

(様式第5号)

光電子分光法によるLi過剰不規則岩塩型正極の充放電反応機構の 解明

Charge-discharge reaction mechanism of Li-excess disordered rocksalt-type cathode using XPS measurement

喜多條 鮎子¹、河村 祐希²、伊舎堂 裕二²
Ayuko Kitajou, Yuki Kawamura, Yuji Ishado

¹九州大学先導物質化学研究所、²九州大学総合理工学府
IMCE, Kyushu University, ASEM, Kyushu University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Li過剰組成である $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ の充放電サイクル後のO K-edge及び、Mn L-edge XANES測定を行った。その結果、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ レドックスで充放電が進行していると考えられる。しかし、電極表面は電解液の影響によって、一部 Mn^{2+} に還元されている可能性が示された。また、酸素のXANES測定の結果から、可逆的にOレドックスの可能性が示された。

(English)

We measured the O K-edge and Mn L-edge XANES spectra of Li-excess $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ cathode after charge-discharge reaction. For Mn L-edge XANES, the charge reactions below 4.3 V were advanced by the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redox. However, the valence of Mn on the electrode surface is Mn^{2+} . On the other hand, the oxidation state of O changed during the charge reactions at 4.3 V or more.

2. 背景と目的

太陽光や風力のような再生可能エネルギーの高効率利用に向け、電力平準化用エネルギー貯蔵システムが必須であり、高安全性・安価・大容量を兼ね備えた定置型大型蓄電池が必要不可欠である。定置型大型蓄電池として、市販されている電池の中で最大のエネルギー密度を有しているLiイオン二次電池の大型化が期待されている。しかし、市販のLiイオン二次電池では正極材料に層状岩塩型 LiCoO_2 が用いられており、これをそのまま大型化するには製造コストに大きな課題が残る。加えて、現状の LiCoO_2 を用いた場合、充電反応時に酸素脱離を引き起こし、熱暴走のトリガーとなりうるという安全性の課題もある。そのため、我々は正極材料中の酸素原子が辺共有による強固な結合を有する不規則岩塩型 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ や Li_2VO_3 に着目している。特に、 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ では、Li過剰組成を調製することにより、可逆容量の増大に加え、出力特性の向上を見出しており[1]、次世代Liイオン二次電池用正極材料として注目され始めている。しかしながら、この材料では、 $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ レドックス反応が進行することが報告されており、これがサイクル特性劣化の要因であると推測されている。今回の測定では、 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ の充放電サイクル後の電極ペレットにおいて、O K-edge および、Mn L-edge XANES測定を行い、Mnの価数変化及び、Oの電子状態変化について検討を進めた。また、新たに検討を始めている Li_2VO_3 の構造についてXRD測定を用いて検討を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ は固相法を用いて調製したものを用いた。BL12において、O K吸収端及び、Mn L吸収端を用いたXANESを転換電子収量法にて行った。サンプルは、Liを電気化学的に挿入・脱離した $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 電極を測定した。電気化学的にLiを挿入・脱離した電極の作製は、電解液に $1\text{M-LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ 、負極にLi金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させた。この充放電後のコインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMCで洗浄・乾燥させたものを試料台に乗せ、トランスファーベッセルにて持ち込み、測定装置内へ搬入し、測定した。

4. 実験結果と考察

図1に充放電後の電極及び、標準試料として測定した MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 の Mn L-edge XANES スペクトルを示す。この結果から、 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 電極表面の Mn は Mn^{2+} が含まれている可能性が示された。Mn K 吸収端のスペクトルの結果では、Li 過剰組成とすることで材料のバルク状態は Mn^{3+} であることはすでに検討している (図2)。この結果を踏まえると、電解液に浸すことにより、電極表面の Mn は若干還元されている可能性がある。既に報告されている LiCoO_2 においても、電極表面は、電解液に浸すことによって Co^{3+} が Co^{2+} に還元される可能性が示されている。このことから、本材料においても同様に電極表面が還元されている可能性があると考えている。一方、充放電後の Mn の価数は 4.3 V まで充電した試料では MnO_2 のスペクトルと良い一致を示しており、さらに充電した 4.7 V も同様に Mn^{4+} であることが明らかとなった。次に、放電した電極を見てみると Mn_2O_3 のスペクトルと良い一致を示しており、この結果から、放電末端では、Mn は 3 価となることが明らかとなった。

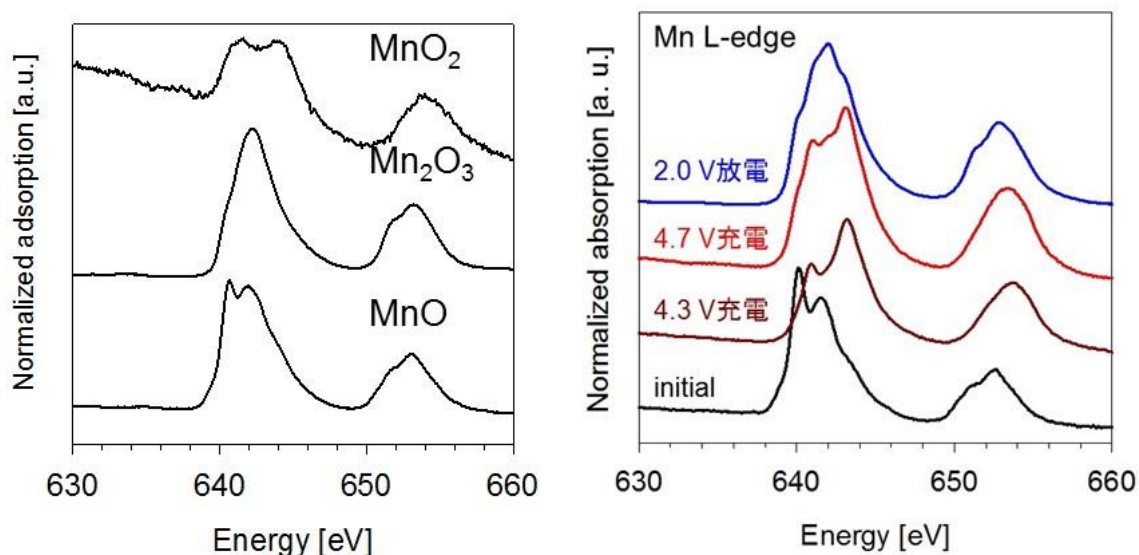


図1 (左) MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 標準試料の Mn L-edge XANES スペクトル、(右) 各電圧まで充放電した $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 電極中の Mn L-edge XANES スペクトル

図3に充放電サイクル後の $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 中の O K-edge XANES スペクトルを示す。その結果、初期の状態から、4.3 V まで充電することで O のスペクトル形状は大きく変化する。以前の Mn K-edge in-situ XANES 測定の結果から、4.3 V までの充放電反応は $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ レドックス反応により進行していることが明らかとなっている。そのため、この O のスペクトル形状の変化は、Mn の価数変化により、Mn - O 間の結合状態が変化によるものであると考えられる。一方、4.3 V 以上では、図1にも示すように Mn のレドックスは充放電に寄与していないことが示された。にもかかわらず、O のスペクトルは、4.7 V 充電後でもさらに変化していることがわかる。特に、532.5 eV 付近のピーク強度が高くなっていることから、 O^{2-} の状態から、 O_2^{2-} へ一部の酸素が変化しているのではないかと推測される。この結果は、既に報告されている $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ の結果[2]でも明らかとされており、酸素レドックスが進行しているものと考えられる。一方、放電時には、531 eV に初期の状態では見られないピークがみられるものの、ほとんど初期の状態に戻っていることが示唆された。

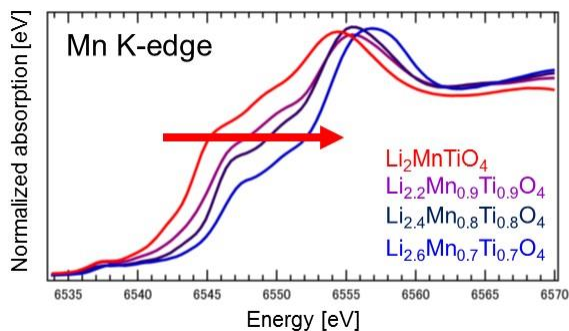


図 2 $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の Mn K-edge XANES スペクトル

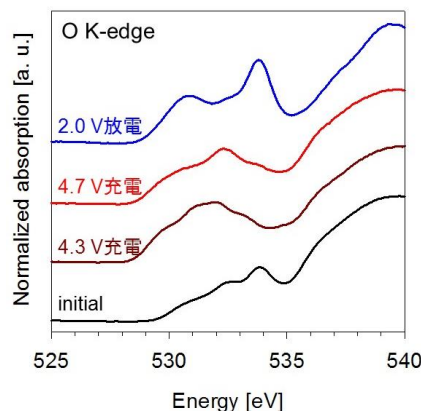


図 3 充放電サイクル後の $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 電極中の Mn L-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

これまで、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_x\text{Ti}_x\text{O}_4$ に注目し検討を進めてきた。さらなる特性改善を進めるために本材料の Mn を他の元素に置換するなどを進めることで、より高効率的に酸素レドックスを利用した大容量正極探索を進める。

6. 参考文献

- [1] A. Kitajou, *et al.*, *Electrochemistry*, **84**(8), 597-600 (2016).
 [2] N. Yabuuchi, *et al.*, *Natu. Commn.*, **7**, 13814 (2016).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. A. Kitajou, *et al.*, *Electrochemistry*, **84**(8), 597-600 (2016).
2. 岡田重人, 喜多條鮎子, 河野裕亮, 山本好浩
リチウム二次電池用活物質, それを用いたリチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池
特願 2012-075141 (出願)
3. 喜多條鮎子, 田中康介, 三木秀教, 岡田重人
正極活物質、特願 2014-261375 (出願)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Li 過剰不規則岩塩構造、酸素レドックス、Li イオン電池

9. 研究成果公開について (注：※ 2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2016 年度実施課題は 2018 年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|------------------|-------------------------|
| ① 論文 (査読付) 発表の報告 | (報告時期： 2018 年 3 月、投稿予定) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |