

R1506

軟 X 線吸収分光法による Li_3NbO_4 系リチウム電池用正極材料の 反応機構に関する研究

A study on reaction mechanisms of Li_3NbO_4 -based electrode materials by X-ray absorption spectroscopy

藪内 直明^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Naoaki Yabuuchi^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a東京電機大学工学部環境化学科, ^b立命館大学 SR センター
^aDepartment of Green and Sustainable Chemistry, Tokyo Denki University,
^bSR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン蓄電池用の正極材料として Li_3NbO_4 系材料の充放電反応について、軟 X 線吸収分光法を用いた詳細な調査を行った。本研究では特に Li-Fe-Nb 系試料と Li-V-Nb 系試料の測定を行い、その違いについて検討を行った。Li-Fe-Nb 系試料においては鉄の充放電反応への寄与は確認されず、酸化物イオンの寄与が大きいことが確認され、Li-V-Nb 系試料の充放電時の電荷補償はバナジウムの 2 電子酸化還元反応によって進行し、酸素は寄与しないことが明らかとなった。

Reaction mechanisms of Li_3NbO_4 -based electrode materials are studied by soft X-ray absorption spectroscopy. Changes in electronic structures for Li-Fe-Nb and Li-V-Nb samples in Li cells are systematically examined. XAS study reveals that iron is not responsible for the charge compensation, but oxide ions are oxidized for Li-Fe-Nb sample. Moreover, oxide ions are not responsible for charge compensation for the Li-V-Nb sample, and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$ redox reaction proceeds on charge/discharge.

Keywords: Lithium Batteries, Fe L-edge XANES, V L-edge XANES, O K-edge 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は携帯型電子機器の電源としての用途から多様化を続けており、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いて、充放電時の電荷補償は、従来は遷移金属イオンの固相酸化還元反応が用いられていたが、近年は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議論されるようになってきている。これまでに Li_3NbO_4 - LiMnO_2 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、遷移金属イオンだけではなく、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おり、このことにより高容量・高エネルギー密度の電極材料となることが明らかとなっている。[1] 本研究課題ではさらに Li-Me-Nb-O 系酸化物について、測定が先行している Mn 系試料だけではなく、Fe と V 置換試料についても測定を行い、高容量発現機構の解明と新規材料設計への指針を得ることを目的とする。

実験: Li-Nb-Me-O 系酸化物 ($\text{Me} = \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) は、原料として炭酸リチウム、五酸化ニオブ、酸化鉄 (III)、酸化バナジウム (III) をボールミル装置を用いて湿式混合し、乾燥後、ペレットに成型し、Fe 試料は空气中で、V 試料はアルゴン中で焼成することで合成した。

立命館大学 SR センター BL 11 にて、材料の主な構成成分である Fe, V の L 吸収端の測定をおこなった。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-Nb-Fe-O 系正極材料において、充電深度を変えて調整した試料の O K 吸収端における X 線吸収スペクトル (部分蛍光収量) を示す。Li-Nb-Mn-O 系試料で見られたような、[1] 530 eV 付近での吸収スペクトルの強度の増加は観測されず、

一方で、充電初期に 527 eV 付近に新たなピークが出現することが確認された。これは文献によれば過酸化イオンではなく、超酸化イオンであり、[2] 過酸化イオンの不均化反応により生じたことを示唆する結果である。また、 $L_{II, III}$ 吸収端の測定結果からは Fe の酸化還元反応への寄与は確認されなかった。Li-Nb-Mn-O 系試料ではこのような結果は観測されなかったこと、また、超酸化イオンの生成については Li-Mo-Fe-O 系でも観測されていることから、Fe に固有な現象であると結論付けることができる。

Figure 2 には Li-Nb-V-O 系正極材料において、充電深度を変えて調整した試料の O K 吸収端の X 線吸収スペクトル (部分蛍光収量) を示す。また、 $L_{II, III}$ 吸収端の測定結果より V の二電子酸化還元反応が可逆的に進行することが確認された。Fig. 2 に示すように O K 吸収端でも変化が確認されたが、Fe や Mn 試料で観測された 530 eV, 527 eV の領域においては変化が少なく、これは V の酸化と 6 配位サイトから 4 配位サイトへの移動による結果であると考えられる。

これらの観測結果は充電時に固体中の酸化イオンが酸化され、一部は超酸化イオンへと変化、最終的には酸素分子としての脱離といった不可逆的な構造変化を生じ、このことが電極特性に大きく影響すると考えられる。Nb 系試料においても Fe などの元素と組み合わせると酸素の脱離は生じることが確認され、これは Nb 以外の元素でも酸化イオンの固相酸化還元反応を積極的に利用するような新規材料が実現可能であることを示唆する結果でもあるといえる。

文献

- [1] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, and S. Komaba, *PNAS*, **112**, 7650 (2015).
 [2] M. W. Ruckman *et al*, *PRL*, **67**, 2533 (1991).

論文・学会等発表 (予定)

- [1] Naoaki Yabuuchi, Masanobu Nakayama, Mitsue Takeuchi, Shinichi Komaba, Yu Hashimoto, Takahiro Mukai, Hiromasa Shiiba, Kei Sato, Yuki Kobayashi, Aiko Nakao, Keisuke Yamanaka, and Toshiaki Ohta (submitted, under review)

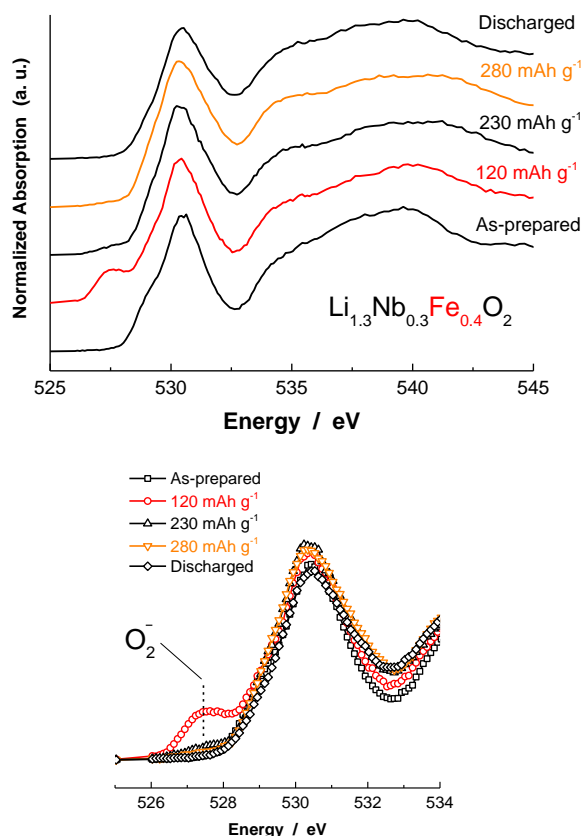


Fig. 1. O K-edge XANES spectra of the Li-Mo-Fe-O system with different charge capacities. Pre-edge regions are highlighted in the bottom.

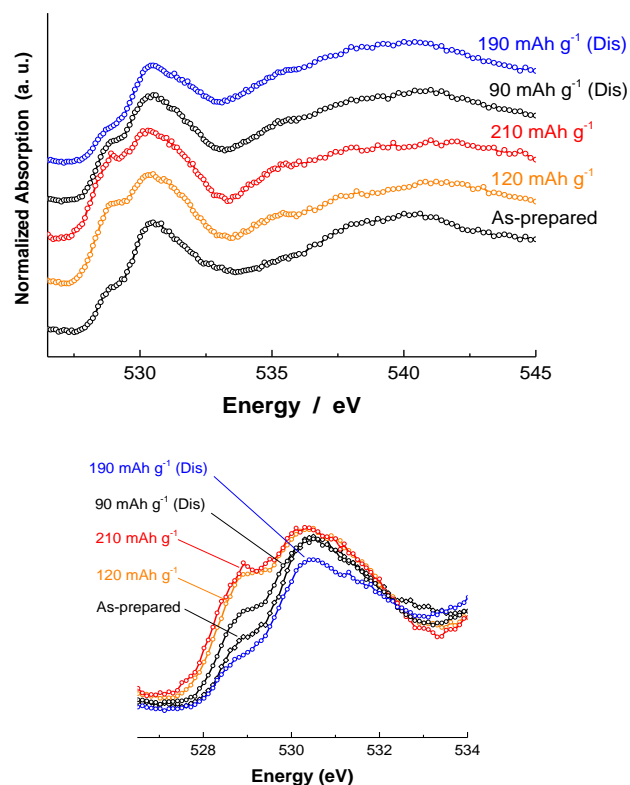


Fig. 2. O K-edge XANES spectra of the Li-Mo-Fe-O system with different charge capacities. Pre-edge regions are highlighted in the bottom.