

## 遷移金属と酸素の酸化還元反応を電荷補償に用いる高比容量の LIB 用正極の充放電メカニズム調査

### Charge-discharge mechanism of cathode materials using transition metal and oxygen redox reaction as charge compensation in lithium-ion batteries

呂芳宇<sup>a</sup>, 奥田 大輔<sup>a</sup>, 石川 正司<sup>a</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Fang-Yu Lu<sup>a</sup>, Daisuke Okuda<sup>a</sup>, Masashi Ishikawa<sup>a</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 関西大学, <sup>b</sup> 立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Kansai University, <sup>b</sup> The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: d\_okuda@kansai-u.ac.jp

私たちは、これまでに新規高容量正極活物質として、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (LSO)と  $\text{LiMnO}_2$ (LMO)の複合体 (LSO-LMO)の検討を行ってきた。その結果、Mn と Si のモル比が 2:1 である LSO-LMO が約 200 mAh  $\text{g}^{-1}$  の高い比容量を示すことが明らかになった。LSO-LMO の充放電反応機構における酸素、および Mn の電荷補償への寄与をあきらかにするために、充放電過程における LSO-LMO に対し XAS 測定を行った結果、初回充電過程においては、Mn の価数が+3 から+4 に変化し、放電過程においては、+4 から+2 に変化することが確認できた。一方、二サイクル目の充放電過程において、過酸化物および超酸化物が可逆に生成/分解することが確認できた。それらの結果から、LSO-LMO においては、Mn と O の酸化還元反応により電荷補償されていることが確認できた。

We have been investigating Mn-substituted  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (LSO-LMO) as a new high-capacity cathode active material. The results of material investigation show that LSO-LMO with a molar ratio of Mn to Si of 2:1 exhibits a high specific capacity of about 200 mAh  $\text{g}^{-1}$ . In order to clarify the contribution of oxygen and Mn to charge compensation in the charge-discharge mechanism of LSO-LMO, XAS measurements were performed on LSO-LMO during the charge-discharge process, and it was confirmed that the valence of Mn changed from +3 to +4 during the initial charge process and from +4 to +2 during the discharge process. On the other hand, reversible formation/decomposition of peroxide and superoxide was observed during the charge-discharge process of the second cycle. From these results, it was turned out that, the charge compensation of LSO-LMO was conducted by the redox reaction of Mn and O.

#### 背景と研究目的

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車などのバッテリー駆動や、家庭用電源などが普及している。それらの用途には、蓄電デバイスとして、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池(LIB)が使用されている。しかしながら、電池を使用する機器の性能向上に伴い、蓄電デバイスの更なる高エネルギー密度化が必要とされている。従来のリチウムイオン電池に替わる新たな活物質を利用したポスト・リチウムイオン電池の開発が行われている[1]。これまでに、酸素の酸化還元反応を電荷補償に利用するアニオンレドックス正極材料(ARCM)を検討してきた[2]。その結果、酸素の酸化還元電位が結晶構造および組成により変化することが明らかになった。その結果に基づき、高い反応電位を有するARCMとして、Siを含むLSOの検討を行ったところ、LSO-2MOが約200 mAh  $\text{g}^{-1}$ の高い比容量を示すことが明らかになった。本研究では、その反応機構を明らかにする。

#### 実験

試料は下記の手順で合成した。

(1) 2.7 gの $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、3.5 gの $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ および16.0 gの $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ を100 mlの純水と混合し、80°Cで加熱攪拌することで、ゲルが得られ、それをArフロー中で800 ° Cの条件で20時間焼成することで、それぞれLSOが得られた。

(2) LSOとLiMnO<sub>2</sub>を1:1、および1:2の割合(mol比)で混合し、Ar雰囲気下でWCボール(5φ)50個とともに80 mlのWC容器に封入し、400rpmの回転速度で24時間メカニカルアロイングを行うことでそれぞれ、LSO-LMO、およびLSO-2LMOが得られた。

(3) 0.7 gのCSLA、0.2 gのアセチレンブラックおよび1.4 gのポリビニリデンジフルオライド(PVDF)/n-メチルピロリドン(NMP)溶液を混合することで、ペーストを作製し、それをステンレス箔上に塗布することで電極を作製した。

(4) 作用極として上記電極を12φのサイズに打ち抜いたもの、対極としてLi箔、そして電解液として1 mol dm<sup>-3</sup>のLiPF<sub>6</sub>/EC:DMC = 1:1 by vol.を用いて二極式セルを作製した。

(5) 上記二極式セルを用いて20 mA g<sup>-1</sup>の電流密度で3.9 Vまで充電したものおよび充電後に1.5 Vまで放電したものを解体し、それぞれ作用極を取り出し、洗浄後に乾燥させた。それらの工程を10サイクルの充放電の間、それぞれのサイクルに対して行った。

得られた試料を立命館大学SRセンターBL-10にて、SiのK-edge XAS測定を、BL-11にて、O K-edge Mn L-edge XAS測定を行った。BL-10においては分光結晶にInSb(111)を、BL-11においては不等間隔回折格子を用い、測定モードはPFY、PEY、およびTEYにて行った。

### 結果、および、考察：

LSO-LMO、およびLSO-2LMOの電気化学特性を調査した結果、LSO、およびLMOとは異なる充放電メカニズムを示した。そのメカニズムを明らかにするために、充電状態(SOC)を変化させたボールミルにより粉碎したLMO(LMO ball mill)、およびLSO-2LMOをそれぞれ適用した電極を用いてXAS測定を行った。その結果得られた、Mn L-edge XANES スペクトルをそれぞれFig. 1 (a)および(b)に示す。図より、LMO ball millのスペクトルにおいて、充放電前では、641.5、および644 eV付近にピークが確認できた。それらのピークはそれぞれMn<sup>3+</sup>、およびMn<sup>4+</sup>に帰属されると考えられる。一方、初回充放電過程におけるSOC100%のスペクトルにおいて、充放電前のスペクトルに比べ、Mn<sup>4+</sup>に帰属されると考えられるピークの強度が増加し、Mn<sup>3+</sup>に帰属されると考えられるピークの強度が減少した。また、初回サイクルの、放電深度(DOD)50%のスペクトルにおいて、640 eV付近にMn<sup>2+</sup>に帰属されると考えられるピークが確認できた。さらに、SOC100%のスペクトルに比べ、Mn<sup>3+</sup>、およびMn<sup>4+</sup>に帰属されると考えられるピークが減少したことを確認した。さらに、DOD100%のスペクトルにおいては、640 eV付近にMn<sup>2+</sup>に帰属されると考えられるピークが確認できた。一方、Mn<sup>3+</sup>、およびMn<sup>4+</sup>に帰属されると考えられるピークが確認できなかった。それらの結果から、LMO ball millは初回サイクルにおいてMn<sup>2+</sup> ⇌ Mn<sup>4+</sup>の間で酸化還元反応を示すことが確認できた。また、二サイクル目の充電過程において、SOCが増加するとともに、Mn<sup>3+</sup>、およびMn<sup>4+</sup>に帰属されるピークの強度が増加し、Mn<sup>2+</sup>に帰属されるピークの強度が減少することが確認できた。それらの結果から、上述のMnの酸化還元反応は二サイクル目においても、可逆であることが確認できた。Fig. 1 (b)に示した、SOCを変化させたLSO-2LMOのMn L-edge XANES スペクトルにおいて、LMO ball millと同様の傾向で、SOCの変化に伴い、Mnの価数が可逆に変化することが確認できた。それらの結果から、Mnの酸化還元反応が

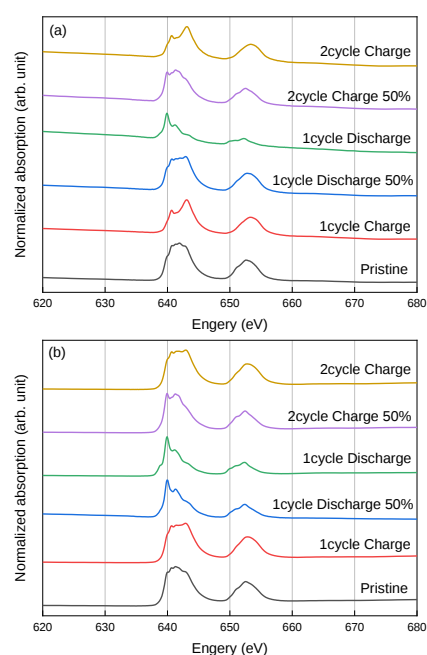


Fig. 1 Mn L-edge XANES spectra of (a) LSO-2LMO and (b) LMO ball mill with 1st and 2nd charge-discharge cycles.

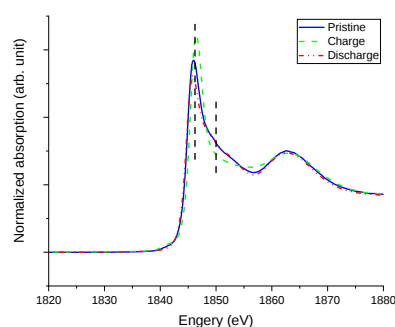
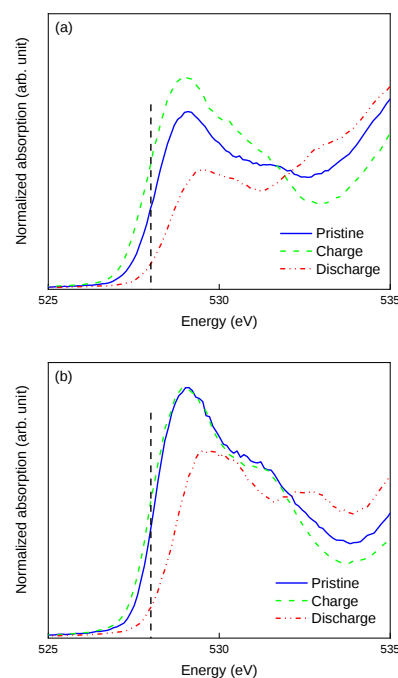


Fig. 2 Si K-edge XANES spectra of LSO-2LMO without and with 1st charge-discharge cycle.

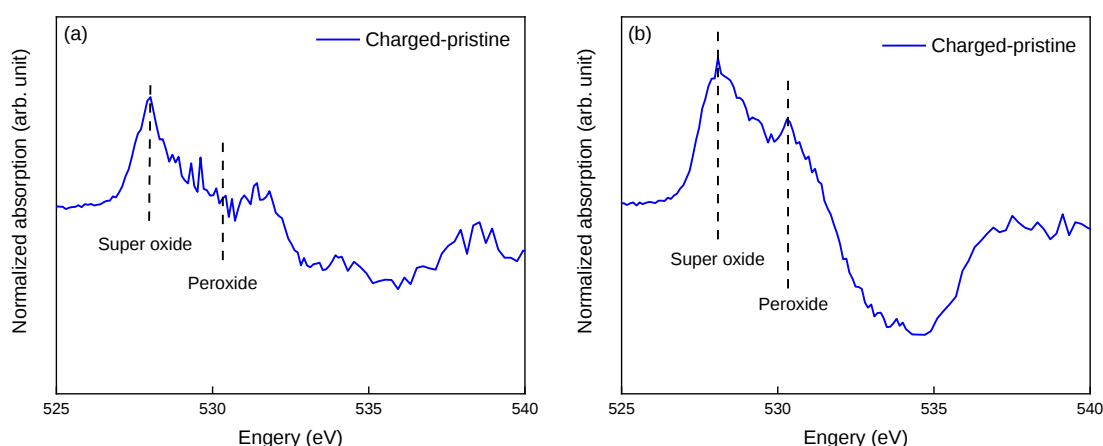
LSO-2LMO の充放電反応の電荷補償を担う要因の一つであると考えられる。

Fig. 2 に SOC を変化させた LSO-2LMO Si K-edge XANES スペクトルを示す。これより、SOC 100 % のスペクトルにおいて、充放電前のスペクトルに比べ、1847 eV 付近に確認できるピークの強度が増加し、1850 eV 付近に確認できるピークの強度が減少することが確認できた。一方、DOD 100 % のスペクトルは充放電前のスペクトルと同様の形状を示した。また、スペクトルの吸収端のエネルギーが、充放電過程に変化しなかったことから、LSO-2LMO の充放電過程において、Si 近傍の局所構造が可逆に変化するが、Si の価数が変化しないことが確認できた。以上の結果から、Si は LSO-2LMO の電荷補償に寄与しないと考えられる。

Fig. 3 (a), (b) に SOC を変化させた LSO-2LMO、および LMO ball mill の O K-edge XANES スペクトルを示す。これまでに LSO のスペクトルにおいて、充放電前後でスペクトルの形状が変化しないことを報告した[3]。一方、SOC 100 % における LMO ball mill、および LSO-2LMO のスペクトルに、528 eV 付近に、充放電前のスペクトルには確認できないショルダーが確認できた。そのショルダーは超酸化物に帰属されると考えられる。さらに詳細に電気化学反応機構を調査するために、SOC 100 % と充放電前の LMO ball mill、および LSO-2LMO のスペクトルを用いて差スペクトルを作成した。Fig. 4 (a) に LMO ball mill の差スペクトルを示す。図より、528 eV 付近に、超酸化物に帰属されると考えられるピークが確認できた。また、Fig. 4 (b) に LSO-2LMO の差スペクトルを示す。図より、LMO ball mill のスペクトルと同様に超酸化物の生成分解に由来するピークが確認できた。さらに、531 eV 付近に過酸化物の生成分解に由来するピークが確認できた。以上の結果から、LMO ball mill、および LSO-2LMO いずれも Mn および O の酸化還元反応により電荷補償することが確認できた。さらに、LSO-2LMO および LMO ball mill における O の酸化還元反応の機構が異なっていることが明らかになった。



**Fig. 3** O K-edge XANES spectra of (a) LSO-2LMO and (b) LMO\_ball mill without and with 1st charge-discharge cycle.



**Fig. 4** O K-edge XANES difference spectra of charged - pristine with (a) LMO\_ballmill and (b) LSO-2LMO.

**参考文献**

- [1] 蔦島真一(2014)『蓄電デバイスの今後の展開と電解液の研究開発』蔦島真一監修 p. 16 シーエムシー出版.
- [2] D. Okuda, H. Kobayashi, M. Ishikawa, Electrochemical Characteristics and Charge-Discharge Mechanisms of Co-Substituted  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  as a Novel Positive Electrode Material., Solid State Ionics, **353** (2020) 115374.
- [3] D. Okuda, H. Kobayashi, M. Ishikawa, A higher redox potential of solid-state oxygen redox in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiCoO}_2$  nano composite cathode, Ceramics International, **48** (2022) 123619.

**謝辞**

本研究は、2022 年度関西大学若手研究者育成経費において、研究課題「酸素の酸化還元反応を電荷補償に利用する活物質の利用率向上手法の開発」として研究費を受け、その成果を公表するものである。

**研究成果公開方法／産業への応用・展開について**

- ・本研究成果は第 63 回電池討論会において発表を行った。