

S19017

新規リチウム電池正極材料 異種金属ドーブ Li_2TiO_3 の充放電中における 電子構造変化

Electronic structure change during charge and discharge of dissimilar metal doped Li_2TiO_3 as a new cathode material of lithium ion battery

園山 範之^a, 立木 菜月^a, 森 愛^a, 佐藤 隆喜^b, 大田 知輝^a
Noriyuki Sonoyama, Natsuki Tsuiki, Ai Mori, Ryuki Sato, Tomoki Ota

名古屋工業大学大学院工学研究科

^a Graduate School of Engineering Science, Nagoya Institute of Technology, ^b Nagoya Institute of Technology
e-mail: sonoyama@nitech.ac.jp

Li_2MnO_3 は高い放電容量とマンガンの低コストと豊富な資源量から次世代のリチウムイオン電池正極材料候補として注目されているが、高電圧領域で酸素が脱離するためサイクル安定性が低い。本研究では同一の構造を取る Li_2TiO_3 のチタンの一部を Al か Ni に置き換えた $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_2$ (LNATO) を合成し、その充放電前後の電子構造変化を酸素 K 端 XAFS にて調べた。

Li_2MnO_3 has attracted attention as a candidate for the next generation lithium ion battery cathode material due to its high discharge capacity, low cost of manganese, and abundant resources, but its cycle stability is low because oxygen is desorbed in the high voltage region. In this study, $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_2$ (LNATO) was synthesized by replacing part of titanium in Li_2TiO_3 having the same structure with Al and Ni, and the electronic structure change before and after charge and discharge was investigated by oxygen K-edge XAFS.

Keywords: Lithium ion battery, O K-XANES, Li_2TiO_3

背景と研究目的

現在、社会の低炭素化、脱原発等の課題から自然エネルギーの普及が進められているが、その蓄電の効率化に高容量を有する大型リチウム電池の実用化が求められている。しかし、現在のリチウム電池はコスト、容量、安全性の面で多く課題が残っており、更に優れた電極材料の開発が至急である。

層状岩塩型構造の LiCoO_2 (LCO) は、現在リチウムイオン電池の正極材料として広く用いられているが資源量が限られ、しかも毒性の強いコバルトを含有しているため、安価で資源量が豊富な金属で構成される次世代正極材料が望まれている。リチウム過剰層状岩塩型 Li_2MnO_3 (LMO) はこの様な状況を打開する正極材料として活発に研究されている材料である。この材料は高い放電電圧と高容量が期待されていたが、充電時に 4 価の Mn が 5 価に酸化される以前に酸素が酸化されて脱離し、その反動で Mn が 3 価付近まで還元される。その後の充放電では、Mn 3 価 ⇄ 4 価の間で酸化還元が進行し、反応電圧は低下する。また、初期充電で酸素が脱離するため、サイクル特性が著しく低下するという短所も報告されている。本研究グループは Li_2TiO_3 (LTO) に注目している。

LTO は LMO と同じ構造のリチウム過剰層状岩塩型構造を有している。LTO を構成する 4 価の Ti は 3d 軌道に電子を有していないため反応性が低く、LMO より強固なイオン間結合を有している。しかし、導伝帯に電子を持たないため絶縁体であり、電気化学的に不活性であると言われて来た。我々の研究グループでは二酸化チタンと Ni-Al 系層状複水酸化物 (LDH) を先駆体に用いて、真空中で焼成することによりチタンの一部を Al, Ni に置換する事により、構造中に酸素欠陥を導入したリチウム過剰層状岩塩型の $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_2$ (LNATO) を合成した。得られた試料は電気化学的活性を示し、可逆な充放電特性を示したものの容量は 100 mAh/g 程度と十分ではない。硬 X 線 XANES 測定から、Ti は 4 価からわずかに還元されており、導伝帯に導入された電子が電子導伝性を与えて電気化学特性が発現したと思われる。一方で充放電中、Ni はほとんど酸化還元されておらず、この Ni の低活性が LNATO の低容量の原因と考えられる。この Ni の低活性には、LMO と同様に酸素の酸化還

元が何らかの形で関連していると考えられる。

そこで本研究では、組成を変化させたLNATOと同様の構造を有するAlドープLMO(LAMO)について、XAFS測定により酸素の電子状態変化を測定する。得られた情報から、LNATOの充放電機構を明らかにし、その情報を基により優れた特性を有する正極材料を設計・開発する。

本材料系は第一遷移金属やアルミニウム等の軽金属を有効に組み合わせて用いるため、低コストで合成が可能であり、大量利用が必要な自然エネルギーの電力貯蔵設備の用途に適しているため、環境、エネルギー問題解決に大きく貢献すると期待できる。

実験

LNATO、LAMOは次の手順で合成した。前駆体を共沈法で合成し、水酸化リチウムと乳鉢で混合後、電気炉中で仮焼し、粉砕、再形成後本焼を行った。

活物質、AB、PTFEを33:66:1の重量比で混合した合剤をXAFS測定用の電極として用い、対極をLi箔、電解液をLiPF₆(EC/DEC=3:7(v/v))として、各電位まで充放電を行い、アルゴン置換グローブボックス中で分解し、洗浄後トランスファーベッセルへ移し、XANESスペクトルの測定を行った。測定は立命館大学SRセンター BL-11にて、OのK吸収端XANES測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量、部分電子収量及び蛍光法を用いて行った。

結果、および、考察：

Fig. 1 に LNATO の電気化学反応前、充電後及び放電後の酸素 K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。530 eV 付近のプレエッジピークの高さは充放電により変化した。このことは酸素の酸化還元が充放電に関与していることを示唆していると思われる。

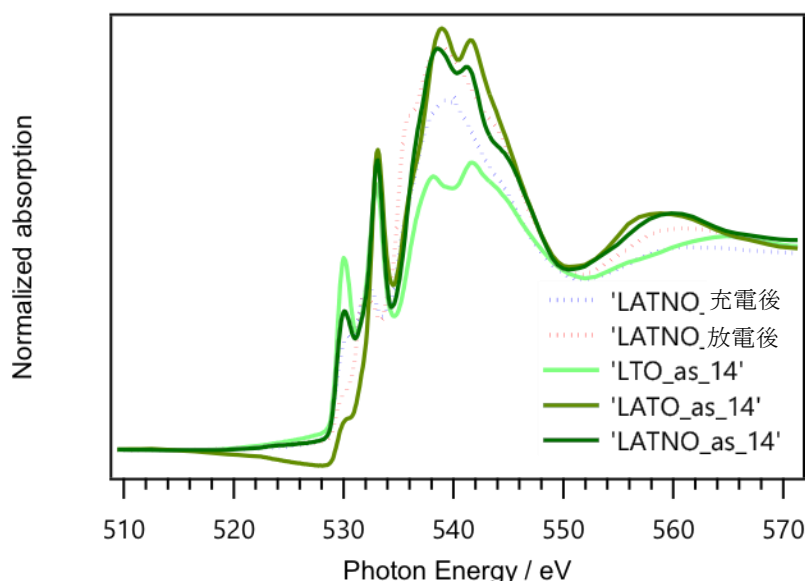


Fig. 1 XANES spectra of LNATO at O K edge.

参考文献

M. Oishi, et al. (2016), J. Mater. Chem. A, 4.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・今後、Li₂MnO₃の研究結果と合わせて論文発表を行う予定である。