

(様式第 5 号)

## X 線分光法を利用した次世代二次電池用電極材料開発 (II) Development of electrode materials for next-generation secondary batteries using X-ray analysis

喜多條 鮎子、小林 栄次、伊舎堂 雄二、河村 祐希、瀬戸山 寛之、岡島 敏浩  
Ayuko Kitajou, Eiji Kobayashi, Yuji Ishado, Yuki Kawamura, Hiroyuki Setoyama\*,  
Toshihiro Okajima\*

九州大学、\*九州シンクロトロン光研究センター  
Kyushu University, Saga LS

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 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、4.3 V 以下の充電反応では Mn のレドックス反応にて充電反応が進行している。しかし、4.3 V 以上では、Mn のピークに変化は見られなかったが、O K-edge のスペクトルが変化していることが明らかとなった。このことから、4.3 V 以上の充電反応において O のレドックスが進行していることが示唆された。

#### (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 spectra feature varied up to 4.3 V, and that hardly changed at 4.3 V or more. On the other hand, the feature of O K-edge XANES spectra changed at 4.3 V or more. These results suggested that the charge-discharge reactions, up to 4.3 V, were advanced by the Mn redox reaction, and that 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  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  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  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  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、 $\text{Li}_2\text{VO}_3$ はメカニカルミリング法を用いて調製したものを用いた。各測定の詳細を下記に示す。

#### XRD 測定

調製した  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  を  $\phi 0.5$  mm のガラスキャピラリーに詰め、 $2\theta=5\sim 70^\circ$  で室温にて測定した。今回用いた波長は、 $1.2 \text{ \AA}$  である。

#### NXANES 測定

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 1M-LiPF<sub>6</sub>/EC/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 (a) 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 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 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。しかしながら、Mn K-edge のスペクトルは、4.3 V 以上では変化しないこともすでに明らかとなっている。即ち、4.3 V 以上の充電反応は、Mn のレドックスは寄与していない。しかしながら、O のスペクトルは、4.7 V 充電後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<sup>2-</sup> の状態から、O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 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。今後は、理論計算を組み合わせ、理論 XANES スペクトルの計算などを行い、実際にどのような酸素の電子状態であるかなどを検討することで、酸素レドックスの詳細をアプローチする。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。この 531 eV のピークは、電解液中に含まれるカーボネート系電解液の分解などによる副生成物の可能性も考えられることから、詳細な解析が必要であるが、酸素の状態は、充放電反応前後で変化し、初期状態へ戻るといふ可逆性が示唆された。

図 1 (b) 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 Mn L-edge XANES スペクトルを示す。この結果から、Mn のスペクトル形状は初期の状態から 4.3 V まで充電した際に大きく変化し、4.7 V まで充電してもほとんど変化は見られなかった。この結果は、Mn K-edge XANES 測定の結果と良い一致を示しており、4.3 V 以上では Mn のレドックスは進行していないことが明らかとなった。しかしながら、放電時には、Mn のスペクトルの形状は初期の状態と異なっており、Mn<sup>4+</sup> から Mn<sup>3+</sup> だけではなく、Mn<sup>2+</sup> も含まれている可能性が見出された。今回の測定では、Mn の標準試料の測定を行うことができなかったため、MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub> などの試料を測定することで、Mn の価数変化や電子状態変化の詳細を検討する予定である。

また、 $\text{Li}_2\text{VO}_3$  の XRD 測定については、今回の試料中の不純物が多く、構造解析を進めることができなかったため、さらなる合成条件の最適化など推し進める必要があることが明らかとなった。

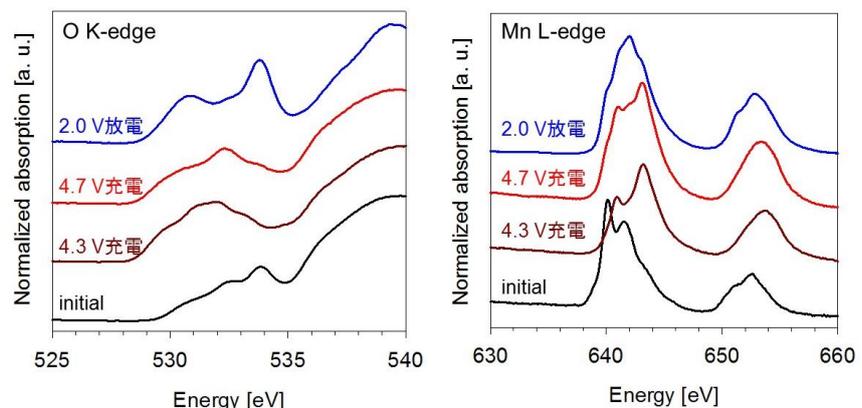


図 1 充放電サイクル後の  $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$  電極中の (a) O K-edge 及び、(b) Mn L-edge XANES スペクトル

### 5. 今後の課題

上述したように、現段階では、O K 吸収端スペクトルの詳細な解析が進められていない。初期サイクルだけでなく、数サイクル後の電極についての O K 吸収端スペクトルの変化などを明らかとし、不規則岩塩型  $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$  系正極の詳細な充放電サイクル機構について明らかとする。この結果を基

に、高効率的に酸素レドックスを利用した次世代Liイオン二次電池用正極材料探索を進める。

## 6. 参考文献

[1] A. Kitajou, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, S. Okada  
Improvement of Cathode Properties by Lithium Excess in Disordered Rocksalt  $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$   
*Electrochemistry*, **84** (8), 597-600 (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)

A. Kitajou, J. Yoshida, S. Nakanishi, Y. Matsuda, R. Kanno, T. Okajima, S. Okada  
Capacity improvement by deficit of transition metals in inverse spinel  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{VO}_4$  cathodes  
*J. Power Sources*, **302**, 204-246 (2016).

A. Kitajou, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, S. Okada  
Improvement of Cathode Properties by Lithium Excess in Disordered Rocksalt  $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$   
*Electrochemistry*, **84** (8), 597-600 (2016)

## 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 過剰組成、酸素レドックス、転換電子収量法

## 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: 2017年8月)