

S23030

高圧フッ化した高容量リチウム過剰系酸フッ化物の酸素レドックス機構解明

Oxygen redox mechanism of high-capacity lithium-rich acid fluorides fluorinated at high pressure

アイレシデン アブリケム^a, 渡邊 稔樹^a, 松永 利之^a, 内本 喜晴^a
Abulikemu Aierxiding^a, Toshiki Watanabe^a, Toshiyuki Matsunaga^a, Yoshiharu Uchimoto^a

^a 京都大学大学院人間・環境学研究科

^a Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

e-mail: watanabe.toshiki.7z@kyoto-u.ac.jp

リチウム過剰系マンガンベース酸化物は次世代リチウムイオン電池の有望な正極材料の一つである。しかし、この正極材料は現状で様々な問題点を抱えており、その問題点の改善案として材料をフッ化する方法が注目されている。本研究では、高圧でフッ化した正極材料の酸素レドックス機構について明らかにするために、BL-11 において酸素 K 吸収端における XANES 測定を実施した。

Lithium-rich manganese-based oxides are one of the promising cathode materials for next-generation lithium-ion batteries. However, this cathode material has various problems at present, and the method of fluorination of the material is attracting attention as a possible remedy for these problems. In this study, XANES measurements at the oxygen K-edge were carried out at BL-11 in order to clarify the oxygen redox mechanism of cathode materials fluorinated at high pressure.

Keywords: Lithium-ion battery, O K-XANES

背景と研究目的

次世代リチウムイオン電池の有望な正極材料の一つであるリチウム過剰系マンガンベース酸化物 (LRMOs) は、実用上、 250 mAh g^{-1} 以上の可逆容量を示す可能性があることから、非常に魅力的な正極材料として精力的に研究が進められてきた。しかしながら、現在、この材料には初回クーロン効率の低さ、レート特性の悪さ、容量劣化などの問題点があり、実用化に至っていない。近年、リチウム過剰系材料の性能低下のメカニズムについて研究が進められてきた結果、その原因としては構造劣化と表面にて酸素の脱離、及び酸化還元対の変化だと考えられている。従って、高容量、高レート、高サイクル特性を有する優れた次世代リチウムイオン電池用正極材料を実用化するために、LRMOs 正極材料の以上の問題点を解決して、次世代電池の設計指針を早急に策定する必要がある。

LRMOs 正極材料の以上の問題点を解決するため、充放電中の LRMOs 正極材料における不安定な酸素レドックス反応を抑制する必要がある。即ち、遷移金属イオンの価数を下げ、遷移金属のレドックス反応を増やし充放電容量に貢献させる必要がある。それを実現するため、LRMOs 正極材料の酸素をフッ素で置換することは一つ方法であるが、LRMOs 正極材料へのフッ素源となる化合物を利用した熱力学的な処理だけでは、バルクフッ化を達成することはできず、正極表面に LiF コーティングを生成するのみであることが実験的および理論的に証明されている。

本研究では、LRMOs 正極材料へのバルクフッ化を達成するために、LRMOs 正極材料に大量な酸素欠損を導入した上で、 XeF_2 という強いフッ化剤を用いて高圧力化でフッ化を行い、バルクまでフッ化した LRMOs 正極材料の合成に成功した。この新規材料では、高いエネルギー密度、優れたサイクル特性、レート特性を示した。

実験

本実験では、未フッ化の $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (P-LNMC) 及び高圧フッ化した

$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{F}_{0.1}$ (HP-LNMCF) のレドックス反応について理解を深めるために、この二つ正極材料の充放電状態を変え、O K 吸収端 XANES 測定を行った。また、測定サンプルは嫌気性のため、立命館大学への持ち込みはトランスファーベッセルを使用し、測定試料が空気に触れないように実験を行った。

結果、および、考察

P-LNMC と HP-LNMCF の O K 吸収端 XANES の結果を Figure 1 に示す。P-LNMC と HP-LNMCF の両方の測定結果から、それぞれ遷移金属の 3d t_{2g} および 3d e_g 状態と酸素の 2p の混成に帰属される 528 eV、531 eV 付近の明確な二つのピークが観察された[1]。二つのサンプルにおいて、充電時には、この 2 つのピーク形状が異なり、フッ化により充電中の酸素活性に違いがあることが示唆される。また、1.5 V まで放電された高压フッ化サンプルの 528 eV のピークは未フッ化のサンプルよりも低く、これはフッ化により遷移金属の価数が下がり、酸素の 2p と遷移金属の 3d 混成軌道上の共有結合相互作用が減少したためと考えられる[2]。

今後、遷移金属の XAFS、電気化学計測などと合わせて、この材料のレドックス機構の詳細な説明を行う。

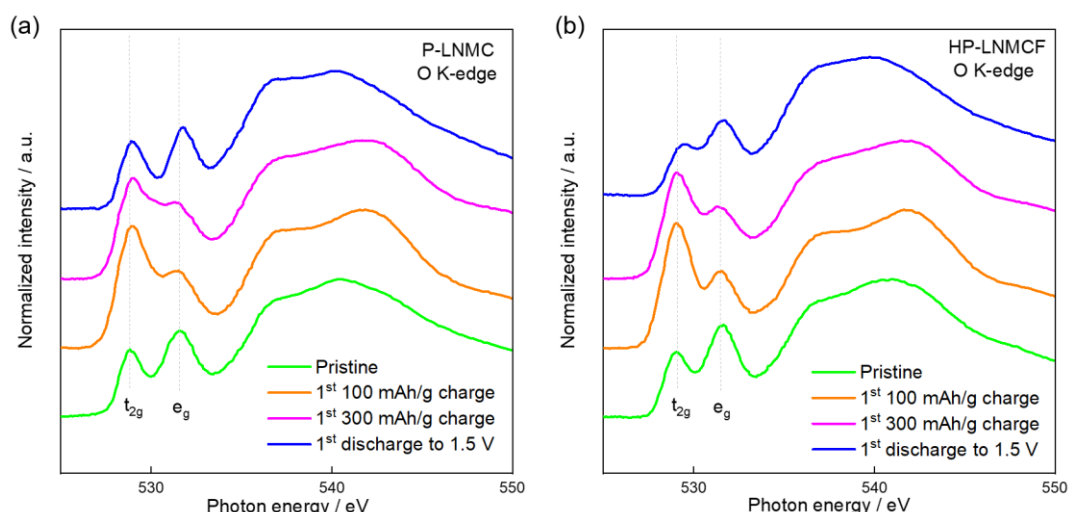


Figure 1. XAS spectra of O K-edge in (a) pristine $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ and (b) high-pressure fluorinated $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}\text{F}_{0.1}$ during the initial charge.

参考文献

- [1] G. Assat, D. Foix, C. Delacourt, A. Iadecola, R. Dedryvère, J.-M. Tarascon, Nat. Commun., 8 (2017) 2219.
- [2] D. H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, G. Ceder, Nat. Chem. 8 (2016) 692-697.

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、電気化学測定などの研究結果と合わせて査読付き論文として投稿予定である。