

不規則岩塩型 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ へのリチウム過剰添加による 電気化学特性改善

喜多條 鮎子¹、田中 康介²、三木 秀教³、古賀 英行³、岡田 重人¹

¹ 九大先導物研、² 九大総理工、³ トヨタ自動車

不規則岩塩型 Li_2MTiO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 正極は、ファンデルワールスギャップを持たない三次元構造を持ち、Li、M、Ti すべてのカチオンが同じ 6 配位 8 面体サイトに共存するのが特徴である。特に、安価な遷移金属のみからなる $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ では、満充電でも構造変化や 4 価異常原子価に起因する酸素脱離が起りにくくなることで、低コスト、高安全性に加え、2 電子反応の大きな可逆容量 (297 mAh/g) が期待できる。しかしながら、これまでの報告における $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ は、最大で 1 電子反応相当の可逆容量しか得られていないのが現状である。一方、Ceder らは、不規則岩塩構造を有する正極材料について Li 過剰添加を行うことにより、Li の固相拡散ルートの増加に伴う拡散性の改善が可能であることを DFT 計算から提案している。この結果を基に、1 電子反応の可逆容量の限界突破を目指し、Li 過剰添加した $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 正極の単相合成とその正極特性について検討を行った。加えて、充放電過程における結晶構造変化や不規則岩塩型正極の熱安定性についても検討した。まず、Li 過剰組成の合成を行った結果、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) のすべての組成において不規則岩塩構造を有する単相が得られることを確認した。得られた試料について充放電測定を行った結果、 $x=0.2$ の試料である $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ において、1.5 電子反応に相当する約 230 mAh/g の可逆容量を達成した。この結果は、Li 過剰添加によって拡散性が改善可能であるという Ceder らの理論予測とコンシステントである。当日は、得られた Li 過剰組成の詳細な充放電反応機構について XRD 及び、XANES 測定を用いて検討した結果についても報告する。



不規則岩塩型 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ へのリチウム過剰添加による電気化学特性改善

喜多條 鮎子¹、田中 康介²、三木 秀教³、古賀 英行³、岡田 重人¹
(¹九大先導物研、²九大総理工、³トヨタ自動車)

Introduction

1. 不規則岩塩型正極への期待

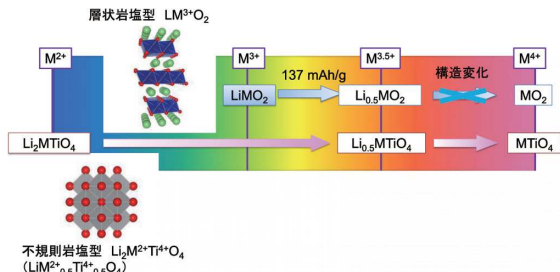


Table 1 不規則岩塩型 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ 正極の報告例

	Mn	Fe	Co	Ni
理論容量	296 mAh/g	295 mAh/g	290 mAh/g	291 mAh/g
放電容量 (25 °C)	138 mAh/g [3]	18 mAh/g	144 mAh/g	120 mAh/g
放電容量 (60 °C)	188 mAh/g [1]	123 mAh/g	-	179 mAh/g
平均電圧 [V]	3.1	2.4	3.2	3.9
利点	高容量	サイクル性	サイクル性	高電位、高容量
問題点	不純物含	レート特性	不純物含	サイクル性
参考文献	[1], [3]	[1]	[2], [3]	[1], [4]

[1] M. Kuzma, et al., *J. Power Sources*, 189, 81 (2009). [2] M. Yang, et al., *J. Mater. Chem.*, 22, 6200 (2012).
[3] L. Sebastian, et al., *J. State Chem.*, 172, 171 (2003). [4] Y. Kawano, et al., *J. Power Sources*, 242, 768 (2013).

2. 不規則岩塩型正極へのLi過剰添加効果

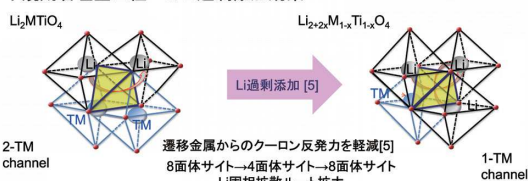


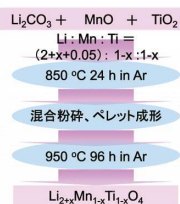
Fig. 1 Li添加効果

本研究の目的

- Li過剰組成 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の合成及び、正極特性の検討
- Li過剰組成 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の充放電反応機構の解明

Experiments

$\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の合成



セル構成

- Coin type cell : R 2032
- Cathode (diameter:10 mm)
active material : * AB : ** PTFE
= 70 : 25 : 5 (weight %)
* AB : Acetylene Black
** PTFE : Polytetrafluoroethylene
- Anode (diameter:15 mm) Li metal
- Separator : polypropylene
- Electrolyte : 1M LiPF₆/EC:DMC
- Dewpoint in glove box : -80 °C

in-situ XANES測定

XANES 測定
BL 11 (透過法)
Mn K吸収端

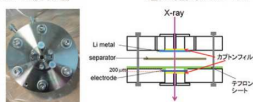


Fig. 2 in-situ XANES測定用電気化学セル



Fig. 3 九州シンクロトロン光研究センター BL11

Conclusion

- Li添加量が増加するにつれて、充電容量が増加する傾向が見られ、特に、 $x=0.2$ の場合に1電子反応を超える約230 mAh/gの可逆容量を達成した。(Fig. 5)
- 初期の充電反応はMnのレドックスにより充放電が進行し、体積変化率は5%であった。(Figs. 7 and 8)
- $x=0.1$ の時に10サイクル後の容量維持率が90%と最も良いサイクル特性を示した。(Fig. 9)

Results and discussion

$\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のXRDプロファイル

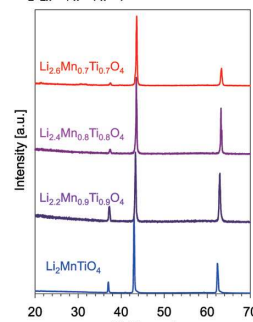


Fig. 4 得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のXRDプロファイル

- Li過剰組成としてもすべて単相で得られることを確認
- Li過剰組成とすることにより、単位格子は縮む傾向が見られた

計算された格子定数の変化

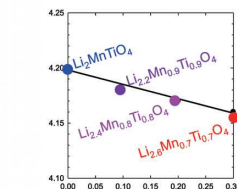


Fig. 5 得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の計算された格子定数

Table 2 各金属イオンのイオン半径

	イオン半径
Li ⁺	0.76 Å
Mn ²⁺ (High spin)	0.83 Å
Mn ³⁺ (High spin)	0.64 Å
Ti ⁴⁺ (High spin)	0.61 Å

$\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の充放電曲線

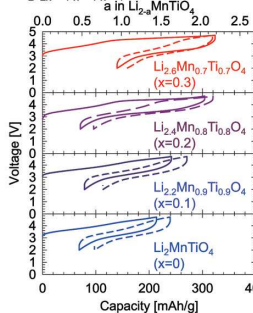


Fig. 5 得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の充放電曲線 (電圧範囲: 2.0-4.7 V, 電流密度: 7.2 mA/g)

Li_2MnO_3 の充放電曲線[6]

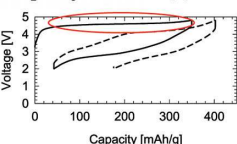


Fig. 6 得られた Li_2MnO_3 の充放電曲線 (電圧範囲: 2.0-4.8 V, 電流密度: 7.2 mA/g) (同小牧ら, 第5回電池討論会要旨, 1007 (2012))

Table 3 各組成の初回充放電容量

x	充電容量	放電容量
x=0	213 mAh/g	145 mAh/g
x=0.1	241 mAh/g	163 mAh/g
x=0.2	300 mAh/g	226 mAh/g
x=0.3	324 mAh/g	184 mAh/g

- Li添加量が増加するにつれて、4.5 Vの充電平坦部 (Fig. 6 赤色部分) が増加
- 酸素酸化 ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^\cdot$) の可能性

$\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のin-situ XANES測定結果

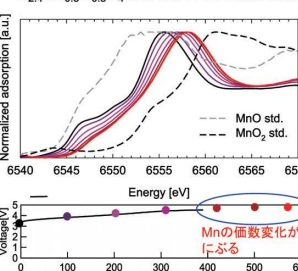


Fig. 7 得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のin-situ XANES スペクトル及び、充放電曲線

充放電サイクルに伴う体積変化

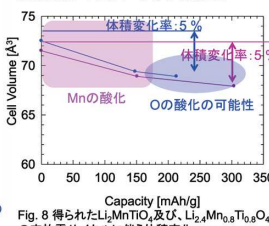


Fig. 8 得られた $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ 及び、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ の充放電サイクルに伴う体積変化

- 4.6 V以下の充電反応は、Mnのレドックスにより進行
- MnのレドックスによるLi脱離の際に大きな体積変化を伴う

得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のサイクル特性

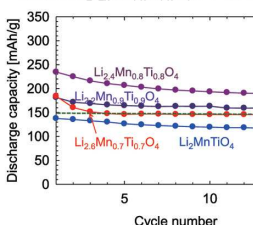


Fig. 9 得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のサイクル特性

得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のレート特性

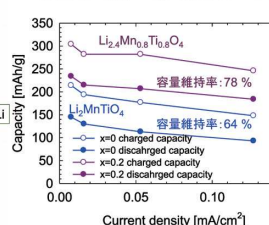


Fig. 10 得られた $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ のレート特性