

リン酸塩を原子スケールで複合化した  $\text{LiMnO}_2$  の充放電反応機構Charge/discharge reaction mechanisms of  $\text{LiMnO}_2$  atomically integrated with phosphorus ions

島田 奈々夏<sup>a</sup>, 藪内 直明<sup>a</sup>, 光原 圭<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Nanaka Shimada<sup>a</sup>, Naoaki Yabuuchi<sup>a</sup>, Kei Mistuhara<sup>b</sup>, and Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>横浜国立大学理工学府, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,  
<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yabuuchi-naoaki-pw@ynu.ac.jp

次世代のリチウム電池用正極材料として注目されているマンガン系リチウム過剰系正極材料では、比較的安定な酸素レドックス反応を利用することで高容量材料となることが知られている。 $\text{LiMnO}_2$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  系材料である  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  はリンが  $\text{LiMnO}_2$  の構造中に固溶することが確認されており、また、リン酸塩として存在することで、アニオンレドックスの不活性点を作り、酸素の二量体の形成の抑制とアニオンレドックスの可逆性向上に繋がっている可能性があると考えられている。そこで、充電時の P の K 吸収端スペクトルの変化について軟 X 線分光法によって調べた。その結果、リンが  $\text{LiMnO}_2$  に固溶すること、及び、充電時における P-O 結合性の変化が確認された。

Mn-based Li-excess oxides for advanced Li-ion batteries deliver large reversible capacities associated with relatively stable oxygen redox reaction. For  $\text{LiMnO}_2$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  based material,  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , the dissolution of phosphorus ions into  $\text{LiMnO}_2$  is possible by mechanical milling, and the phosphate in the structure results in the formation of inactive sites for anion redox. This fact may lead to the suppression of oxygen dimerization and improvement of anion redox reversibility. Soft X-ray absorption study at P K-edge also reveals that local phosphorus is dissolved into  $\text{LiMnO}_2$  and bonding-character change associated with the oxidation in a charging process.

**Keywords:** Li-ion Battery, Positive Electrode, P K-edge XAS Spectra, Anion Redox

### 背景と研究目的

近年、リチウムイオン電池の需要が世界中で急速に高まっている。それに伴い、正極材料の更なる高エネルギー密度化が求められており、高容量化が期待できるリチウム過剰系材料の研究が活発に行われている。リン酸塩による inductive 効果が期待できる  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に着目した  $\text{LiMnO}_2$  -  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  系材料である  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  はメカニカルミリングにより合成することが可能な低結晶性の岩塩型構造を有する準安定相試料である (Figure 1a)。当該試料は充放電時に  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  の1電子カチオンレドックスに加え、酸化物の電荷補償 (アニオンレドックス) により高容量を示すことがこれまでにわかっている (Figure 1b)。

これまでに、当該材料についてキャラクターゼーションを行った結果、リン原子が  $\text{LiMnO}_2$  の構造中に固溶することを示唆する結果が得られている。また、第一原理計算の結果より、リンと結合した酸素の共有結合性が Mn と酸素の結合と比較して高いために、さらに酸素を酸化することが困難であり、結果として、アニオンレドックスの不活性点となることが確認されている。このような特徴により、酸素の二量体の形成の抑制とアニオンレドックスの可逆性向上に繋がっている可能性があることがわかりつつある。[1]

本研究では、さらに、リンの電子状態の観点から、上述したようなリンの固溶の可能性と、充放電中のリンの電子状態の変化についての知見を得ることを目的として軟X線吸収分光測定を実施した。

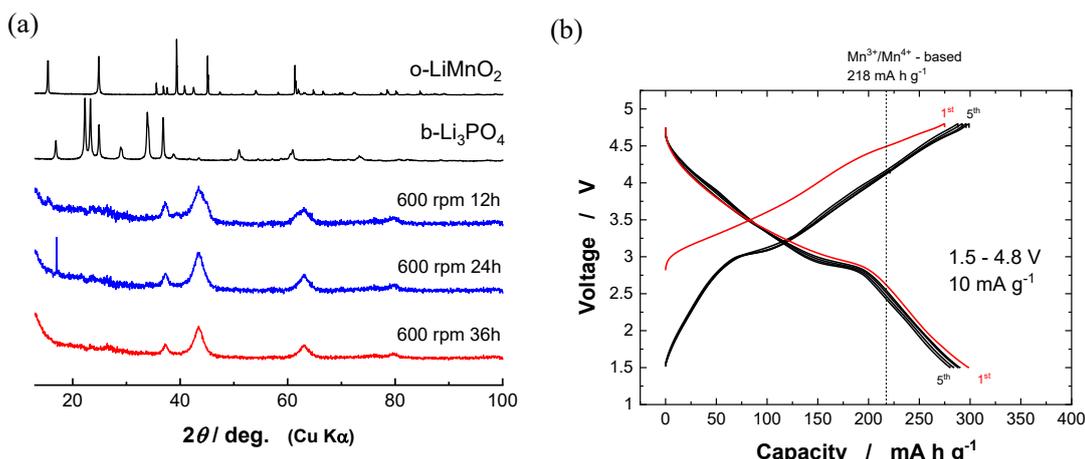


Figure 1. (a) Changes in X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  during mechanical milling. Phase uniformity is increased after milling for 36 h at 600 rpm. (b) Charge/discharge curves of  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  in a Li cell at a rate of  $10 \text{ mA g}^{-1}$ .

### 実験

$\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を原料に用い、メカニカルミリングを 600 rpm, 36 時間行うことで  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  を合成した。試料の結晶構造は粉末X線回折を用いて評価し、粒子形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。試料の電気化学特性は、二極式電気化学セルを用いて評価した。軟X線吸収分光測定試料は電気化学セル中において、異なる充電深度まで充電後、セルを解体、電極を洗浄・乾燥することで調製した。得られた電極試料はトランスファーベッセルを用い、大気非暴露の状態測定装置に導入した。充電深度の異なる電極試料について、P K吸収端の測定を行った。

### 結果、および、考察

Figure 2 に  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  の P K吸収端の測定の結果を示す。充電に伴い2152.5 eVのメインピークが高エネルギー側へシフトすることがわかった。放電によりピーク位置はpristineよりも若干低エネルギー側へシフトした。このようなピークのシフトは $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ でも見られ、結晶格子の収縮といった構造の変化や、Mnイオンの酸化による酸素の電子状態変化に伴う P-O 間の結合性の変化に起因していると考えられる。この結果は、リン原子が  $\text{LiMnO}_2$  に原子レベルで固溶しているために、 $\text{LiMnO}_2$  で生じる電子状態変化の影響を受けるという結果であると考えられ、この結果もメカニカルミリングによりリンが  $\text{LiMnO}_2$  に固溶することを示す結果であるといえる。また、このような電子状態変化は可逆的であることも確認された。この知見は新しい高エネルギー密度電池材料の開発を進めるための重要な知見であるといえる。

### 参考文献

[1] M. Sawamura *et al.* and N. Yabuuchi, *ACS Cent. Sci.* 2020, **6**, 2326 – 2338.

### 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 Ref. [1] として論文公表済みである。

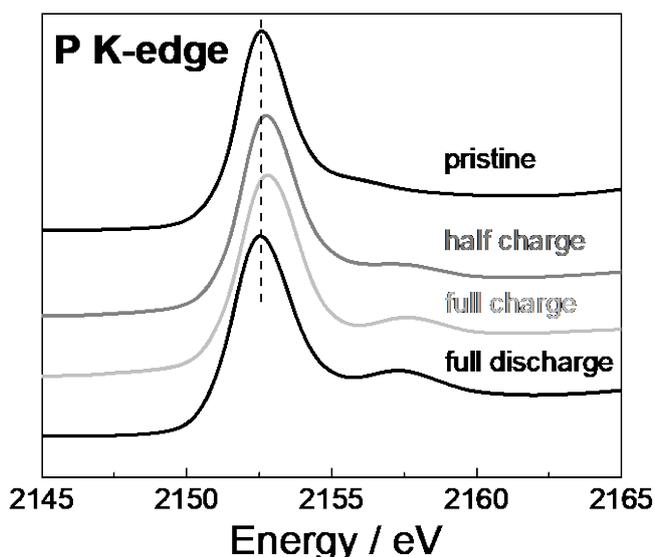


Figure 2. Changes in P K edge XAS spectra in a charge/discharge process in  $\text{Li}_{7/6}\text{P}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ .