

S17031

軟 XAFS を用いた Li 過剰型 Li-Mn-O 系化合物の充放電過程における状態変化の評価

Local structure analysis of Li rich Li-Mn-O materials at various states of charge by soft X-ray absorption fine structure

片岡理樹

Riki Kataoka

National Institute of Advanced Science and Technology

e-mail: riki-kataoka@aist.go.jp

NaCl 型構造にディスオーダーした① Li_2MnO_3 と LiMn_2O_4 と複合化した② $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合体の充放電過程における Mn L 吸収端と O K 吸収端の変化を調べた。どちらの試料も初回充放電および 2 回目の充電においては Mn は 3 価から 4 価の間を酸化還元が確認された。また、初回充電時には過酸化イオンに帰属される 530 eV 付近の強度の増加がどちらの試料からも観察された。一方、2 サイクル目の充電においては複合体試料については 530 eV 付近の強度増加が確認されたが、 Li_2MnO_3 試料では大きな変化は見られなかった。以上より、 Li_2MnO_3 を LiMn_2O_4 と複合化することにより、O の酸化還元の可逆性が向上することがわかった。

Change in Mn L-edge and O K-edge XANES spectrum for (1) NaCl-type Li_2MnO_3 and (2) NaCl-type $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ composite was investigated. During initial cycle and 2nd charging, Mn ion for both samples was found to redox during 3+ and 4+ based on the Mn L-edge XANES spectrum.

On the other hand, O K-edge spectrum differently changed after initial cycling. After 2nd charge, the intensity ascribed to peroxide ion was detected for sample (2) while not for sample(1).

It indicates that the LiMn_2O_4 component enhances stability of redox of O ion for the NaCl type Li_2MnO_3 .

Keywords: NaCl Li_2MnO_3 , Mn L-XAFS, O K-XAFS, lithium ion battery

背景と研究目的

Li_2MnO_3 はすべての Li を利用できれば、理論容量が 460mAh/g と高容量が得られるため、次世代リチウム二次電池用正極材料として注目されている。最近、 Li_2MnO_3 にミリング処理を施すことによって、電極特性が改善され[1]、また、さらにミリング時に LiMn_2O_4 を加えて複合化することによって、可逆容量・サイクル特性共に大幅に改善することを見出している[2]。そこで、本課題では、NaCl 型の Li_2MnO_3 と $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合体の充放電時の Mn L 端および O K 端の XANES スペクトル測定を行い、電極特性改善の要因について検討を行った。

実験

測定用の各充電状態の複合体試料は下記の手順で合成した。

- (1) Li_2MnO_3 もしくは $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ (2:1 モル比) を ZrO_2 製の容器およびボールを用いて 500 rpm, 20h メカニカルミリング。
- (3) 得られた試料をケッチェンブラック (KB)、PTFE と重量比 84 : 8 : 8 の割合で混合し電極を作製。
- (4) 電極を対極 Li 箔、電解液に 1M LiPF_6 EC-DEC を用いたセルを作製
- (5) 目的の充放電状態まで、10mA/g の電流密度で定電流充放電。

XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-11 にて、Mn L 吸収端および O K 吸収端 XANES 測定を行った。

結果、および、考察： Fig. 1(a)に NaCl 型 Li_2MnO_3 の、また(b) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 複合体の各充電状態における O K 吸収端の変化を示す。図下部には、標準試料として測定した各酸化状態の試料を示した。また Fig.2(a)および(b)には同じ試料の Mn L 吸収端の変化を示した。

両試料共、初期充電後では、過酸化イオンのピークに相当する 530 eV 付近の強度の上昇が確認され、充電後の試料に過酸化物が存在することが示唆された。その後の放電において、炭酸リチウムに由来するピークが大きく、判断は難しいが、過酸化イオンからの強度はよわくなっていると考えられ、還元されたものと考えられる。またさらに、充電を行うと、NaCl- Li_2MnO_3 は 4.2V までの充電と 4.8V まで充電した試料のスペクトルはほとんど変化していなかったが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 試料では 4.2V まで充電した試料と 4.8V まで充電した試料で 530 eV 付近の強度が変化していた。

また、Mn L 吸収端の XANES スペクトルからは、初回サイクル、2 回目充電時までは Mn は 3 価から 4 価の間で酸化還元していることがわかった。一方サイクルを重ねるに連れ 2 価成分が確認されたが、複合体試料の方が、 Li_2MnO_3 単体と比べると 2 価成分のピーク強度比が小さかった。

以上より、 LiMn_2O_4 と Li_2MnO_3 を複合化することにより、充放電時の構造安定性が改善され、その結果、O の構造中からの放出を抑制し、O の酸化還元の寄与および可逆性が改善し、また、Mn の 2 価成分の生成を抑制できサイクル特性が改善したと考えられる。

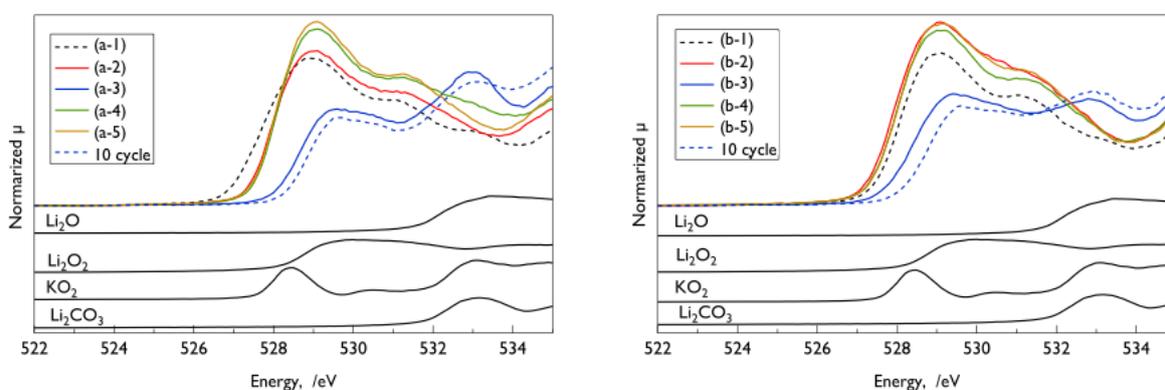


Fig.1 O K-edge XANES spectrum of (a) NaCl-type Li_2MnO_3 and (b) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ composite at various states of charge. (1) as prepared, (2) charged to 4.8 V, (3) discharged to 1.5 V, (4) 2nd charge to 4.2 V (5) 2nd charge to 4.8 V.

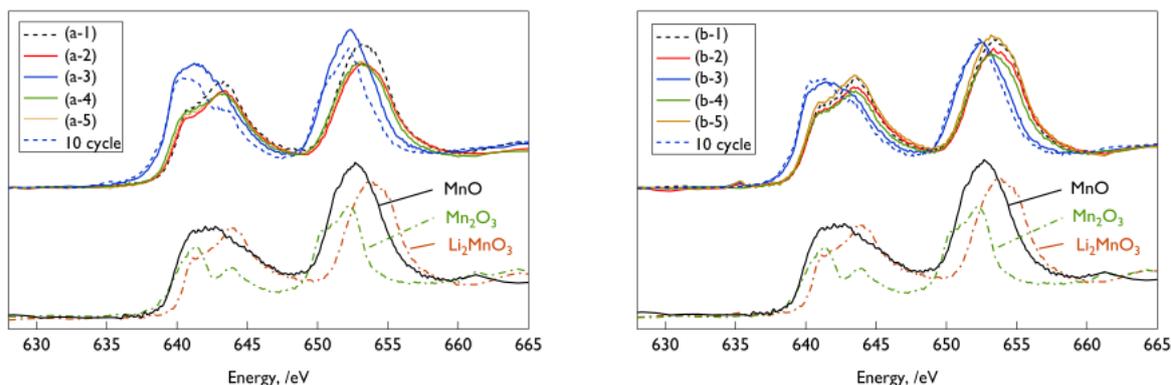


Fig.2 Mn L-edge XANES spectrum of (a) NaCl-type Li_2MnO_3 and (b) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ composite at various states of charge. (1) as prepared, (2) charged to 4.8 V, (3) discharged to 1.5 V, (4) 2nd charge to 4.2 V (5) 2nd charge to 4.8 V.

参考文献

- [1] Riki Kataoka et. al. J. Electrochem. Soc., **165**(2018) A291-296.
 [2] 片岡ら、第 5 8 回電池討論会講演要旨集 2A02.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- 論文投稿予定