

(様式第5号)

XANES 及び、NEXAFS を用いた酸素レドックス型新規正極材料の 充放電反応機構の解明

Investigation of charge-discharge reaction process for novel cathode material with
O redox using XANES and NEXAFS.

喜多條 鮎子、猪石 篤、坂本 遼、古澤 将樹、江口 勝也、小山 将成
Ayuko Kitajou, Atsushi Inoishi, Ryo Sakamoto,
Masaki Furusawa, Katsuya Eguchi, Masanari Koyama

九州大学
Kyushu University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

$\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 中の充電後の酸素の状態は、 Li_2O_2 の酸素の XANES スペクトルとよく一致しており、 $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ のレドックス反応で進行していることが明らかとなった。即ち、大きな可逆容量を持つ Li 過剰型 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ は Mn のレドックスに加え、酸素のレドックスによる充電反応であることが明確となった。

(English)

The observed feature of O K-edge XANES spectra for $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ after charge reaction was agreement with that of Li_2O_2 . It is clarified the charge/discharge reaction for Li-excess $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ which have a large rechargeable capacity (220 mAh/g) was proceeded by $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redox and $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ redox.

2. 背景と目的

現行の正極材料は、 LiCoO_2 (理論容量：273 mAh/g) から 0.5Li を引き抜く $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ までの組成領域のみでの利用しかできない。この容量的制約を突破するためには、すべての組成領域を利用できる材料設計が必要となる。その組成の一つとして、 LiCoO_2 の遷移金属の一部を Ti に置き換えた $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ は層状岩塩構造から不規則岩塩構造と変化し、すべての酸素が辺共有することで強固な結合を作り、充電時の酸素脱離の懸念を一掃できるだけでなく、 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ のレドックスを利用することで 270 mAh/g 以上の容量を取り出せる可能性がある。加えて、不規則岩塩構造内における 8 面体サイト \rightleftharpoons 4 面体サイト \rightleftharpoons 8 面体サイトを Li が拡散する際に遷移金属からの静電反発により生じる拡散障壁エネルギーを Li 過剰組成とすることにより、改善できることが理論的に見出されている¹⁾。この理論をベースに $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ へ Li 過剰添加を行う事で、Mn だけでなく O のレドックスも利用することで可逆容量の増大に成功し、レート特性改善が可能となることをすでに見出してきた。しかしながら、Li 過剰 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 中の酸素レドックスに関する実験的評価は現段階では十分とは言えず、さらなる標準試料の測定などが必要不可欠であることも同時に明らかとなってきた。その一方で、これまでの結果を基に、 $\text{Li}_x(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_2$ や $\text{LiCr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ などの正極材料について検討し、正極材料としての可能性を見出している。以上のように既存の材料及び、新規に見出した材料の詳細な充放電反応機構について明らかとし、さらなる正極材探索の可能性の幅を広げることを本研究の目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Ex-situ XANES 測定 (透過法)

BL11 において、Mn・Cr・V K 吸収端を用いた XANES 及び、EXAFS 測定を透過法にて行った。サンプルは、Li を電気化学的に挿入・脱離した $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 正極の電極ペレットを測定する。電極は、

正極活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニルデンを 70 : 25 : 5 で混合し、作成した塗布電極をφ15 で打ち抜いたものを使用した。電気化学的に Li・Na を挿入した電極ペレットを作製するために、電解液に 1M-LiPF₆/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る。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・乾燥させたものをアルミラミネート内に密閉したものを ex-situ XANES 測定用サンプルとして用いた。

NEXAFS 測定

標準サンプルである Li₂O₂・Li₂O・Li₂CO₃は、カーボンテープ上に粉末を貼り付け、これをトランスファーベッセル内に入れ、持ち込んだ。また、充放電サイクル後の Li₂MnO₃及び、Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O₄電極は、正極活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニルデンを70 : 25 : 5 で混合し、作成した塗布電極をφ15で打ち抜いたものを使用する。電気化学的にLiを脱挿入した電極を作製するために、電解液に1M LiPF₆ /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搬送導入機内に密閉し、大気にさらすことなく試料の移送を行い、測定を行った。

4. 実験結果と考察

Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O₄ の充電反応は、Mn³⁺/Mn⁴⁺のレドックスだけではなく、酸素によるレドックスも進行していることがすでに明らかになっている。これまでの検討では、充放電後の電極ペレットのみの O K-edge XANES 測定を進めてきたが、正極側においても電解液の分解による SEI の生成の可能性が近年示唆されているため、現在検討している O K-edge XANES スペクトルの変化が SEI であるのか、電極内の酸素の電子状態の変化であるのか明らかにする必要がある。そのため、本課題では標準試料として、酸素の電子状態の異なる Li₂O と Li₂O₂ に加え、電解液の分解により生じると考えられる Li₂CO₃ の O の K-edge XANES スペクトルの測定を行った。加えて、酸素レドックスによる充放電反応機構をさらに理解するために、初回充電反応が酸素のレドックスにより進行することが知られている Li₂MnO₃ についても同様に充放電後の電極について O K-edge XANES 測定を行った。図 1 (左) に充放電後の Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O₄ 正極の O K-edge XANES スペクトルを示す。また、標準試料として測定した Li₂O、Li₂O₂、Li₂CO₃ のスペクトルも示している。まず、標準試料の結果を見ると、Li₂O と Li₂O₂ の酸素の状態は大きく異なっており、O²⁻では立ち上がりの位置が 527 eV、O₂²⁻では 530 eV であることがわかった。また、Li₂CO₃ もまた、スペクトルの形状が異なっており、このような XANES スペクトルの差から、Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O₄ の酸素の電子状態を推測していくことが可能であると考えられる。一方、図 1 (右) に Li₂MnO₃ の O K-edge XANES スペクトルを示しているが、Li₂O に由来する O K-edge のピークも確認されており、Li₂MnO₃ では、Li₂O が一部生成しており、酸素のレドックスだけではなく、Li₂O への分解反応も進行している可能性が示された。

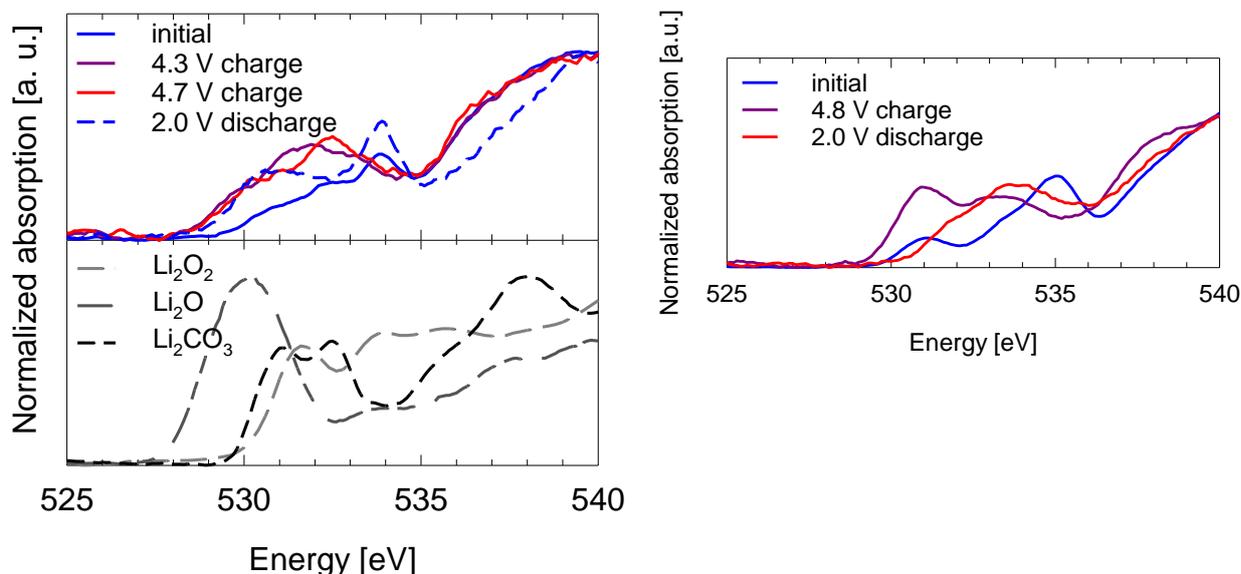


図 1 充放電後の(左)Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O₄ 電極および、(右)Li₂MnO₃ の O K-edge XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の測定においては、電解液の分解による炭酸リチウムの生成などは見られなかった。しかしながら、電極表面の Li の存在状態などについても検討を進める必要があると考えている。今後は、Li K-edge の測定の必要があると考えている。加えて、現在では、XANES ピーク形状のみの検討しか行う事が出来ていないため、今後、DFT 計算を組み合わせた解析が必要であると考えている。

6. 参考文献

1) J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier and G. Ceder, *Science*, **343** (2014) 519.

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, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, S. Okada, *Electrochemistry*, **84** (8) (2016) 597.

2) 喜多條鮎子, 田中康介, 三木秀教, 岡田重人, 特開 2016-122549 (2014.12)

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)

軟 X 線吸収分析、リチウムイオン二次電池、酸素レドックス

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(2017年度実施課題は2019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: 2019年 3月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 年 月)