH)<sub>2</sub>のスペクトル形状とほぼ一致し, Niの状態は2価であると考えられる. さらに価数, 電子配置を変えて計算した結果<sup>1)</sup>(Fig. 1.b)よりNi<sup>2+</sup> HS(High Spin,  $t_{2g}^6 e_g^2$ )と考えられる. 同様にNMC中Coの状態はCo<sup>3+</sup> LS(Low Spin,  $t_{2g}^6 e_g^0$ )と考えられる(Fig. 2 a, b).

Fig. 3にMn  $L_{3,2}$  のXANESスペクトルを示す. Fig. 3 aよりNCM中Mnのスペクトルは標準化合物のいずれとも一致しなかった. 強いて言えばL<sub>2</sub>吸収端のピーク位置がMnO<sub>2</sub>(Mn<sup>4+</sup>)に最も近かった. 他施設での測定結果<sup>2)</sup> (Fig. 3 b)と比較すると, NMC中MnのスペクトルはMn<sup>4+</sup>によく一致した. さらにCTM(Charge Transfer Multiplet)4XASプログラム<sup>4)</sup>をベースとする計算法で求めたMn<sup>4+</sup>のスペクトル<sup>3)</sup>(Fig. 3 c)ともよく一致した. よってNMC中Mnの状態は4価( $t_{2g}^3 e_g^0$ )と考えられる. Fig. 3 aとbの比較より, Mn<sup>2+</sup>とMn<sup>3+</sup>のスペクトルはほぼ一致したが, Mn<sup>4+</sup>のみ一致しなかった. 今回得たMnO<sub>2</sub>のスペクトルには4価よりも低価数のMn成分の存在が示唆された. 標準物質であってもMnO<sub>2</sub>最表面が変質していたと思われる.

以上のようにNi, Co, MnについてはL吸収端のXANESスペクトルの測定, さらに計算結果も照合することで価数, 電子配置の解析が可能である.

NMCのO K吸収端のXANESスペクトルをFig. 4に示す.  $L_{3,2}$  XANESの結果がNMCに近い標準物質の結果も併記した. CoOOH, MnO<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> のスペクトルを使ってNMCのスペクトルのLCF(Linear Combination Fitting)を実施した(Fig. 5, Table 1). LCFについては, L吸収端で示したすべてのNi, Co, Mn標準物質の組合せで実施したが, 最も誤差が少ない結果がFig. 5, Table 1であり, 再現できる組み合わせが存在しなかった. このことから, NMCはそれぞれ単体の酸化物の混合物ではなく, 複合的な化合物の状態を形成している事が示唆される. リチウム電池正極材料のO K吸収端の解析においては, 標準物質との比較だけでなく充放電, 劣化に伴う状態変化に着目し, 遷移金属 L吸収端とO K吸収端を合わせて考察するべきと考える.

## 4. 参考文献

- 1) L. A. Montoro, M. Abbate, J. M. Rosolen, *J. Electrochemical Soc.*, **147** (2000) 1651-1657
- 2) H. Wadati, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, G. Chen, T. Hitosugi, T. Mizokawa, A. Tanaka, and G. A. Sawatzky, *Applied Physical Letters*, **97**, 022106 (2010)
- 3) K. Kubobuchi, M. Mogi, H. Ikeno, I. Tanaka, H. Imai, T. Mizoguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 053906
- 4) E. Stavitski, F. M. F. de Groot, *Micron*, **41** (2010) 687-694

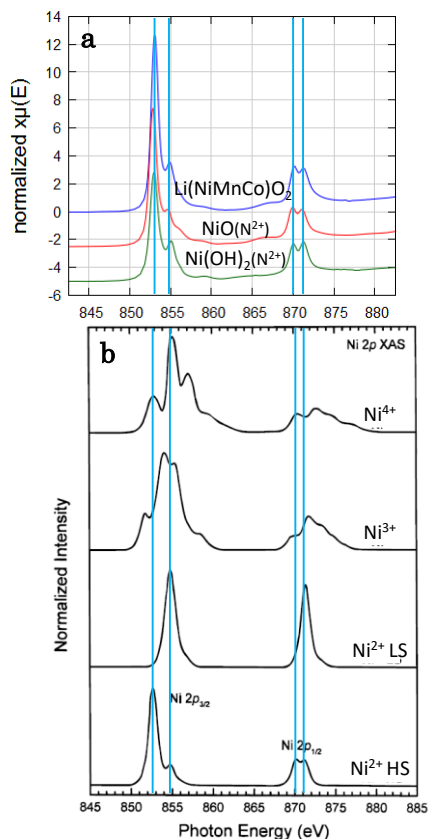


Figure 7. Calculated Ni 2p XAS spectra of high-spin  $Ni^{2+}$ , low-spin  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ , and  $Ni^{4+}$ .

Fig. 1 Ni  $L_{3,2}$  XANES  
a BL1N2測定結果  
b 計算結果<sup>1)</sup>

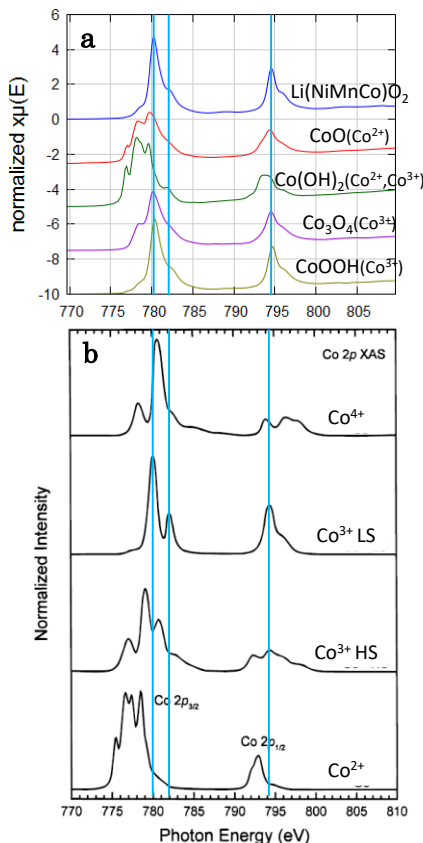


Figure 8. Calculated Co 2p XAS spectra of  $Co^{2+}$ , high-spin  $Co^{3+}$ , low-spin  $Co^{3+}$ , and  $Co^{4+}$ .

Fig. 2 Co  $L_{3,2}$  XANES  
a BL1N2測定結果  
b 計算結果<sup>1)</sup>

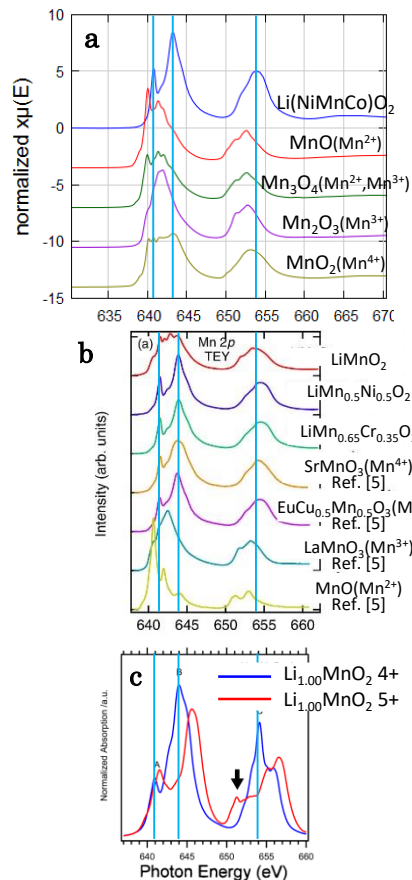


Fig. 3 Mn  $L_{3,2}$  XANES  
a BL1N2測定結果  
b National Synchrotron Radiation Center in Taiwan<sup>2)</sup>  
c 計算結果<sup>3)</sup>

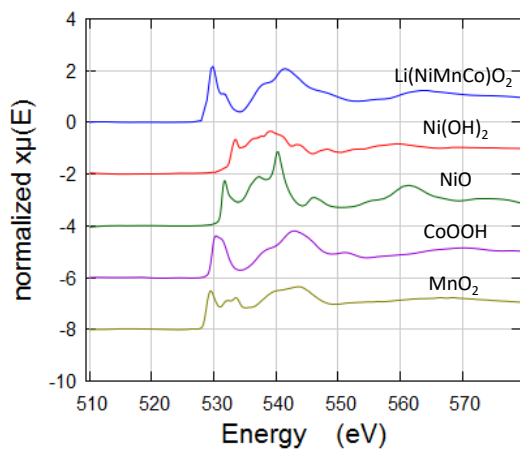


Fig. 4 O K XANES

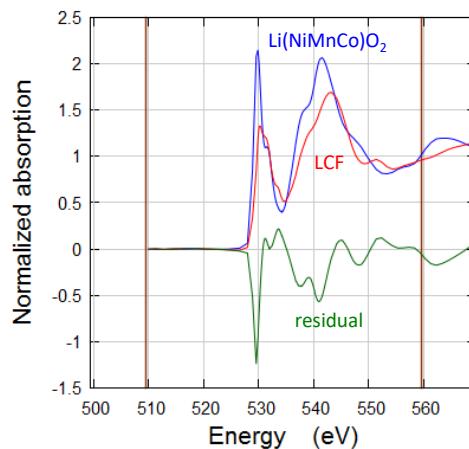


Fig. 5 O K XANESのLCF結果  
CoOOH,  $MnO_2$ ,  $Ni(OH)_2$  でLCF

Table. 1 LCF解析結果

Standard	割合(%)
CoOOH	0.633
$MnO_2$	0.287
$Ni(OH)_2$	0.080