

鉄およびニッケル置換 Li_2MnO_3 の充放電機構の解明Analysis of charge compensation mechanism for Fe and Ni substituted Li_2MnO_3 positive electrode material

田淵 光春^a, 片岡 理樹^a, 栗山 信宏^a, 山中 恵介^b, 片山 真祥^b, 太田 俊明^b
Mitsuharu Tabuchi^a, Riki Kataoka^a, Nobuhiro Kuriyama^a, Keisuke Yamanaka^b, Misaki Katayama^b,
Toshiaki Ohta^b

^a産業技術総合研究所, ^b立命館大学 SR センター

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: m-tabuchi@aist.go.jp

Fe および Ni 置換 Li_2MnO_3 は高容量 (250mAh/g) と低コストを両立する新規 Li 過剰系正極材料として期待されている[1-3]。その高容量発現には遷移金属イオンと酸化物イオンが両方関与するモデルを適用しないと説明できない。そのため Mn, Ni, O の K 吸収端の XANES 測定を実施し、充電後に過酸化物イオンと超酸化物イオンが生成するが放電後も残留していること、Mn においては充電後分布が大きく変化し、充放電後一部が還元され元に戻らないこと、Ni は Mn に比べて充放電時の可逆性が高いことが確認できた。

Fe and Ni substituted Li_2MnO_3 is known as novel high-capacity 3.5V class positive electrode material. To understand charge and discharge compensation mechanism, the electrodes after different state of charge (SOC) and depth of discharge (DOD) have been prepared for Mn, Ni and O K-edge XANES measurements. After 100% SOC, part of Mn^{4+} and Ni^{2+} ions reduced and oxidized, respectively. Simultaneously, part of oxide ions changed to peroxide and superoxide ions. At 100% DOD, Mn and Ni reduction was occurred and amount of peroxide and superoxide ions was reduced but remained. Concerning the reversibility in shape of XANES data, Ni ion had better reversibility than Mn one.

Keywords: O K-XANES, Mn K-XANES, Ni K-XANES, Lithium-ion battery, positive electrode material

背景と研究目的

ノート PC やスマートフォンに用いられているリチウムイオン二次電池は、電気自動車やプラグインハイブリッド車、発電所併設などの定置用へと応用展開が図られている。これらの用途において、電池の容量と作動電圧を決定づける正極材料開発はきわめて重要である。田淵らは 15 年前から鉄置換 Li_2MnO_3 系正極材料を見だし[4,5]、2011 年には作動電圧向上のために鉄及びニッケル置換 Li_2MnO_3 (以下 LFNM 系、 $x\text{LiFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $x=0.2-0.4$) を見だし[1]、電気化学的活性化手法(段階充電法)を適用することにより、その充放電特性が大幅に改善すること [3]、Mn 源を KMnO_4 に変更することにより高容量化がはかれること[2]を見だしている。一方この材料の高容量発現機構に関しては、遷移金属イオンと酸化物イオン両方が関与することが予想されるが、十分な理解がなされていない。

本研究においては、最も高容量が期待できるマンガンリッチな組成 ($x=0.2$, LFNM118) を選択し、主に初期高容量発現機構に関し検討したので報告する。

実験

試料合成法は既報[3]の通りである。これを as-prepared 試料(図中 asp.)として、その活物質 20mg、アセチレンブラック 5mg に微量の PTFE 粉末を加えて正極合剤(以下正極)を作製し、Al メッシュに埋め込み後、真空乾燥し GB 内に導入した。GB 内にて電解液 $1\text{MLiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(3:7)$ と Li 金属負極を用いてリチウム二次電池を作製した。電池は充電開始で、電流密度 40mAh/g、30°C で充放電試

験した。4 サイクルまでは段階充電法を用い、充電容量を 80mAh/g から 40mAh/g ずつあげて 200mAh/g まで容量規制充電後、2.0V までの放電を繰り返した。5 サイクル目は 4.8V 充電後 2.0V 放電した。この 4.8V 充電試料を図中 5c (100%SOC)、2.0V 放電試料を 5d とした。超低湿度環境下で電池解体後、炭酸ジエチル(DEC)で正極を洗浄後、大気被暴露で測定チャンバーに持ち込み酸素 K 端 XANES 測定を行った。Mn および Ni の K 吸収端 XANES 測定は、上記洗浄正極を大気中で BN 分散後錠剤成形後実施した。

結果、および、考察

As-prepared 試料を正極としたリチウム半電池の充放電活性化時の特性を図 1 に示す。充電容量増加に伴い、2 サイクル目以降 Li_2O 脱離領域に入り、放電時には 3.5V 以下にプラトー（過酸化物イオンおよび Mn イオンレドックスと帰属されている）が現れ、その寄与が増加する。最終的には充放電容量が 240mAh/g に達する高容量正極となっていることがわかる。5d のプロファイルから 3.5V 以上の放電時の遷移金属イオン(Fe+Ni)の還元の前寄与は 50mAh/g 程度であり、全放電容量の 1/4 から 1/5 程度にとどまる。すなわちこの LFNM118 材料は主として酸化物イオンが Mn イオンとともにレドックスする正極材料系に属する。

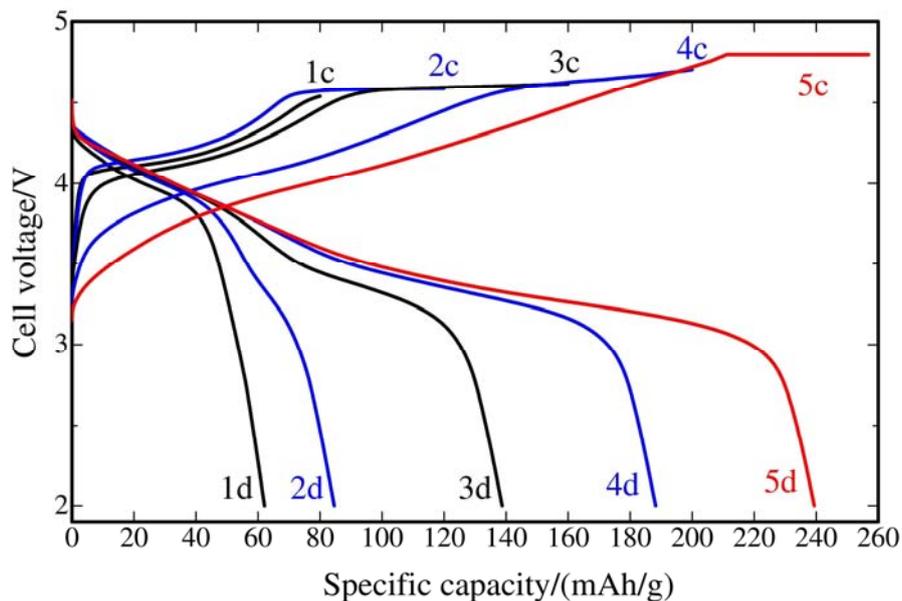


Fig. 1 Initial to 5th charge and discharge curves for Li/LFNM118 sample cell.

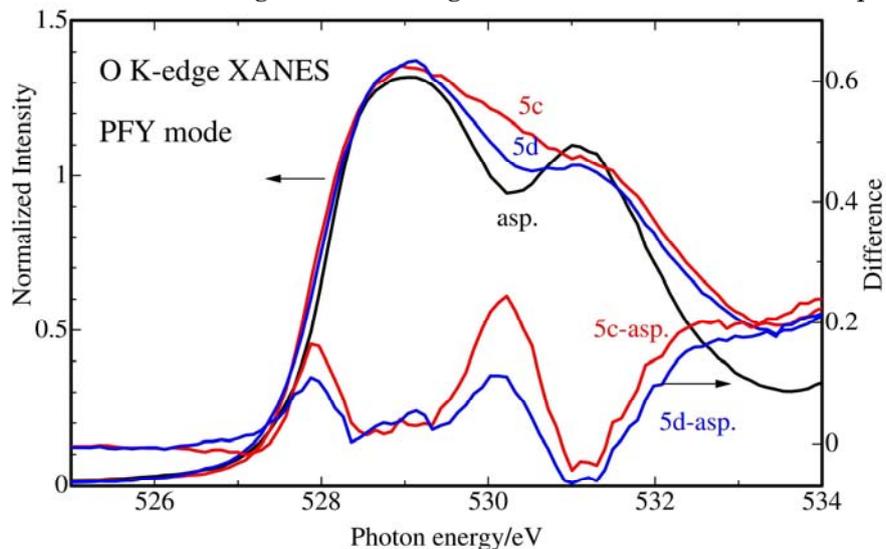


Fig. 2 O K-edge XANES spectra for as-prepared LFNM118 and its electrodes. The difference spectra were shown in this figure.

図 2 は、asp.、5c、5d 試料の O K-edge XANES スペクトルである。充電後スペクトル形状は大

大きく変化し、放電後も元に戻らない傾向がある。充電後あるいは放電後のスペクトルと as-prepared の差スペクトルを取ると、528eV 付近と 530eV 付近に二種の成分が充電により生成していることがわかる。Oishi らにより前者は超酸化物イオン、後者は過酸化物イオンと帰属されている[6]。注目すべきは放電後の差スペクトルであり、かなりの超酸化物イオン、過酸化物イオンが放電後も残留していることがわかる。このことは充電にて酸化物イオンから oxygen dimer を作ることより、放電後にそれら oxygen dimer を酸化物イオンに戻す方が遙かに困難であることを示している。このことが、不可逆容量発現の一因であることが確認でき、さらなる充放電特性改善を目指す必要がある。逆に言えばさらなる高容量化の可能性のある材料系と言うことになる。

Mn L-edge XANES スペクトルを図 3 に示す。特に充放電前後で大きな変化は検出されず。Mn イオンは初期の 4 価から大きく変化していないと解釈できる。

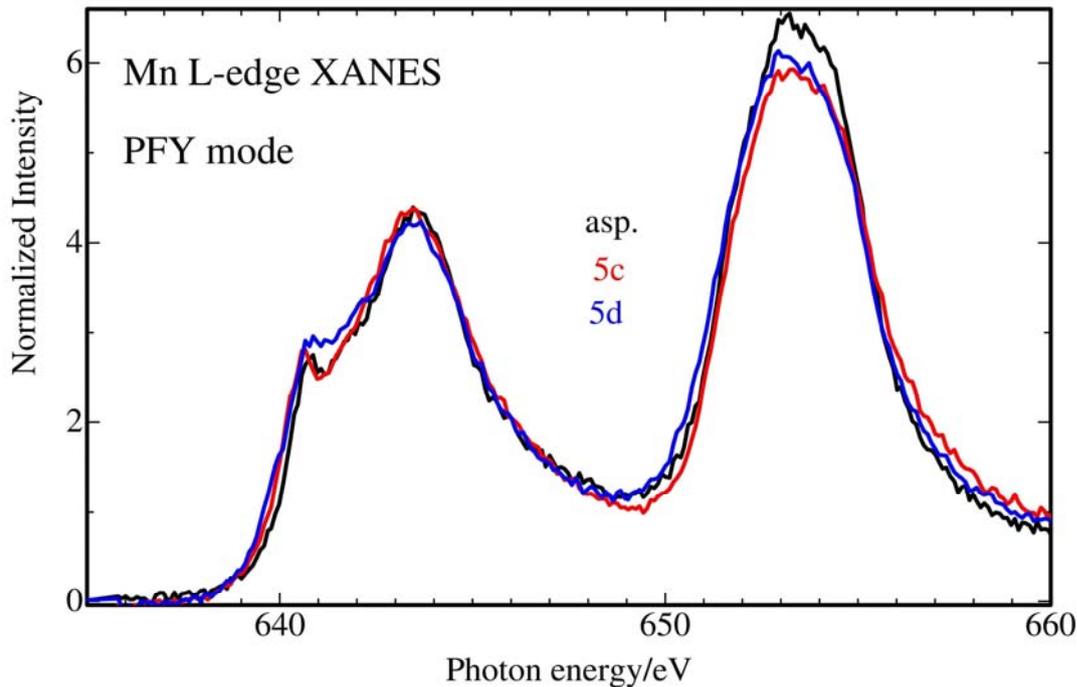


Fig. 2 Mn L-edge XANES spectra for as-prepared LFNM118 and its electrodes.

次に、Mn K-edge XANES スペクトルを図 3 に示す。O K-edge の場合と同様に、充電後大きくスペクトル形状が変化し、放電後元に戻らない傾向がある。充電後は 1s-3d 禁制遷移に相当するプリエッジ部分がせり出す傾向があり、既報[7]にある一部 Mn イオンが層状岩塩型構造中の 3b 位置から Li 層近傍の酸素四面体 6c 位置に移動していることを反映している可能性がある。充電後の XRD パターンから、スピネル相が検出されていることから[8]、エッジ部以降のスペクトル変化は層状→スピネル相転移に関連していると考えられる。放電するとスペクトルの形状は元に戻ろうとしている傾向があるが、完全に元には戻らない。プリエッジ部のせりだしはそのままであり、1s-4p 遷移部の位置は同じものの、エッジ部の立ち上がりは低エネルギー側にシフトしている。XRD 結果にて遷移金属分布の乱れた層状岩塩型構造のみに変化していることから、一部の Mn は層状岩塩型構造内の Li 層内 3a 位置に還元されつつ移動し、Mn 配列が充放電前に比べて大幅に乱れている可能性を見いだせた。一方で遷移金属層内の 4 価 Mn の還元の可能性もある。

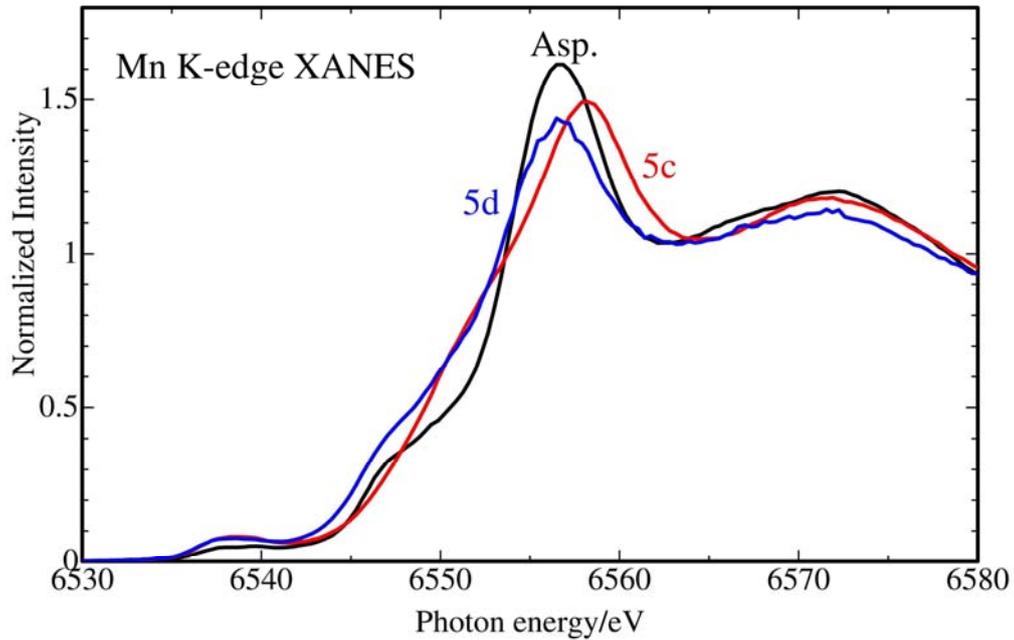


Fig. 3 Mn K-edge XANES spectra for as-prepared LFNM118 and its electrodes.

最後に Ni K-edge XANES スペクトルを図 4 に示す。遷移金属中最も濃度が低い (10%) ため、高 S/N データがとれていないが、傾向に関して Mn と比較しつつ議論する。充電後スペクトル形状が Mn ほどではないにせよ大きく変化し、プリエッジピークも強くなる傾向が見いだされた。放電後はプリエッジ部が元には戻らず、エッジ部立ち上がりも Mn ほどではないにせよ低エネルギー側にシフトしている。このことから本材料中で Ni イオンは Mn イオンに比べれば比較的可逆的に層状岩塩型格子内を移動しているが、完全可逆とはいえず、放電後一部の Ni が還元され、配列が乱れる傾向が示唆された。Ni K-edge で示唆されたこれらの微小な変化を議論するために、今後、高輝度放射光施設での測定も検討する。

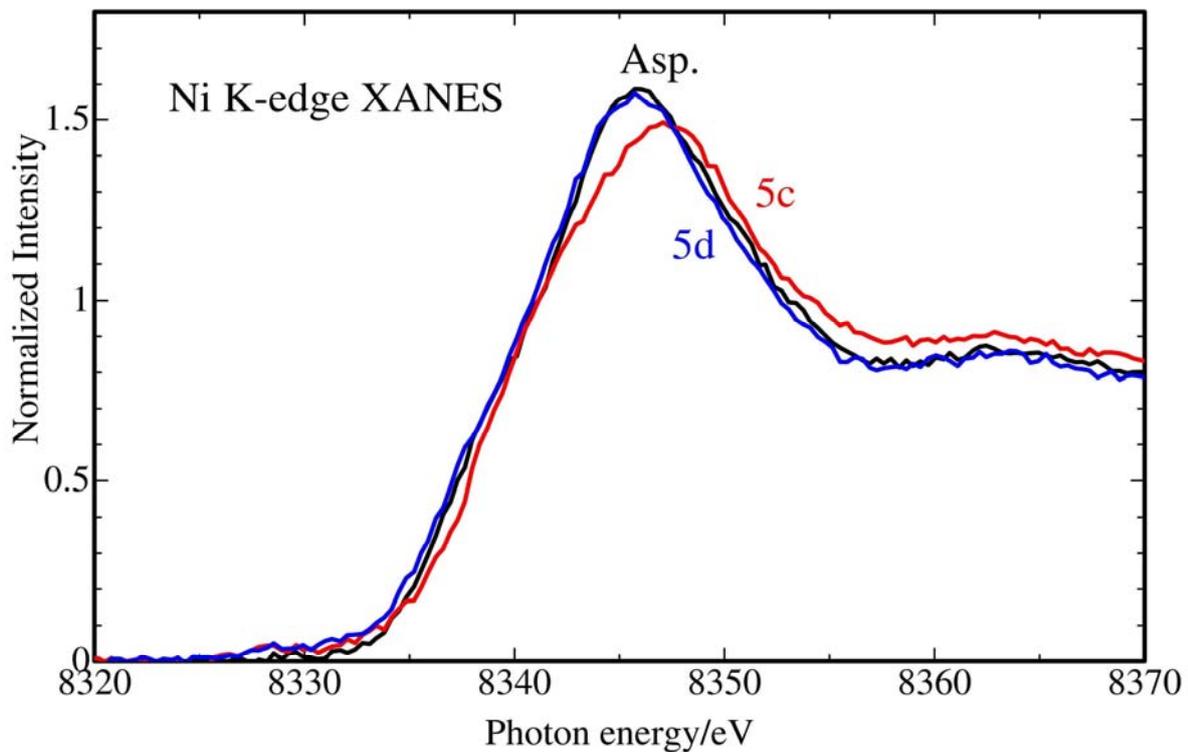


Fig. 4 Ni K-edge XANES spectra for as-prepared LFNM118 and its electrodes.

以上のことから、本材料系の充放電機構解明には、上記測定が必須であり、 ^{57}Fe メスバウワ分光法データとの整合、中性子回折測定も今後行って、イオン分布変化の全容解明を行い、それを踏ま

えて充放電特性改善手法案出につなげたい。

参考文献

- [1] M. Tabuchi, Y. Nabeshima, T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Tatsumi, J. Akimoto, H. Shibuya and J. Imaizumi, 196 (2011) 3611-3622.
- [2] M. Tabuchi, M. Kitta, H. Kageyama, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Power Sources, 279 (2015) 510-516.
- [3] M. Tabuchi, H. Kageyama, H. Shibuya, K. Doumae, R. Yuge and N. Tamura, J. Power Sources, 313 (2016) 120-127.
- [4] M. Tabuchi, A. Nakashima, H. Shigemura, K. Ado, H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, T. Nakamura, M. Kohzaki, A. Hirano and R. Kanno, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A509-A524.
- [5] M. Tabuchi, Y. Nabeshima, T. Takeuchi, K. Tatsumi, J. Imaizumi and Y. Kitta, J. Power Sources, 195 (2010) 834-844.
- [6] M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shinoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and T. Ohta, J. Mater. Chem. A, 4 (2016) 9293-9302.
- [7] D. Mohanty, J. Li, D. P. Abraham, A. Huq, E. A. Payzant, D. L. Wood III, C. Daniel, Chem. Mater., 26 6272-6280 (2014).
- [8]田淵光春他、第 57 回電池討論会講演要旨 2A05 (2016).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、第 58 回電池討論会にて成果公開予定である。論文化も行う。