

S19014

Li 過剰系材料 $\text{Li}_2(\text{Nb}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ の電子構造解析並びに 蓄電容量との関係解明

Electronic Structural and Electrochemical Study of Li-rich Mn-based Cathode Material $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$

山本 健太郎, Aierxiding Abulikemu, 松永 利之, 内本 喜晴^a
Kentaro Yamamoto, Aierxiding Abulikemu, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学大学院人間・環境学研究科
Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,

e-mail: yamamoto.kentaro.4e@kyoto-u.ac.jp

Li 過剰系正極材料は高エネルギー密度が見込めることから次世代のリチウムイオン二次電池正極として期待されている。しかしながら、充放電時の酸素脱離に伴う容量低下が実用化の問題となっており、酸素脱離抑制のための材料設計指針の確立が望まれている。本研究では典型的な Li 過剰系正極材料である Li_2MnO_3 に Nb をドーピングした材料の充放電サイクル後の酸素の電子構造を O K-edge の XAFS 測定により解析した。初回充電時に酸素の電子構造は大きく変化するものの、それ以降のサイクルでは安定な電子構造を保っていることが明らかとなった。

Li-excess cathode materials are expected to be next generation cathode materials for lithium-ion batteries because of their high theoretical energy density. However, the capacity loss due to oxygen loss during charging/discharging is a major problem for the practical application, and thus it is necessary to design the cathode material without the oxygen loss. In this study, the electronic structure change of oxygen in Nb doped Li_2MnO_3 after charge/discharge cycling was analyzed by X-ray absorption spectroscopy for O K-edge. Although the electronic structure of the oxygen changed significantly at the first charge, the electronic structure of the oxygen was found to be stable in the subsequent cycles.

Keywords: lithium ion battery, lithium-excess cathode, soft X-ray absorption spectroscopy

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (lithium-ion rechargeable battery: LIB) はノートパソコン、スマートフォンなど、小型で大量の電力を消費するような端末に広く使用されており、電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド車 (PHV) の普及が進んでいるため、車載専用品の市場も急速に拡大している。そのため更なるエネルギー密度の向上が求められていることは言うまでもない。現状、LIBで用いられている正極活物質は、 LiMeO_2 (Meは単体遷移金属或いはそれらの複合元素) 化合物であるが、そのエネルギー密度は、理論上、最大でも、300 mAh/gに届かない。しかしながら、Li過剰系材料の一つである Li_2MeO_3 は、その化合物中のLiが全て利用可能な場合、理論的には500 mAh/gに迫る容量が得られるため、次世代の正極材料として期待されている。しかし、この材料には、Liを引き抜きすぎると結晶が崩壊する、また構成元素の酸素が還元され、非常に活性な一価の酸素が生成し、電解液の分解を引き起こすといった問題がある。

代表的なLi過剰系材料の一つである Li_2MnO_3 は、全固体電池の正極材として用いられ、270 mAh/g程度の充放電容量を保ち、1に迫るクーロン効率を維持しつつ100回に及ぶ良好なサイクル特性を示すことが報告されている[1]。我々のグループでは、一連の Li_2MnO_3 、及び $\text{Li}_2(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ の構造研究により、結晶にサイトミキシングや積層欠陥を生じると、Liの長距離拡散パスが幾何学的に形成され、その量に伴い容量が増加することを解明している[2]、[3]。更に Li_2MnO_3 のMnをNbに置換した $\text{Li}_2(\text{Nb}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ においては、前者の単斜晶構造からより単純なNaCl型立方晶構造となり、初回充電で300 mAh/g以上の容量を示した後、10回のサイクルではあるが、その間、NaCl型の構造、そしてその活物質質量共に、ほぼ100%維持されることを見出した[4] (構造の成因/構造の乱れに関する

研究については[5]に詳しい)。NaCl型構造においては、 Li_2MnO_3 や他の $\text{Li}_2(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ 、 Li_2TiO_3 などに見られる—Li層—酸素層—Li含有遷移金属層—酸素層—の三層積層構造と異なり、—酸素層—Li含有遷移金属層—の交互積層構造、即ちLiが金属層に、より分散された構造となっており、金属層から平均的にLiが抜けることがその構造が維持される大きな要因の一つであると考えている。これらのことは、 Li_2MnO_3 の代わりに $\text{Li}_2(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ を用いれば、電解液を改良することによって、或いは固体電解質を用いることによって、構造を損なうことなく、過剰系が本来示すべき大きな容量を現出し得ることを期待させる。この申請課題においては、この $\text{Li}_2(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ の充放電反応時における電子構造変化を軟X線を用いたXAFS測定により捉え、電子構造の安定性について吟味しつつ、この化合物の電荷補償機構を明らかにすることを目的とする。本課題によって得られるLi過剰系材料 $\text{Li}_2(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ の電子構造の情報と電気化学特性と合わせて議論することで、新規正極材料の設計が可能となることを期待される。

実験

$\text{Li}_2(\text{Nb}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_3$: アセチレンブラック : polyvinylidene fluoride = 8 : 1 : 1 wt% で混合したものを正極、Li金属を負極、1 M LiPF₆/ ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate (3:7 vol%) を電解液として用い、二極式セルを作製した。10 mA/gの電流密度、2.0-4.8 Vのカットオフ電圧の条件下で定電流充放電サイクルを行った。充放電サイクル後、グローブボックス中にてセルを解体し、正極を取り出した。正極をトランスファーベッセルへ封入し、立命館大学SRセンターBL-11に搬送した。O K-edgeのエネルギー領域について部分蛍光収量法にて行った。

結果、および、考察：

Figure 1 に示すように $\text{Li}_2(\text{Nb}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_3$ 正極は初期充電において約 260 mAh/g の容量を示した。2 サイクル目には約 75 mAh/g まで容量が低下したものの、その後は 100 サイクルまで容量を維持していた。2 サイクル目における大幅な容量低下は酸素の脱離に由来すると考えられる。

Figure 2 に充放電サイクル前後における O K-edge XANES スペクトルを示す。充電前 (pristine) では 530 eV 付近にピークが観測された。このピークは遷移金属の d 軌道と酸素の 2p 軌道の混成軌道に由来するものと考えられる。1 サイクル目の充電後では 530 eV のピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる、これは Mn の酸化により d 軌道と酸素の 2p 軌道との混成が強くなったためと考えられる。

2 サイクル目と 20 サイクル目の充電後のスペクトルを 1 サイクル目の充電後のものと比較すると、ほとんど変化していないことがわかる。これは 2 サイクル目以降は酸素の電子構造が安定であることを示唆しており、このことが 2 サイクル目以降の良好なサイクル特性に繋がっていると考えられる。

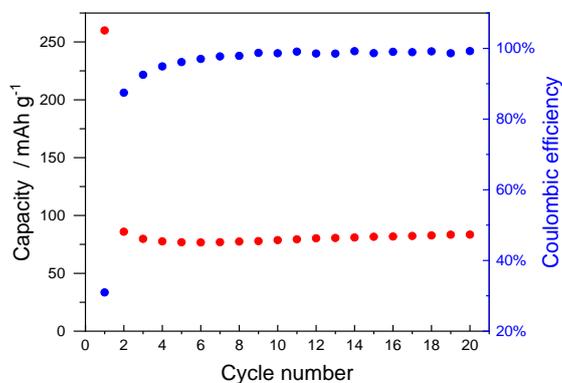


Fig. 1. Cyclic performance of $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ with a current density of 10 mA · g⁻¹ in a half cell.

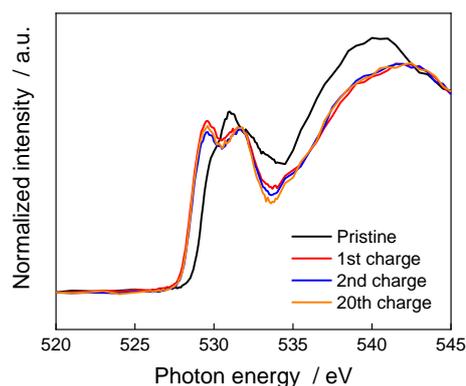


Fig. 2. XAS spectra of O K-edge in $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ before and after charge/discharge cycling.

参考文献

- [1] K. Hikima, K. Suzuki, S. Taminato, M. Hirayama, S. Yasuno, R. Kanno, *Chem. Lett.* **48** (2019) 192.
- [2] T. Matsunaga, H. Komatsu, K. Shimoda, T. Minato, M. Yonemura, T. Kamiyama, S. Kobayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Ikuhara, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Chem. Mater.* **28** (12) (2016) 4143.
- [3] T. Matsunaga, H. Komatsu, K. Shimoda, T. Minato, M. Yonemura, T. Kamiyama, S. Kobayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Ikuhara, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (11) (2016) 2063.
- [4] 松永利之, 下田景士, 岡崎健一, 石川喜久, 米村雅雄, 右京良雄, 松原英一郎, 石川喜久, 米村雅雄 第58回電池討論会講演要旨集 2A03.
- [5] T. Matsunaga, K. Shimoda, K. Okazaki, Y. Ishikawa, M. Yonemura, Y. Ukyo, T. Fukunaga, E. Matsubara, *Phys. Status Solidi B* (2019) 1900003.

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60回電池討論会にて発表した。