

S17008

軟 X 線吸収分光法を用いた $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 系岩塩型酸化物正極の 充放電反応機構の解析

Analysis of Charge/Discharge Mechanism of Rock-Salt Type $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ Solid-Solution by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy

久保田 圭^a, 鈴木 慎也^a, 家路 豊成^b, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b, 駒場 慎一^a
Kei Kubota^a, Shinya Suzuki^a, Toyonari Yaji^b, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b, Shinichi Komaba^a

^a東京理科大学理学部応用化学科, ^b立命館大学 SR センター

^a Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, ^b The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: komaba@rs.kagu.tus.ac.jp

リチウムイオン電池用正極材料である $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 系岩塩型酸化物の充放電中の電荷補償機構を軟 X 線吸収分光法によって調べた。充電過程では、4.2 V まで充電するとニッケルと酸化物イオンが酸化され、その後の高電位領域では電子状態の変化は小さく、酸素脱離や電解液の分解などの副反応が示唆された。放電過程では、ニッケルと酸化物イオンが還元し、2.5 V まで放電すると充放電前と同様の状態へと戻った。一方で、チタンとニオブは充電・放電ともに明確な電子状態の変化は確認されず、本岩塩型固溶体相ではニッケルと酸化物イオンが電荷補償を担うことを明らかにした。

Charge compensation mechanism of disordered rock-salt type $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ during charge/discharge of the Li batteries was investigated by soft X-ray absorption spectroscopy. Ni, Ti, and Nb L-edge, and O K-edge XANES spectra revealed that nickel and oxide ions were oxidized on charge to 4.2 V and subsequent side reactions such as oxygen extraction and electrolyte decomposition were indicated due to no significant change of the electric state above 4.2 V. While, nickel and oxide ions were reduced by discharging to 2.5 V. In contrast to nickel and oxide ions, no obvious change in the electric state was seen in Ti and Nb spectra. Thus, these results demonstrate reversible contribution of nickel and oxide ion to the charge and discharge reaction in $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ system.

Keywords: Rechargeable Li batteries, Anion redox, Ni, Ti, Nb L-edge XANES, and O K-edge XANES

背景と研究目的

リチウムイオン電池は高エネルギー密度な蓄電池として幅広く普及しており、電気自動車や定置型蓄電システムにも展開されつつある。したがって更なるリチウムイオン電池市場の拡大も見込まれ、より高性能なリチウムイオン電池、特に主要材料である電極材料の開発が必要となっている。そこで、我々は近年、新規な正極材料として $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 系岩塩型酸化物を合成し、225 mAh g^{-1} の高容量を示すことを見出している。この高容量発現機構を明らかにするため、硬 X 線吸収分光法を利用し、充放電過程における $\text{Ni}^{2+/3+}$ の酸化還元反応を確認している。しかし、 $\text{Ni}^{2+/3+}$ の酸化還元反応に基づく理論容量は 85 mAh g^{-1} であることから、酸化物イオンの酸化還元反応への関与が予想される。そこで本研究では、軟 X 線吸収分光法を用いて酸素 K 吸収端付近の電子状態の変化を調査し、充放電過程における酸化物イオンの関与の有無を調べた。さらに、チタン、ニッケル、ニオブの L 吸収端付近の電子状態の変化も調査し、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 系岩塩型酸化物の電荷補償機構の解明を目指した。

実験

$\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 系岩塩型酸化物は、 Li_2CO_3 、 Ni(OH)_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 を出発物質として、ボールミルで混合後にペレット成型し、1000 °C で 12 時間空気中で焼成して合成した。合成した粉末試料を電極活物質としてコイン型リチウム電池で充放電し、充電状態の異なる 6 試料(充電前, 85 mAh g^{-1} 充電後, 4.2 V 充電後, 4.5 V 充電後, 2.5 V 放電後, 1.5 V 放電後)を調製した。BL-11にて、Ni、Ti の $\text{L}_{2,3}$

端、OのK端、BL-10にてNbのL₃端付近の電子状態を測定した。試料調製は全てグローブボックス内で行い、電極試料はトランスファーベッセルを用いて大気に暴露しないようにして装置へと導入した。X線吸収分光(XAS)測定では、蛍光収量法(PFY)、部分電子収量法(PEY)、全電子収量法(TEY)で同時測定した。PEY、TEYともにノイズの大きなスペクトルとなったため、本報告ではPFYのデータを記載する。

結果、および、考察：

Figure 1 に Li₂TiO₃-NiO-Li₃NbO₄ 系岩塩型酸化物の充放電曲線と本実験の測定点を示す。Ni L_{2,3} 端および O K 端 XANES スペクトルは、充電前、4.2、4.5 V まで充電後、2.5、1.5 V まで放電後、Ni^{2+/3+} に基づく理論容量 85 mAh g⁻¹ まで充電後の計 6 点、Ti L_{2,3} 端は充電前、4.2、4.5 V まで充電後、2.5、1.5 V まで放電後の計 5 点、Nb L₃ 端は充電前、4.5 V まで充電後、1.5 V まで放電後の計 3 点で測定した。

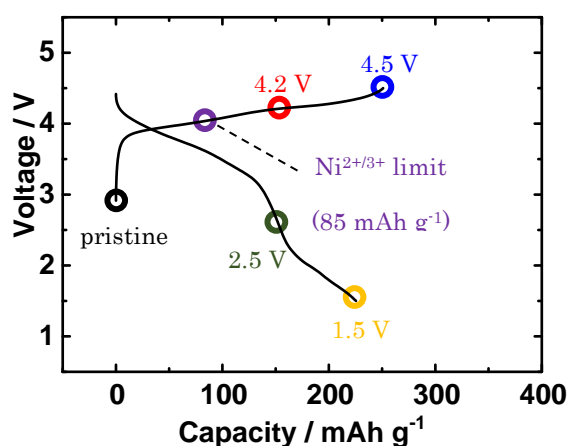


Fig. 1 Charge/discharge curves and measurement points for XAS.

Figure 2 (a)に Ni L_{2,3} 端 XANES スペクトルを示す。Ni L₃ 端は 855 eV 付近に、Ni L₂ 端は 875 eV 付近に観測された。充電前では 854 eV のピークが強く観測されたことから、Ni は主に 2 価で存在していると考えられる[1]。85 mAh g⁻¹ 充電後には 854 eV のピークの強度が減少し、856 eV のピークが増加した。この 856 eV のピークは LiNiO₂ で見られることから、3 価に対応している。4.2 V まで充電すると、854 eV のピークが弱くなり、856 eV のピークが強くなることから、3 価の量が多くなっている。さらに 4.5 V まで充電すると、4.2 V までの充電時の傾向とは反対に 854 eV のピークの強度が増加し、856 eV のピークの強度が減少した。したがって、3 価のニッケルの一部が 2 価に還元したことを示唆しており、酸素脱離もしくは電解液の分解による表面構造の劣化によると予想される。一方、放電過程では、2.5 V まで放電すると充電前と同様のエネルギーにピークが戻っており、ニッケルは可逆的に 2 価まで還元している。しかし、Fig. 1 で 75 mAh g⁻¹ の放電容量が得られる 2.5 - 1.5 V では変化が見られなかった。これらの結果は Ni K 吸収端の測定結果とも、第一原理計算による岩塩型での Ni の酸化還元機構[2]とも良く一致している。

Figure 2 (b)に O K 端 XANES スペクトルを示す。85 mAh g⁻¹ まで充電すると、528 eV 付近に新たなピークが観測された。これは LiNiO₂ においても同様な位置にピークが見られることから Ni が 3 価に酸化したことによると考えられるが、KO₂[3]においても同様な位置にピークが見られることから、酸化物イオンが酸化して超酸化物イオン(O₂⁻)が形成したとも考えられる。また、4.2 V まで充電すると、532 eV 付近のピークの強度が減少し、528 eV 付近のピークの強度が増加したことから、ニッケルと酸化物イオンがさらに酸化している。さらに 4.5 V まで充電すると、532 eV 付近のピーク強度が増加し、528 eV 付近のピークの強度が減少した。これは超酸化物イオンおよび 3 価のニッケルの還元を示唆しており、酸素脱離もしくは電解液の分解による表面構造の劣化によると予想される。放電過程では 2.5 V まで放電すると、528 eV のピークが消滅し、充電前と同じ状態まで戻ったことから、ニッケルおよび酸化物イオンは可逆的に酸化・還元することがわかった。

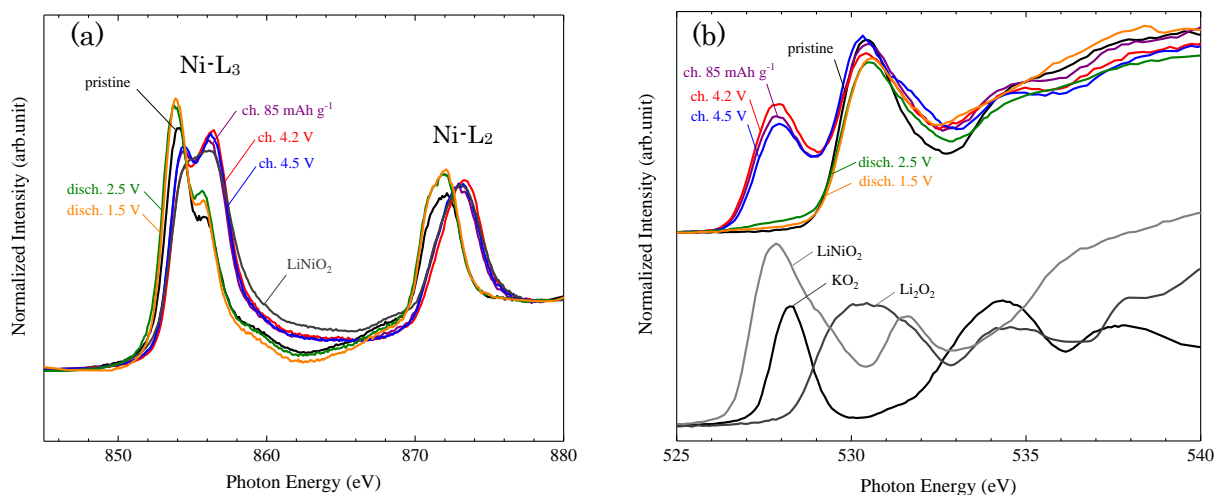


Fig. 2 (a) Ni $L_{2,3}$ -edge and (b) O K-edge XANES spectra.

最後に、Figure 3 (a), (b)に Ti $L_{2,3}$ 吸収端および Nb L_3 吸収端 XANES スペクトルを示す。Ti $L_{2,3}$ 端はそれぞれ 465 eV, 458 eV 付近に二つに分かれたピークとして見られる。Nb L_3 端は 2375 eV 付近に二つに分かれたピークとして見られる。いずれのスペクトルにおいても、充放電に伴う顕著な変化は見られなかった。したがって、Ti、Nb は充放電過程における電荷補償への関与は非常に小さいことがわかった。

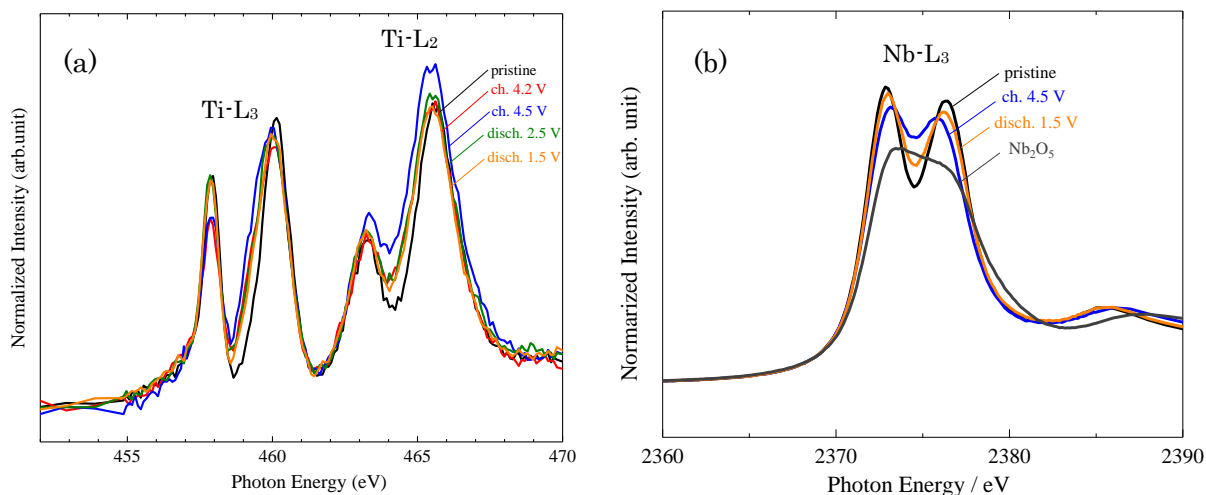


Fig. 3 (a) Ti $L_{2,3}$ -edge and (b) Nb L_3 -edge XANES spectra.

以上の結果から、2.5 – 4.2 V の電圧範囲において、充電・放電に伴って主にニッケルと酸化物イオンが可逆的に酸化・還元し、容量に寄与することが分かった。また、4.2 – 4.5 V の高電位領域では、酸素脱離や電解液の分解に伴う表面劣化などの不可逆的な反応が示唆された。また、2.5 V 以下で金属や酸化物イオンの電子状態の変化が観測されなかったことから、炭酸塩の形成などの表面反応が予想され、酸素脱離等の副反応と関係している可能性がある。したがって、酸素脱離の抑制や表面被覆によって、充放電サイクルを繰り返しても可逆的にニッケルおよび酸化物イオンの酸化還元反応を示す高容量岩塩型酸化物が期待できる。

参考文献

- [1] W. S. Yoon *et al.*, *J. Power Sources*, 163, 234-237 (2006).
- [2] G. Ceder *et al.*, *Chem. Mater.*, 28, 3659–3665 (2016).
- [3] N. Yabuuchi, T. Ohta, *et al.*, *Nat. Commun.*, 7, 13814 (2016).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 本研究成果は第 58 回電池討論会で成果公開した。
鈴木, 久保田, 駒場ら, 第 58 回電池討論会, 1A19, 福岡.