

軟 X 線吸収分光法による新規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 new high-capacity 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新規正極材料として Li-Ti-Mn-O 系材料の充放電反応機構について詳細な調査を軟 X 線吸収分光法により行った。Li-Ti-Mn 系正極材料においても Li-Nb-Mn 系と同様に Mn³⁺/Mn⁴⁺の酸化還元反応と、酸化物イオンの酸化による電荷補償が進行することが確認された。また、充電時には超酸化物イオンの生成は確認されず、過酸化物イオン様物質の生成と消失が O K 吸収端の測定により確認された。

Reaction mechanisms of Li-Ti-Mn-O sample are examined by soft X-ray absorption spectroscopy. XAS study reveals that Ti is not responsible for the charge compensation, but oxide ions are oxidized for Li-Ti-Mn system coupled with contribution of Mn ions. Moreover, these processes are highly reversible and formation of superoxide is not evidenced. Large reversible capacity as positive electrode materials is realized by solid-state redox reaction of oxide ions without Nb ions.

Keywords: Lithium Batteries, Mn L-edge XANES, Ti L-edge XANES, O K-edge XANES

背景と研究目的: リチウムイオン蓄電池は携帯型電子機器の電源として用いられており、現在でもエネルギー密度向上への期待が高まっている。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 Li₃NbO₄-LiMeO₂ 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、[1] また、これまでの SR センターにおける軟 X 線吸収分光法を用いた測定の結果より、Nb-Fe では超酸化物イオンの生成、Nb-Mn 系ではそれが抑制されることが明らかになっている。その知見を元に、Li-Ti-Mn 系材料の探索を進め、その結果、Nb フリーの条件で Li-Nb-Mn 系に匹敵する高い容量が得られることをこれまでに確認して

いる。本申請課題では Li-Ti-Mn 系新規電極材料の充放電反応機構について明らかにすることを目的としている。

実験: Li-Ti-Mn-O系酸化物は、原料として炭酸リチウム、アナターゼ型二酸化チタン、酸化マンガン(III) をボールミル装置を用いて湿式混合し、乾燥を行ったのちにペレット状に成型し、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において、材料の主な構成成分であるMn, TiのL吸収端のX線吸収スペクトル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、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。電池を解体後、グローブボックス内で電極を取り出し、ジメチルカーボネートを用いて洗浄、さらに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、および、考察： Figure 1 に Mn の L 吸収端における X 線吸収スペクトルの測定結果を示す。充電前の試料のスペクトルより Mn の酸化数は 3 価の状態であることが確認された。充電初期において Mn は 4 価まで酸化されることが確認された。しかし、充電深度がそれ以上あがっても Mn は 4 価以上に酸化されることは確認されなかった。これは、Li-Nb-Mn 系の試料の測定結果と一致している。[1]

Ti の L 吸収端において X 線吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す。充電前の試料のスペクトルより Ti の酸化状態は 4 価であることが確認され、また、充電によってそのスペクトルに変化を生じないことが確認された。Ti は充放電時において電荷補償には寄与しないことが確認された。

Figure 3 には酸素の K 吸収端において X 線吸収スペクトルを測定した結果を示す。充電初期に Mn の酸化に伴うと考えられる pre-edge におけるプロファイルの変化が確認された。さらに、充電深度を上げて行くと Mn において吸収スペクトルに変化が観測されなかった充電深度において、酸素の K 吸収端の pre-edge に変化が観測された。これは酸化物イオンが酸化された結果であり、さらに、超酸化物イオンの生成も抑制されていることが確認された。

チタンとマンガンといった、地殻中の資源が豊富な元素の組み合わせでも、酸化物イオンの固相酸化還元反応を利用した高容量材料が実現可能であることがわかり、実用性という観点からも、これは大きな進歩であるといえる。

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).

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)

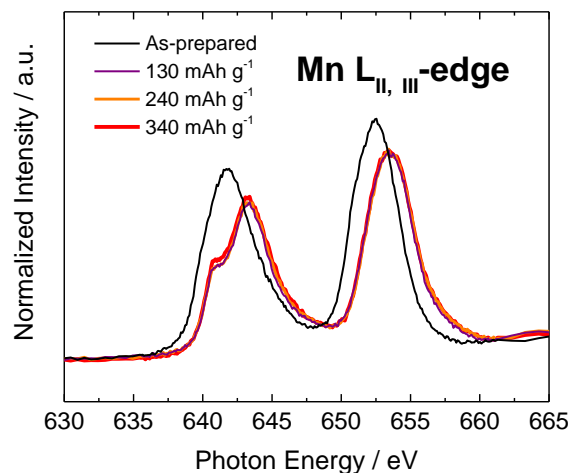


Fig. 1. Mn L-edge XAS spectra of Li-Ti-Mn based oxide on charge in Li cells.

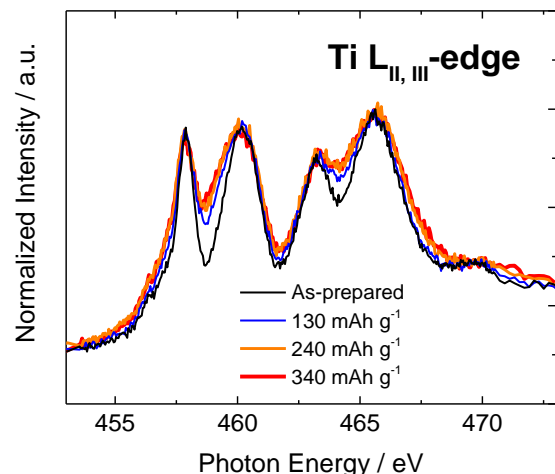


Fig. 2. Ti L-edge XAS spectra of Li-Ti-Mn based oxide on charge in Li cells.

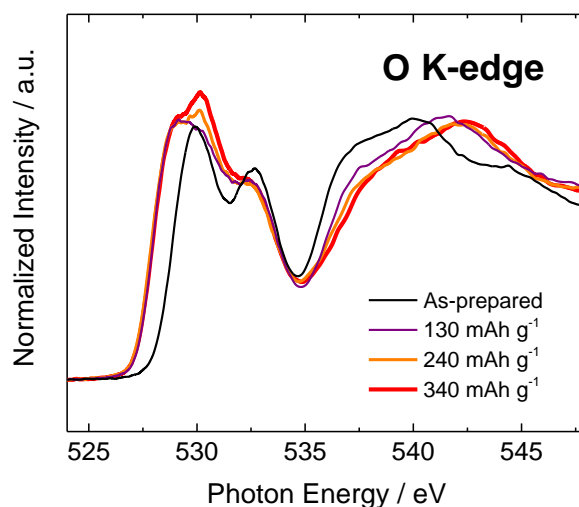


Fig. 3. O K-edge XAS spectra of Li-Ti-Mn based oxide on charge in Li cells