

S17029

リチウムイオン蓄電池用 Li-Mn-Ti-O 系高容量正極材料の充放電反応機構の解明

Study of Reaction Mechanisms of Li-Mn-Ti-O System for Rechargeable Li Batteries

藪内 直明^a, 福間 隆太郎^a, 趙 文文^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Naoaki Yabuuchi^a, Ryutaro Fukuma^a, Wenwen Zhao, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

¹ 東京電機大学工学部応用化学科, ^b 立命館大学 SR センター

^aDepartment of Applied 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、メカニカルミリングにより合成したナノサイズ Li-Mn-Ti-O 系酸化物の充放電反応機構を調べた。メカニカルミリングにより得られた試料では室温で高容量が発現するが、軟 X 線吸収分光法を用いて測定を行った結果、室温でもリガンドホールが酸素側に形成することを示す結果が得られた。これまでの試料では、室温ではホールの拡散が遅いという問題が知られていたが、ナノサイズの粒子を作成することで、室温でも高容量が得られることが確認された。これらの測定結果は、酸素による電荷補償を利用する次世代高容量正極材料の実用化へと向けた大きな一歩であるといえる。

Reaction mechanisms of nanosize Li-Mn-Ti-O oxides prepared by mechanical milling are examined by soft X-ray absorption spectroscopy. It is revealed that ligand holes are created for the nanosize sample even at room temperature. Ligand hole migration in the structure is kinetically slow, but the use of nanosize particle opens a new path for development of electrode materials with anionic redox in the future. This finding will contribute further development of the high capacity positive electrode materials for advanced lithium ion batteries.

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

背景と研究目的: 酸素の電荷補償を用いる高容量電池材料の実用化に期待が高まっている。我々の研究グループではこれまでに $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ 系材料が酸素の可逆的な電荷補償により高容量材料となることを報告してきた。[1] しかし、酸素による電荷補償の結果として生成するリガンドホールは固体中の拡散が遅く、50 °C の条件でないとその容量が発現しないという問題が残っていた。そこで、室温での高容量発現を目的として、メカニカルミリングによって粒子サイズの低減を行った。その結果、実際に室温でも高容量が発現することが確認された。

本申請課題ではメカニカルミリング法で合成したナノサイズ $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ 系材料を合成し、そ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: $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ 系酸化物は、メカニカルミリングにより合成した。[2]

立命館大学SRセンター BL-11にてMnのL吸収端、OのK吸収端の測定を行った。電極試料はリチウムセルを作製後、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に粒子サイズの異なる $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ 系材料の電気化学特性を調べた結果を示す。通常の焼成法で合成した試料では50 °Cでも250 mA h g⁻¹の可逆容量に限られることが分かる。室温で測定を行った場合には可逆容量はさらに低下するが、これは

酸化物イオンが酸化される結果として生成するホールの移動が固体中では比較的遅いことを示唆する結果である。同じ化学組成の試料について、メカニカルミリングにより合成したナノサイズ試料を評価したところ、室温にも関わらず 300 mA h g^{-1} の可逆容量を発現することが確認された。この結果は室温でも粒子サイズを最適化することで、室温で高容量材料を発現する材料が得られる可能性を示唆する結果である。

そこで、同試料について、実際に酸素にホールが生成していることを確認するため、充電時の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。これまでの $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ において調製した試料と同様に [1]、充電時においてO K吸収端の変化が 530 eV 付近に確認された。これは、室温において酸素にリガンドホールが生成することを示す結果であり、また、Fig. 1に示すように可逆性もこれまでの試料と比較して高いことを示す結果である。

以上の結果から、ナノサイズの試料を合成することで、室温でも酸素のホールが生成す

ることで従来材料と比較して高容量を発現することが確認された。このことは、蓄電池としての実用化を考えた場合には、より現実的であり、今後のさらなる実用化へと向けた研究の進展が期待される。

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).

[2] K. Sato, M. Nakayama, A. M. Glushenkov, T. Mukai, Y. Hashimoto, K. Yamanaka, M. Yoshimura, T. Ohta, and N. Yabuuchi, *Chemistry of Materials*, **29**, 5043 (2017).

論文・学会等発表 (予定)

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

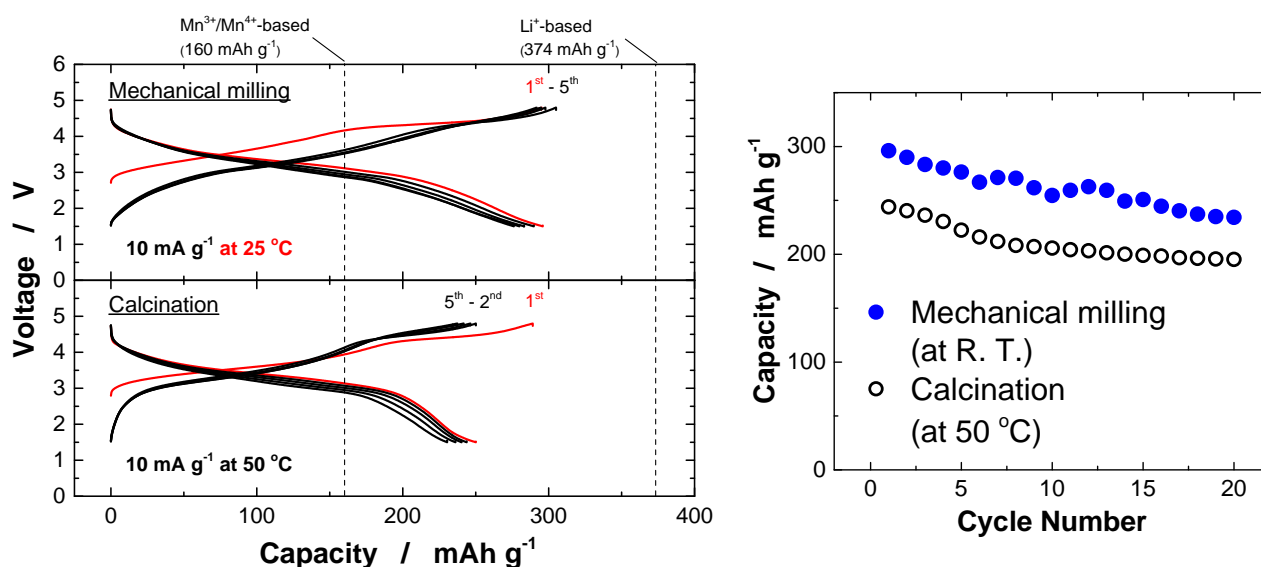


Fig. 1. Charge/discharge curves of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ binary system prepared with different synthesis methods in Li cells at a rate of 10 mA g^{-1} . Capacity retention of the samples is also compared.

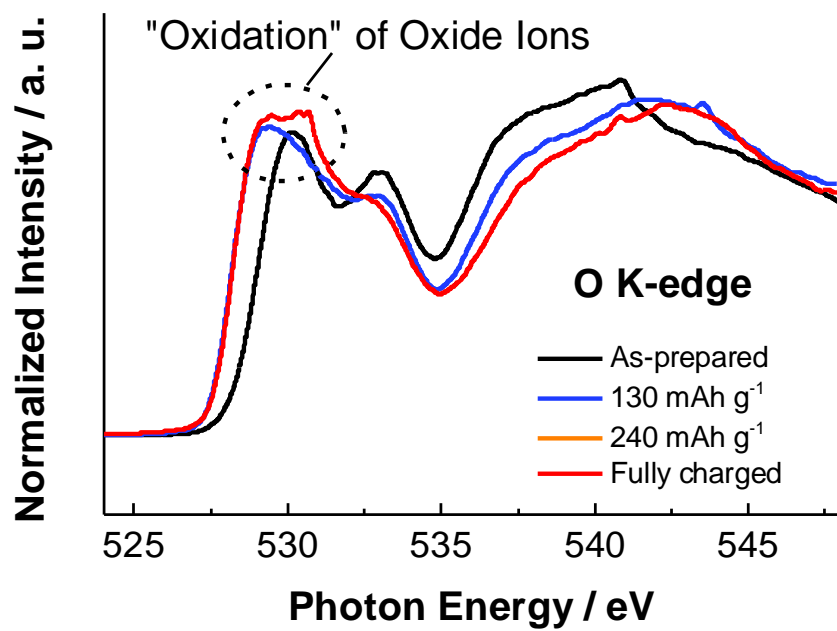


Fig. 2. O K-edge XAS spectra of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ binary system on initial charge. Clear change is noted for O K-edge after charge.