

R1440

## 軟 X 線吸収分光法による新規高容量リチウム電池用正極材料の 反応機構に関する研究

### Reaction Mechanisms of New High-Capacity Positive Electrodes Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

藪内 直明<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Naoaki Yabuuchi<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京電機大学工学部環境化学科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Department of Green and Sustainable Chemistry, Tokyo Denki University,  
<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

新しい高容量電極材料である Li-Mo-Fe-O 系材料について、高容量発現機構について軟 X 線吸収分光法を用いた調査を行った。充電時には Mo と Fe の L 吸収端では明確な変化は確認されなかったが、O の K 吸収端で酸化物イオンが酸化され過酸化物イオンに由来するような成分が増加することが確認された。一方、4.8 V まで充電を行った試料を 1.5 V まで放電したところ、Fe と Mo の還元が確認され酸素の脱離を伴うような不可逆的構造変化の進行を示唆する結果も得られた。

Li-Mo-Fe-O system has been studied as a new lithium-excess positive electrode material for rechargeable Li batteries. Clear changes in O K-edge spectra are found with increase in the cut-off voltage whereas no changes are observed in the Fe and Mo K-edges on charge. After charge to 4.8 V, reduction reactions of Fe and Mo are found, suggesting that irreversible structural changes, such as oxygen loss, occur on charge as a result of oxidation reaction of oxide ions.

**Keywords:** lithium battery, O K-XANES, Fe L-XANES

**背景と研究目的:** 電気自動車が市販化されるなどリチウムイオン電池の用途は多様化しており、その市場も拡大を続けている。リチウムイオン電池の正極材料における充放電時の電荷補償において遷移金属イオンだけではなくアニオンである酸化物イオンの寄与が近年議論されている。[1,2] これまでに Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-LiMnO<sub>2</sub> 系正極材料において酸素の K 吸収端における X 線吸収スペクトルの測定の結果、酸化物イオンによる電荷補償が進行することを示す結果が得られている。[3]

本研究課題ではさらに固体中のリチウム含有量が多い新規リチウム過剰正極材料である Li-Mo-Fe-O 系酸化物について、高容量発現機構の解明を目的として軟 X 線吸収分光法を用いた測定を行った。

**実験:** Li-Mo-Fe-O系酸化物は、原料として水酸化リチウム、モリブデン酸リチウム、酸化鉄を乳鉢で混合し、その後、ペレットに成型し、空气中で焼成することで得られた。

立命館大学SRセンター BL-10, 11にて、材料の主な構成成分であるFe、MoのL吸収端 XANES測定をおこなった。また、OのK吸収端の測定も行った。電極試料はリチウム電池を組み立て充電深度の異なる試料を調整し、グローブボックス内で洗浄/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、および、考察:** Figure 1 に Li-Mo-Fe-O 系正極材料において、充電前及び 4.1 V、4.8 V まで充電した試料の O K 吸収端の X 線吸収スペクトル (部分蛍光収量) を示す。充電電圧の向上とともに、スペクトルの形状が系統的に変化することが確認でき、これは粒子バルクにおいても酸化物イオンの電子状態変化が進行していることを示す結果である。また、531 – 532 eV 付近で確認されたピークは Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> といった過酸化物イオンから構成された物質において観測されることが知られており、酸素の電子状態は充電深度の増加とともに、酸化物イオンから過酸化物イオンに近くなって

いくことを示唆する結果である。[1,4]

Figure 2 には上限電圧を 4.1 V (Li 金属の電位基準) として充放電を行った試料の Fe L 吸収端スペクトルの変化を示す。4.1 V まで充電を行った場合でも特に変化はみられず、Fe は電荷補償には寄与しないことを示す結果である。さらに、充電電圧を 4.8 V として充放電を行った試料の Fe L 吸収端スペクトルを Fig. 3 に示す。上限電圧を 4.8 V とした場合には 4.1 V の場合と比較して Fe L 吸収端からは放電時に鉄が 3 価から一部 2 価へと還元されることを示す結果が得られた。これは 4.8 V 充電の場合は 4.1 V と比較して極特性が大きく劣化すること、また結晶構造変化も不可逆であるという結果ともよく一致する。また、Mo も同様に一部還元が進行するという結果が得られている。

これらの観測結果は充電時に固体中の酸化物イオンが酸化され、一部は過酸化物イオンとして安定に存在しているが、一部は酸素分子としての脱離といった不可逆的な構造変化が進行することを示唆する結果である。

今回の測定結果に加え、今後、Li-Nb-Fe-O 系などでも同様の測定と解析を進めていきたい。得られた知見を統合することで酸化物イオンを利用した固相酸化還元反応を積極的に利用するような材料設計指針の構築とリチウムイオン電池のさらなる高エネルギー密度化につながることを期待できる。

## 文 献

- [1] M. Oishi, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, Y. Orikasa, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *Journal of Power Sources*, 276, (2015) 89
- [2] M. Sathiyam, *Nat Mater.*, 12 (2013) 827.
- [3] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, and S. Komaba, submitted, under review.
- [4] R. M. Qiao, Y. D. Chuang, S. S. Yan and W. L. Yang, *Plos One*, (2012) 7.

## 論文・学会等発表 (予定)

- [1] N. Yabuuchi et al., *J. Materials Chemistry A* (論文).
- [2] N. Yabuuchi et al, *Battery Symposium in Japan* (学会).

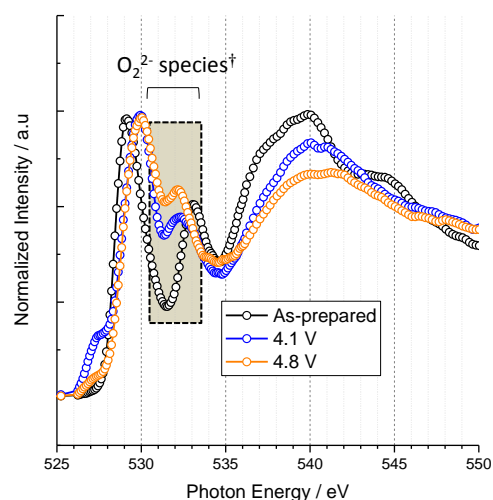


Fig. 1. O K-edge XANES spectra of the Li-Mo-Fe-O system with different cut-off potential.

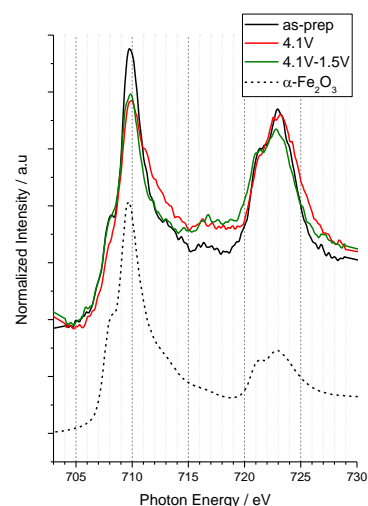


Fig. 2. Fe L-edge XANES spectra of the Li-Mo-Fe-O system; charged to 4.1 V.

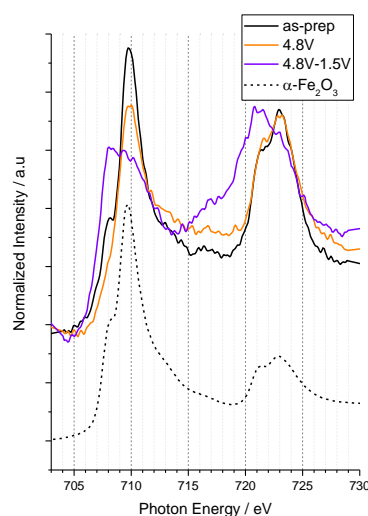


Fig.3. Fe L-edge XANES spectra of the Li-Mo-Fe-O system; charge to 4.8 V.