

S22025

リチウム過剰型 Mn 系岩塩型正極材料におけるアニオンレドックス反応の可逆性に影響する電解液の効果

Reversibility of anionic redox reaction in lithium-rich Mn-based rocksalt positive electrodes with different electrolyte solutions

島田 奈々夏^a, 藪内 直明^a, 柴田 大輔^b, 太田 俊明^b
Nanaka Shimada^a, Naoaki Yabuuchi^a, Daisuke Shibata^b, and Toshiaki Ohta^b

^a横浜国立大学大学院理工学府, ^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

岩塩型 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 二元系材料は高容量であるものの、サイクル特性の向上が課題であった。これまでに、電解液として濃厚電解液を用いることで、分極増加の低減とサイクル特性の向上が確認された。濃厚電解液を用いた場合の電極反応可逆性向上の要因を調べるため、Mn の L 吸収端、及び、O の K 吸収端において XAS 測定を行った。この結果、Mn の L 吸収端では電解液による違いは確認されなかったが、酸素 K 吸収端において濃厚電解液の場合で 530 eV 付近のピーク強度が上昇しており、これはアニオンレドックスの可逆性が高いことを示す結果である。

In the rocksalt-type $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ binary material, the use of highly concentrated electrolyte leads to the reduction of increasing polarization and improvement of cyclability. To study the origin of improved electrode reversibility by using highly concentrated electrolyte, Mn L-edge and O K-edge XAS spectra are collected. As a result, no difference is observed for Mn K-edge spectra, but a clear difference is found in O K-edge spectra. The peak intensity at 530 eV at O K-edge spectra is intensified for the charged sample in highly concentrated electrolyte, indicating that anionic redox stability is improved.

Keywords: lithium-ion batteries, positive electrode material, Mn L-edge spectra, O K-edge spectra

背景と研究目的

将来における脱炭素社会を実現するため、リチウムイオン電池の需要が高まっている。それに伴い、正極材料の更なる高エネルギー密度化に加え、資源埋蔵量が限られる元素を使わない電極材料が必要とされている。これまでに資源が豊富な Mn から構成された LiMnO_2 と Li_2TiO_3 ($\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_2$) の固溶体材料となる Li 過剰型 Mn 系材料が報告されている[1]。これらの材料では充放電時に Mn イオンの固相酸化還元反応に加え、アニオン種である酸化物イオンの固相酸化還元反応が進行することで高容量と高エネルギー密度が得られるという特徴を有している。しかし、アニオンレドックス材料の実用化にはサイクル特性の向上が必要である。

本研究では、岩塩型 $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 二元系材料の一種である、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ について、アニオンレドックスの可逆性向上の可能性を検討した。これまでに、電解液として 1 M LiPF_6 をエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (EC:DMC = 3:7 体積比) に溶かした通常の濃度の電解液と比較して、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSA) を高濃度で DMC に溶解させた濃厚電解液 (LiFSA:DMC = 1:1.1 モル比) を用いることで充放電サイクル時の分極増加の低減と容量低下抑制が確認されている。そこで、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ における充放電に伴う劣化挙動に対する電解液依存性について理解を深めるため、1 M LiPF_6 と LiFSA 系濃厚電解液をそれぞれ用いてサイクルした試料の電子状態の違いについて、マンガン L 吸収端、及び、酸素 K 吸収端 XAS 測定を行った。

実験

$\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ は下記の手順で合成した。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 TiO_2 を原料に用い、湿式ボールミルで混合後、アルゴン中で焼成することで試料を合成した。さらに、焼成した試料に対し高エネルギーのボールミル処理を行いナノサイズ化させた試料を得た。この試料について対極に Li 金属を用い、電解液には 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ ($\text{EC}:\text{DMC} = 30:70$ 体積比) と濃厚電解液である $\text{LiFSA}:\text{DMC}$ (1:1.1 モル比)[2]を用いて定電流充放電試験を行った。電解液による電荷補償機構の変化については、立命館大学 SR センター BL-11 にて、マンガンの L 吸収端、及び、酸素の K 吸収端 XAS 測定を行って調べた。

結果、および、考察： $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ を電極材料として用い、異なる電解液を用いて充電を行った状態の試料を用いて X 線吸収スペクトルを測定した。Fig. 1 に充電状態試料の Mn の L 吸収端、O の K 吸収端 XAS スペクトルを充電前の試料の結果と合わせて示している。Mn の L 吸収端において、充電時には電解液として 1 M LiPF_6 を用いた場合と $\text{LiFSA}:\text{DMC}$ (1:1.1 molar ratio) を用いた場合、共に高エネルギー側にシフトしていることが確認できる。このことから、充電前は 3 価であった Mn が、充電後 4 価に酸化していることがわかる。しかし、充電時において電解液の違いによるスペクトルの違いは確認されなかった。一方、O の K 吸収端においては、濃厚系電解液を用いた場合に 530 eV 付近のピークの上昇が確認された。これまでに $x\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (1-x)\text{LiMnO}_2$ 系材料において 530 eV 付近のスペクトル強度が増加することが報告されている[1]。これは、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ においても同様に O の 2p 軌道が酸化されたことを示唆する結果であり、充電時において酸化物イオンが電荷補償に寄与していると考えられる。また、濃厚電解液を用いることで 530 eV のピークの強度は増加しているため、濃厚電解液においては通常の電解液に比べて酸化された酸化物イオンへの安定性が向上していることが考えられる。これは、濃厚電解系では溶媒分子がリチウムイオンに溶媒和しているため、溶媒分子からリチウムイオンへの部分的な電子供与が起き、結果として電解液の耐酸化耐性の向上に繋がったと考えられる。これらの結果は、電気化学的な測定の結果とも一致する結果であり、電解液の酸化耐性向上がアニオンレドックスの可逆性に大きく影響するということが立証されたといえる[3]。

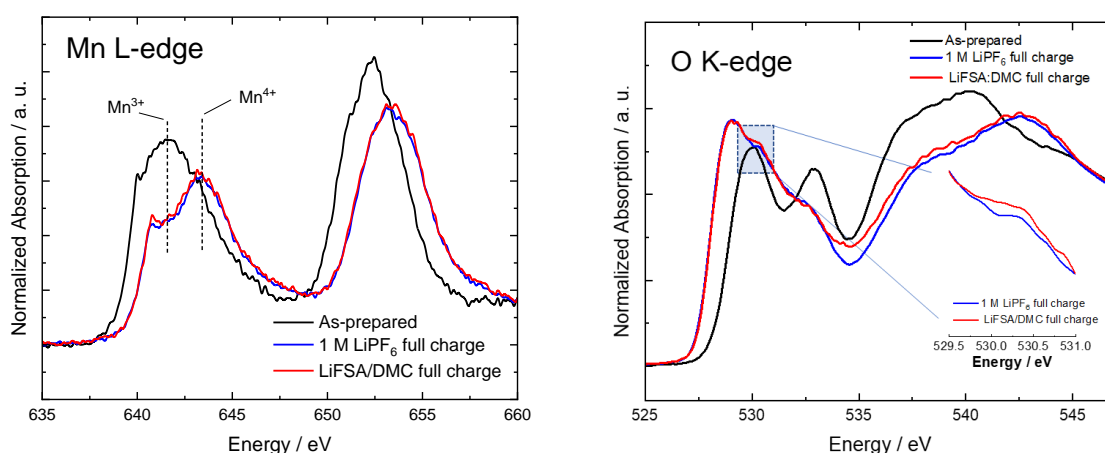


Fig. 1. (left) Mn L-edge and (right) O K-edge XAS spectra of $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ charged with different electrolyte solutions. The data of as-prepared sample is also shown for comparison.

参考文献

- [1] Y. Kobayashi *et al.*, and N. Yabuuchi, *Mater. Today*, **37**, 43 (2020).
- [2] J. Wang *et al.*, and A. Yamada, *Nature Commun.*, **7**, 12032 (2016).
- [3] N. Shimada, Y. Ugata, S. Nishikawa, D. Shibata, T. Ohta, and N. Yabuuchi, *Energy Advances*, in-press, DOI: 10.1039/D3YA00066D.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は参考文献 [3] の論文として受理され公開されている。