

S22024

リチウム過剰型岩塩型 Mn 系酸フッ化物材料におけるアニオンレドックス 反応活性化の電位依存性

Voltage dependence on activation of anionic redox in lithium-rich Mn-based oxyfluoride materials with disordered rocksalt structure

菅野 飛鳥^a, 藪内 直明^a, 柴田 大輔^b, 太田 俊明^b
Asuka Kanno^a, Naoaki Yabuuchi^a, Daisuke Shibata^b, and Toshiaki Ohta^b

^a横浜国立大学理工学府, ^b立命館大学 SR センター

^aDepartment of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

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

リチウムイオン二次電池用リチウム過剰マンガン系酸フッ化物正極材料である $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ は、高いエネルギー密度を有しているが、サイクル特性の向上が課題となっている。これまでの研究で充電上限電圧を上げることで高容量が得られるものの、サイクル特性が優れないということが確認されていた。この要因として高電圧条件下ではアニオンレドックスが活性化するためということが挙げられる。そこで、充電上限電圧とアニオンレドックスの活性化の関係、及び、充放電に伴う劣化挙動機構について調査するため、Mn および O の K 吸収端 XANES 測定を行った。

A lithium-excess manganese oxyfluoride, $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$, is used for high-energy positive electrode material for lithium-ion batteries. However, the improvement of cycle properties is necessary. Previous research has confirmed that increasing the upper charging voltage limit results in higher reversible capacity, but insufficient capacity retention as electrode materials. This fact originates from the activation of anionic redox upon charge to high voltage. Therefore, Mn and O K-edge XANES spectra of $\text{Li}_{2-y}\text{MnO}_2\text{F}$ are measured to understand the relationship between the upper charge voltage limit and activation of anionic redox, associated with the degradation mechanisms on electrochemical cycles.

Keywords: Li-ion Battery, Positive Electrode, Mn K-edge, O K-edge, Anionic Redox

背景と研究目的

リチウムイオン蓄電池に用いられる正極材料は、電気自動車の普及に伴い、更なる高エネルギー化が求められている。近年、リチウム過剰型マンガン系酸化物において、酸化物イオンによる電荷補償を利用した高容量材料が活発に研究されているが、その可逆性の低さが実用化への課題となっている[1]。そこで、リチウム過剰マンガン系材料の電極反応の可逆性向上を目指し、マンガンの酸化数を低減することができるフッ化物イオンで置換したリチウム過剰マンガン系酸フッ化物正極材料の合成と電気化学特性評価を行い、次世代の高エネルギー密度電極材料としての可能性を評価してきた。

遊星型ボールミルを用いたメカニカルミリングにより合成に成功したリチウム過剰マンガン系酸フッ化物材料は、X 線回折測定により低結晶性の岩塩型構造を有することが確認された。この試料について対極に Li 金属を用いて定電流充放電試験を行ったところ、1.5 – 4.0 V の電圧範囲で約 170 mA h g⁻¹, 1.5 – 4.8 V の電圧範囲で約 275 mA h g⁻¹ の初回放電容量が得られた。放電容量プロットからは、1.5 – 4.0/4.3 V において優れたサイクル特性が確認され、一方、1.5 – 4.8 V では 50 サイクル後の容量維持率は約 56% と大幅に劣化してしまう結果となった。これは、高電圧条件下で反応が進行するアニオンレドックスの可逆性が低いことが要因であると考えられる。そこで、本研究では異なる電圧範囲で定電流充放電試験を行った $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ の満充電時の酸素の K 吸収端の変化について軟 X

線吸収分光測定を行い、充電上限電圧とアニオンレドックスの活性化の関係、及び、充放電に伴う劣化挙動機構について詳細な解析を行った。

実験

LiMnO₂、LiFを原料に用い、メカニカルミルを600 rpm、12時間行うことでLi₂MnO₂F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を行った。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を用いて異なる充電上限電圧にて充電後、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、大気非暴露の状態にて測定装置に導入した。充電上限電圧の異なる電極試料について、Mn K吸収端及びO K吸収端の測定を行った。

結果、および、考察：

Fig. 1 に Li₂MnO₂F の Mn K 吸収端、及び、O K 吸収端の測定結果を示す。Mn K 吸収端のスペクトルより、4.4 V までは充電上限電圧を上げるにつれてピークが高エネルギー側にシフトしていることが確認され、4.4 V 以降はピーク位置に大きな変化がないことが分かった。このことから、4.4 V 以下の電圧範囲では Mn の酸化還元による電荷補償寄与が大きく、4.4 V 以上では Mn の電荷補償寄与が小さいと考えることができる。一方、O K 吸収端のスペクトルは、4.8 V まで充電すると 530 eV 付近に新たに小さなピークが確認された。このピークは Li 過剰型 Mn 系酸化物でも同様の傾向が報告されており、アニオンレドックスが活性化していることを示唆する結果である。これらの結果より、4.4 V 以上で主にアニオンレドックスが活性化していると考えられる。しかし、これまで報告してきた酸化物系岩塩型材料と比較して 530 eV のピーク強度は小さく [1]、これは酸化物材料と比較して酸フッ化物系材料ではアニオンレドックスが不安定であることを示唆する結果である。結果として、アニオンレドックスを活性化することで高容量が得られるものの、酸フッ化物系材料ではサイクル特性に課題を有するという結果に繋がったと考えられる [3]。

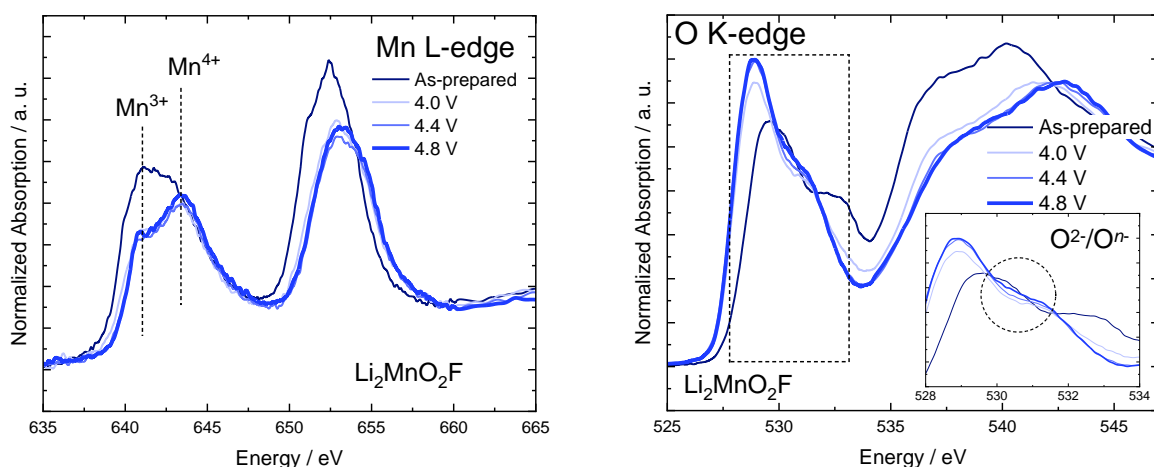


Fig. 1. Mn K-edge and O K-edge XAS spectra of Li_{2-y}MnO₂F with different cut-off limits.

参考文献

- [1] Y. Kobayashi *et al.* and N. Yabuuchi, *Mater. Today*, **37**, 43, (2020).
- [2] T. Sudayama *et al.* and M. Yamada, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1492-1500, (2020).
- [3] A. Kanno, Y. Ugata, I. Ikeuchi, M. Hibino, K. Nakura, D. Shibata, T. Ohta, and N. Yabuuchi, submitted.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果に関する論文は、現在までに参考文献 [3] が投稿済みである。