

S23018

ダブルペロブスカイト型リチウム含有酸化物におけるリガンドホールの電子状態解析

Analysis of Electronic Structures for Li-containing Double Perovskite Materials with Ligand Holes

藪内 直明^a, 柴田 大輔^b, 太田 俊明^bNaoaki Yabuuchi^a, Daisuke Shibata^b, and Toshiaki Ohta^b^a横浜国立大学理工学部, ^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密度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。本研究では、アニオンレドックス材料として高圧合成により得られたダブルペロブスカイト型構造の $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ 及び、そのマンガン置換体試料の酸化物イオン、及び、遷移金属イオンの電子状態について軟 X 線吸収分光法を用いた解析を行った。マンガン置換試料はマンガンの酸化数は 4 価であり、リチウム過剰材料と同様であったが、酸素のスペクトルは明確な違いが観測された。これは、マンガン置換試料でリガンドホールが安定化されていることを示唆する結果である。

Lithium-excess manganese-based oxides, which are potentially used for positive electrode materials of advanced lithium-ion batteries, deliver a large reversible capacity with anionic redox. However, the improvement of cycle properties is necessary. Here, double perovskite materials, $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ and Mn-substituted sample, have been synthesized by high-pressure method. X-ray absorption spectroscopy reveals that manganese substituted $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ consists of Mn^{4+} , similar to conventional lithium-excess manganese-based oxides, like Li_2MnO_3 , but a clear difference is found in O K-edge spectra. This observation suggests that ligand holes are formed and stabilized in manganese substituted $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ synthesized by high-pressure method.

Keywords: Li-ion Battery, Positive Electrode, Mn L-edge, O K-edge, Ligand Hole

背景と研究目的

リチウムイオン蓄電池は電気自動車の普及に伴いさらなる高エネルギー密度化が求められており、正極材料としても高容量化が求められている。近年、高容量化が期待されている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する、アニオンレドックス系高容量材料が活発に研究されているが、可逆性が低いためその改善が実用化への課題となっている。[1] 本研究では、アニオンレドックス材料のモデル材料としてダブルペロブスカイト型 $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ において Mn を置換した材料を高圧法により合成し、その電子状態の測定を行った。

$\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ において Fe の酸化数は +5 価であることが報告されている。[2] 同様に Mn 置換試料における Mn と O の電子状態は非常に興味深い。このような電子状態は電池材料におけるアニオンレドックス材料で充電中に生じる状態と同様であると推察できる。アニオンレドックス材料における電荷補償機構は現状でも不明な点が多く、Mn 置換を行った $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ の電子状態を実測することは学術的な観点から非常に重要な知見につながることを期待できる。Mn 置換を行った $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ の電子状態の実測と同時に、これらの材料の特異的な電子状態の解明は材料科学分野における進展、

及び、重要なアプリケーションとして蓄電池材料の進化につながることを期待できる。

実験

ダブルペロブスカイト型 $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ 、及び、Mn置換した材料は高圧法により合成した。[2] 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。軟X線吸収分光測定試料は立命館大学 SRセンター BL-11 にて測定を行った。

結果、および、考察：

Figure 1 に $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ と Mn 置換試料の Mn L 吸収端、及び、O K 吸収端の測定結果を示す。Mn L 吸収端のスペクトルより、Mn の電子状態はアニオンレドックス材料の一種である $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充電状態と同様であり、Mn の形式酸化数は 4 価となっているといえる。一方、O K 吸収端では 529 eV 付近のピーク強度が強く、同様のピークは $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充電状態でも観測されており、Mn 置換試料ではリガンドホールが形成していることを示唆する結果である。このような特異的な電子状態の理解は今後、アニオンレドックス材料を設計する上で重要な知見であるといえる。

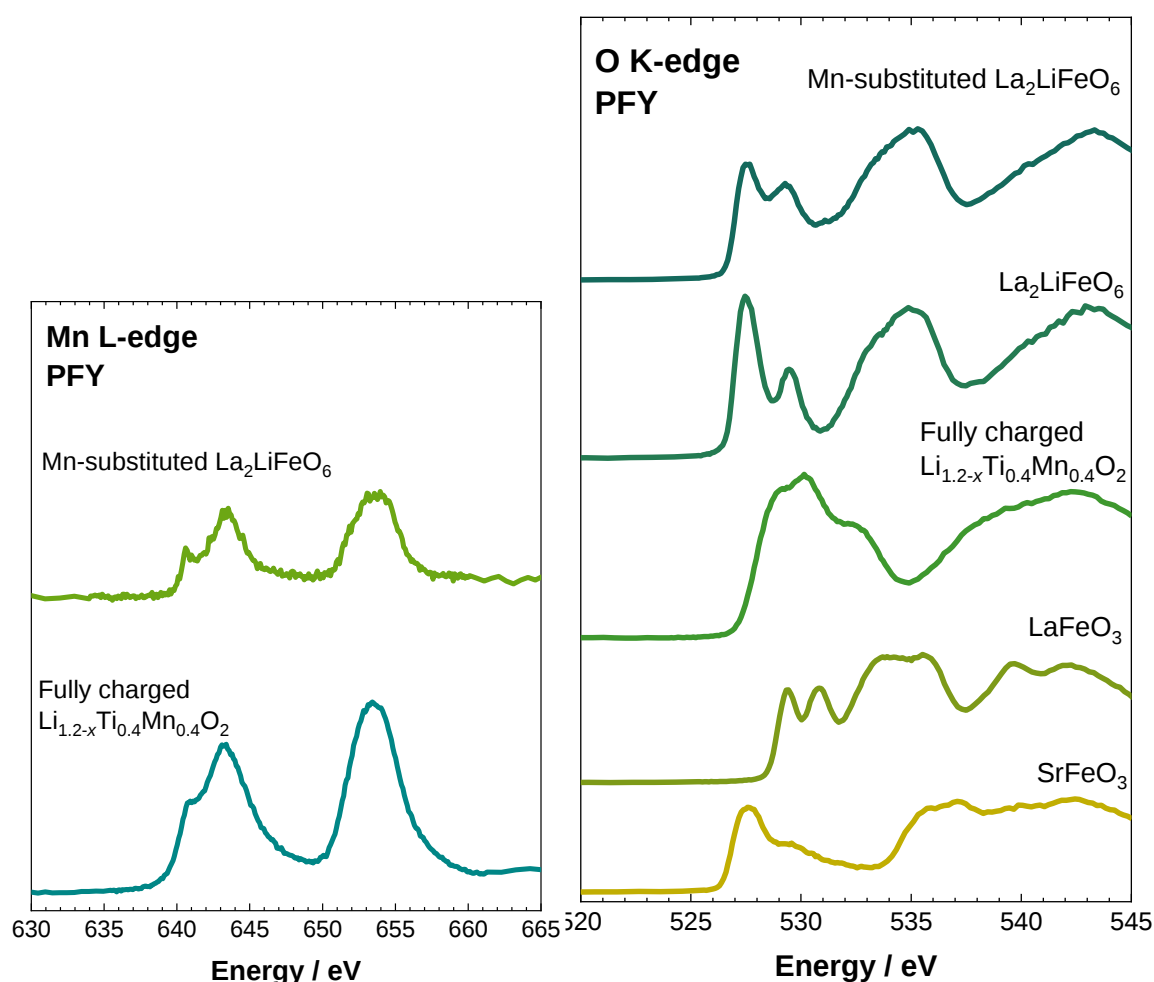


Fig. 1. Mn L-edge and O K-edge XAS spectra of $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ and Mn-substituted sample.

参考文献

- [1] Y. Kobayashi *et al.* and N. Yabuuchi, *Mater. Today*, **37**, 43, (2020).
- [2] Y. Shimakawa *et al.*, *Inorg. Chem.* **55**, 6218 (2016).

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、現在論文投稿の準備中である。