

リチウムイオン蓄電池用 Li-Ni-Nb 系の材料の充放電反応機構

Study of Reaction Mechanisms of Li-Ni-Nb Oxides
for Rechargeable Li Batteries藪内 直明^a, 福間 隆太郎^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Naoaki Yabuuchi^a, Ryutaro Fukuma^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b¹ 東京電機大学工学部環境化学科, ^b 立命館大学 SR センター
^aDepartment of Green and Sustainable Chemistry, Tokyo Denki University,
^bSR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池用正極材料として、新規リチウム過剰正極材料である Li-Nb-Ni 系酸化物の充放電反応機構を調べた。軟 X 線吸収分光法を用いて測定を行った結果、化学量論組成である $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ では充電時にニッケルの酸化は明確には進行せず、リガンドホールが酸素側に形成することを示唆する結果が得られ、さらに、充放電反応の可逆性も高いことが確認された。一方、リチウム過剰材料である $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ では、ニッケルが 3 価まで酸化された後に不可逆な酸素脱離が進行し、両論組成の試料とは異なる傾向が確認された。これらの測定結果は、リガンドホールの形成を利用した次世代高容量正極材料の設計・開発を行う上で重要な知見になると考えられる。

Reaction mechanisms of Li-Ni-Nb oxides as new high-capacity positive electrode materials for rechargeable Li batteries are examined by soft X-ray absorption spectroscopy. It is revealed that ligand holes are created and stabilized for the stoichiometric sample of $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$. In contrast, nickel ions are oxidized to trivalent state for the Li-excess sample of $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$, and irreversible oxygen loss occurs on further charge. These findings will contribute further development of the positive electrode materials with high-energy density based on the ligand hole formation in the future.

Keywords: Rechargeable Li Batteries, Anion Redox, Ni L-edge XANES, and O K-edge XANES

背景と研究目的: 電気自動車の実用化や電子端末機器の更なる高性能化に伴い、リチウムイオン蓄電池の高性能化が必要とされている。我々の研究グループではこれまでに Li_3NbO_4 - LiMnO_2 , Li_3NbO_4 - LiFeO_2 系正極材料を研究してきた。[1] これまでに SR センターにおける軟 X 線吸収分光法を用いた測定の結果から、Mn 系では酸化物イオンの固相酸化還元反応が可逆的に進行し、一方で鉄系では超酸化物イオンの形成と不可逆な酸素脱離が進行することを明らかにしている。また、これらの現象は遷移金属イオンと酸化物イオンの共有結合性の違いに依存することを明らかにしている。[1]

本申請課題では酸化物イオンの関与する電気化学反応における遷移金属イオンの役割を明確にすることを目的として、 Na_3NbO_4 -NiO 系電極材料の充放電反応機構について、軟 X 線吸収分光法を用いて調べた。

実験: $x\text{Na}_3\text{NbO}_4 - (1-x)\text{NiO}$ 系酸化物は、通常の固相法を用いて合成を行った。

立命館大学 SR センター BL-11 にて Mn の L 吸収端、O の K 吸収端、BL-13 を用いて Nb の L 吸収端の測定を行った。電極試料はナトリウムセルを作製後、定電流充放電法により充電深度の異なる試料を調整した。セルを解体後、グローブボックス内で電極を取り出し、プロピレンカーボネートを用いて洗浄し、グローブボックス内で乾燥後、トランスファーベッセルを用いて装置へと導入し、大気暴露を避けて測定を行った。

結果及び考察: Figure 1 に $x\text{Na}_3\text{NbO}_4 - (1-x)\text{NiO}$ 系酸化物の電気化学特性を調べた結果を示す。 Li_3NbO_4 の割合が増えるにつれ、初回充電量が増加するものの、放電時の分極も大きくなる傾向が確認された。 Li_3NbO_4 の割合が低い試料の可逆容量は少ないが、放電時の電圧が 4 V と高く、また、そ

の可逆性も高いということが確認された。

そこで、組成を $x = 0.33$ 及び 0.44 の試料について (それぞれの組成の試料は酸素の量を2モルとして基準にすると、 $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0.33$), $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0.44$) として表記することができる。)、充電時のNi L吸収端とO K吸収端におけるX線吸収スペクトルを測定した結果をFig. 2に示す。 Li_3NbO_4 の組成が少ない $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ においては、ニッケルの酸化数は2価から変化が少なく、3価へと酸化されていないことが確認された。一方、酸素で明確なスペクトルの変化が観測され、これはリガンドホールが形成することを示唆する結果である。また、この反応は電気化学的にも結晶構造的に可逆的で安定に進行することが確認されている。

一方、リチウム過剰組成の $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ において、ニッケルは充電初期に3価へと酸化されており、さらなる酸化によりニッケルの酸化数が低下することが確認された。この結果はリチウム過剰材料では形成したリガンドホールが不安定であり、超酸化物イオンの形成と酸化分解に繋がる可能性を示唆する結果である。

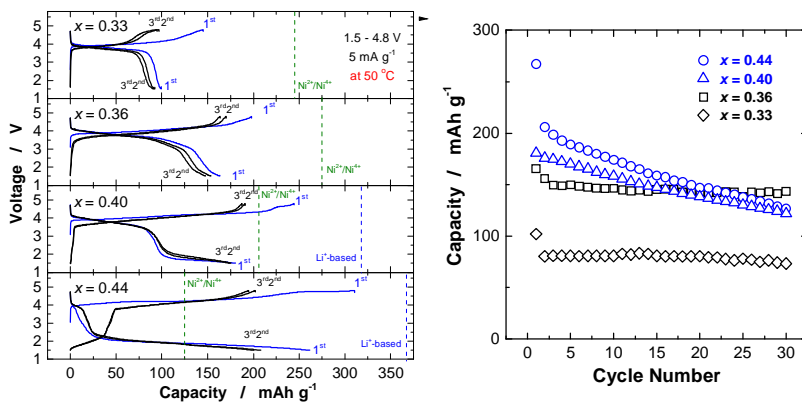


Fig. 1. Charge/discharge curves of $x\text{Na}_3\text{NbO}_4 - (1-x)\text{NiO}$ binary system in Li cells at a rate of 10 mA g^{-1} at $50\text{ }^\circ\text{C}$. Capacity retention of the samples is also compared.

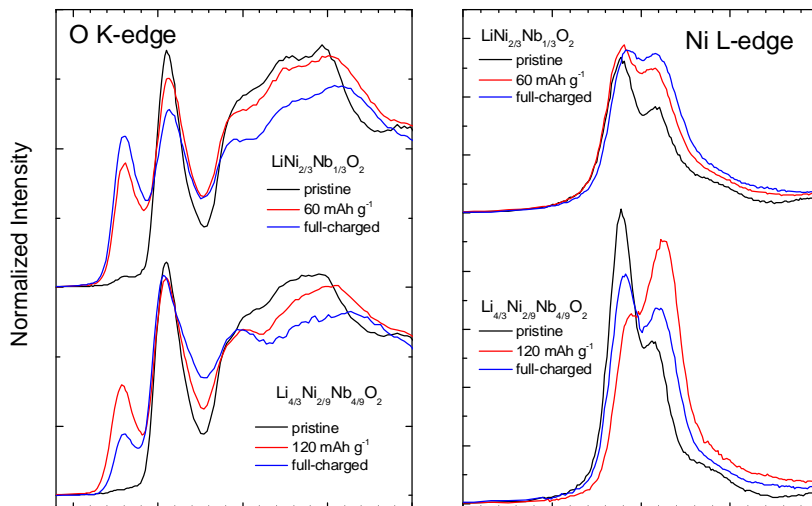


Fig. 2. O K-edge and Ni L-edge XAS spectra of $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ on initial charge. No clear oxidation of Ni ions are evidenced for $\text{LiNi}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ while clear evidence of oxygen loss is noted for $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$.

以上の結果からリチウムの過剰量により、酸化物イオンの関わる反応の可逆性が明確に影響しており、今後、試料の化学組成の最適化を行うことで、次世代の高容量・高電圧のリチウムイオン電池用正極材料の実現につながることを期待できる。おり、今後、試料の化学組成の最適化を行うことで、次世代の高容量・高電圧のリチウムイオン電池用正極材料の実現につながることを期待できる。

文献

[1] N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y.

Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, and T. Ohta, *Nature Communications*, **7**, 13814 (2016).

論文・学会等発表（予定）

[1] R. Fukuma, M. Nakayama, T. Ohta, and N. Yabuuchi *etc.*, (under preparation).