

R1343

リチウムイオン電池用新規高容量正極材料における軟 X 線吸収分光法を用いた反応機構の解析

Analysis of reaction mechanisms for new high-capacity electrode materials for rechargeable Li batteries by soft X-ray absorption spectroscopy

藪内 直明^a, 駒場 慎一^{a,b}Naoaki Yabuuchi^a and Shinichi Komaba^{a,b}東京理科大学^a 総合研究機構^b 理学部応用化学科^aResearch Institute for Science and Technology, ^bDepartment of Applied Chemistry,
Tokyo University of Science

$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiMnO}_2$ 系酸化物は高容量が得られるリチウムイオン電池用の新規電極材料である。当材料は従来材料と比較して高容量を示すことが知られていたが、一般的な電荷補償機構である遷移金属イオンの酸化還元反応が進行すると想定した場合には高容量の発現を説明することができなかった。そこで、軟 X 線吸収分光法を用いた測定を行ったところ、充放電時に酸化物イオンが酸化還元反応に寄与することが確認され、高容量発現に繋がっていることが明らかとなった。

$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiMnO}_2$ based oxides are known as new high-capacity positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. To study the origin of anomalously high-capacity as electrode materials, soft X-ray absorption spectroscopy is employed. Change in Oxygen K-edge spectra suggests that the contribution of oxide ions for the charge compensation, which is clearly different from the conventional electrode materials based on redox of transition metals.

Keywords: Lithium battery, O K-XANES, Mn K-XANES, oxide

背景と研究目的: 化石燃料エネルギー依存からの脱却を目指し、動力源として内燃機関のかわりにモーターと電池を搭載した電気自動車の普及が進みつつある。しかし、現状では走行距離が短いなどの理由により、市場への浸透は従来の想定と比較して十分とはいえず、電気自動車の電源として用いられているリチウムイオン電池の高エネルギー密度化が求められている。

Li_2MnO_3 系材料は高容量の次世代正極材料として期待されており、活発な研究開発が行われている。その特異的な高容量発現には酸化物イオンの固相酸化還元反応が寄与することが提案されている。[1] このような酸化物イオンの固相酸化還元反応を安定に行うことが可能な新規高容量材料探索を進めた結果、 Li_3NbO_4 系材料がその候補となる可能性をこれまでに見出している。[2] 本研究では Li_3NbO_4 系材料の中でも特に高容量が得られる $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiMnO}_2$ 系材料の反応機構の解明を目的として詳細な検討を行った。

実験: 炭酸リチウム、酸化ニオブ(V)、酸化マンガン(III)を混合・ペレット化した後不活性雰囲気下で焼成することでカチオン不規則配列岩塩型構造を有する $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を合成した。電気化学測定は合剤電極を用い、対極には金属リチウム箔、電解液には $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC} : \text{DMC} = 1 : 1$ (体積比) を用いてコインセルを作製しリチウムの脱離量の異なる試料を調製した。電極試料はグローブボックス内でコインセルを解体して取り出し、試料の輸送はトランスファーベッセルを用いて行い、試料は大気暴露を行なうことなく BL-10 (ニオブ L 吸収端) と BL-2 (酸素 K 吸収端、マンガン L 吸収端) において軟 X 線吸収分光測定を行った。

結果、および、考察: Fig. 1、2 に、蛍光 X 線収量法により得られたマンガンの L 吸収端と酸素の K 吸収端の XANES スペクトルの変化を示す。マンガンの L 吸収端は充電初期に 3 価から 4 価に酸化されたと考えられる変化が観測されたが、リチウム脱離量を増やした

場合でもそれ以上の明確な変化は観測されなかった。また放電時にはマンガンが3価まで戻ることが確認された。同様の傾向はマンガンの K 吸収端の測定でも確認された。一方、酸素の K 吸収端ではリチウムの脱離量が増えるにつれ、低エネルギー側 (530 eV 付近) の領域において吸収面積が連続的に増加することが確認された。また、放電時には元にもどることが確認された。マンガンの吸収端の変化とは異なる傾向であり、これはリチウム脱離の電荷補償は酸化物イオンが固相酸化還元することにより進行することを示唆する結果である。また、このような酸化物イオンの酸化は Li_2MnO_3 系材料で観測された結果[3]よりも顕著であることがわかった。これらの結果より $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiMnO}_2$ 系酸化物では酸化物イオンの酸化還元反応が安定して進行することにより高容量が発現するものと考えられる。

文 献

- [1] M. Sathiya et al., *Nature Materials*, **12**, 827 (2013).
 [2] N.Yabuuchi et al., 224th ECS Meeting Abstract, #874 (2013).
 [3] M. Oishi et al., *J. Power Sources*, **222**, 45 (2013).

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 藪内 直明、竹内 三恵、椎葉 寛将、中山 将伸、小川 雅裕、山中 恵介、太田 俊明、駒場 慎一、2014 年電気化学会第 81 回大会 (口頭発表)
 [2] Naoaki Yabuuchi et al., under preparation (original paper).

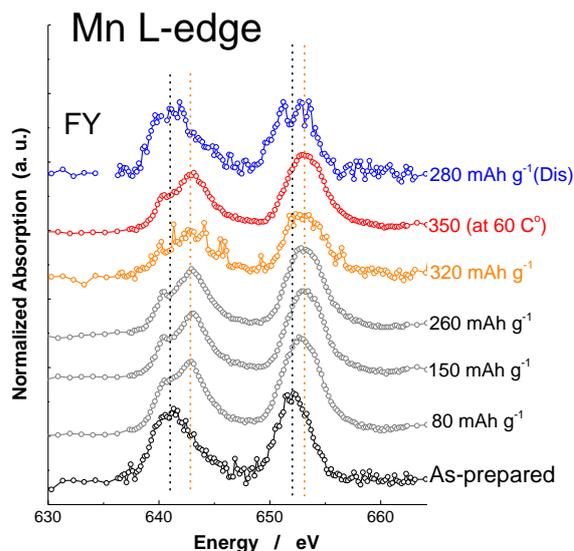


Fig. 1. Soft X-ray absorption spectra of $\text{Li}_x\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ collected with a fluorescence yield (FY) mode at Mn L-edge.

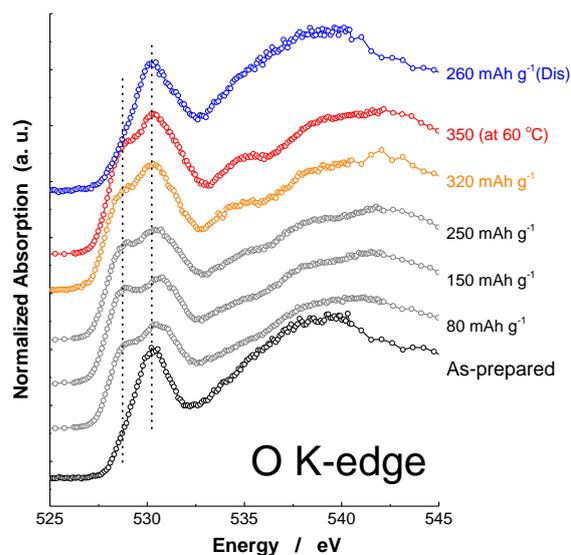


Fig. 2. Soft X-ray absorption spectra of $\text{Li}_x\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ collected with a fluorescence yield (FY) mode at O K-edge.