

S25012

Li 過剰 Fe 系および Mn 系リチウム遷移金属酸化物薄膜の 金属イオン価数評価

Evaluation of Metal Ion Valences in Li-Excess Fe-Based and Mn-Based Lithium Transition Metal Oxide Thin Films

川山 巖^a, 池之上 卓己^a, 土井 俊哉^a, 稲田 康宏^b
Iwao Kawayama^a, Takumi Ikenoue^a, Toshiya Doi^a, Yasuhiro Inada^b

^a京都大学大学院エネルギー科学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Energy Science, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: kawayama.iwao.3a@kyoto-u.ac.jp

本研究では、イオンビームアシスト成膜法 (IBAPLD) により作製した Li 過剰 Fe 系および Mn 系リチウム遷移金属酸化物薄膜について、X 線吸収微細構造 (XANES/XAFS) 測定を用いて遷移金属の価数および局所電子状態を評価した。その結果、充放電過程において Fe および Mn の平均価数に顕著な変化は認められなかった。この要因として、ex situ 測定に伴う大気暴露の影響、酸素レドックス反応の関与、あるいは薄膜表面近傍に局在したレドックス反応の可能性が考えられる。今後、in situ/operando 測定や O の K 吸収端測定を含む詳細な解析により、充放電反応機構をさらに明らかにする必要がある。

In this study, Li-excess LiMO_2 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) thin films prepared by ion beam assisted pulsed laser deposition (IBAPLD) were investigated using X-ray absorption spectroscopy (XANES/XAFS) to evaluate the valence states and local electronic structures of transition metals. The measurements revealed no significant change in the average valence states of Fe and Mn during charge–discharge processes. Possible reasons for this result include the influence of air exposure during ex situ measurements, the involvement of oxygen redox reactions, and redox reactions localized near the film surface. Further detailed investigations, including in situ/operando measurements and O K-edge spectroscopy, are required to clarify the charge–discharge reaction mechanism.

Keywords: hydrotalcite, Mg K-XANES, Al K-XANES, CO_2 adsorption

背景と研究目的

Liイオン電池の代表的な正極活物質である LiCoO_2 や $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ は、高いエネルギー密度と優れたサイクル特性を示す一方で、コバルトやニッケルなどの資源制約およびコストの問題が指摘されている。その代替材料として、資源的に豊富で安価な鉄およびマンガンの主成分とするリチウム遷移金属酸化物は有望な候補である。特に、Fe系およびMn系酸化物では、遷移金属の価数状態が電荷補償機構や充放電反応を理解する上で重要な情報となるため、FeおよびMnの価数変化を直接評価することが必要である。

イオンビームアシストパルスレーザー蒸着法 (Ion Beam Assisted Pulsed Laser Deposition: IBAPLD) は、成膜過程においてイオン照射を同時に行うことにより、結晶化温度や薄膜中の欠陥構造および配向等を制御できる手法である。我々はこれまでの研究で、IBAPLD法を用いて作製した無秩序岩塩構造の LiCoO_2 薄膜において、リチウムイオン拡散係数の向上および電極活性の改善を見出しており[1]、この手法がLi過剰な岩塩型構造のFe系($\text{Li}, \text{Fe})\text{O}_2$ 薄膜(以後LFO薄膜と略称)およびMn系 Li_2MnO_3 薄膜(以後LMO薄膜と略称)の電子状態や充放電反応の制御にも有効である可能性がある。

本研究では、IBAPLD法により作製したLFOおよびLMO薄膜について、X線吸収微細構造 (XANES/XAFS) 測定を用いてFeおよびMnの価数状態ならびに局所電子状態を評価することを目

的とした。特に、成膜直後および充放電後の試料を比較することにより、LFOおよびLMO薄膜における遷移金属イオンの平均価数が充放電過程でどのように変化するかを検討した。

実験

Ar イオンビームを加速電圧 100 V、入射角 55° で照射しながら、室温にて Al 基板上に Li 過剰組成のLFOおよびLMO薄膜を IBAPLD 法により成膜した。得られた薄膜の結晶構造は X 線回折および電子線回折により評価し、いずれの試料においても無秩序岩塩型構造を有することを確認した。また、試料のカチオン組成比をICP測定した結果、LFO薄膜はLi/Fe $\approx$ 1.7となり、LMO薄膜はLi/Fe $\approx$ 2.2であった。

電気化学特性評価のため、作製した薄膜を正極とするコインセルを作製し、開回路電圧状態、充電状態および放電状態においてセルを停止・解体し、*ex situ* 測定用試料とした。

Fe 系試料については Fe K 吸収端 XANES 測定を、Mn 系試料については Mn K 吸収端 XAFS 測定を、それぞれ立命館大学 SR センター BL-3 ビームラインにおいて蛍光収量法により実施した。価数評価およびエネルギー校正のため、FeO、Fe₂O₃、MnO、Mn₂O₃、MnO₂ の標準試料を同時に測定した。

結果、および、考察：

Fig. 1(a)は as-grown の LFO 薄膜の Fe K 吸収端 XANES 測定である。その結果、得られたスペクトルは Fe₂O₃ に近い吸収端位置を示し、Fe は主として Fe³⁺ 状態にあることが示唆された。ICP 測定により得られた組成比は Li/Fe = 1.7 であり、電気的中性条件を仮定して組成を推定した結果、作製した LFO 薄膜は Li_{1.26}Fe_{0.74}O_{1.74} と見積もられた。この結果は、LFO 薄膜が酸素欠損を有する非化学量論組成であることを示唆している。

次に、充放電前後の Fe 系試料について XANES 測定を実施した結果、充電後および放電後のいずれにおいても吸収端エネルギーおよびスペクトル形状に顕著な変化は認められなかった(Fig.2(b))。このことから、本測定条件においては、充放電に伴う Fe の平均価数の大きな変化は観測されることが明らかとなった。

同様に、LMO 薄膜について Mn K 吸収端 XAFS 測定を行った(Fig.2)。その結果、成膜直後の試料、数サイクル充放電後の試料、および長期サイクル後の試料のいずれにおいてもスペクトル形状に明確な差異は認められなかった。これらのスペクトルのピーク位置は MnO₂ および Mn₂O₃ の間に位置しており、Mn の平均価数が主として Mn³⁺~Mn⁴⁺ の範囲にあることが示唆されたが、充放電に伴う顕著な価数変化は観測されなかった。

このように、LFO および LMO 薄膜のいずれにおいても、充放電過程において遷移金属の平均価数に大きな変化は観測されなかった。この結果のみから電荷補償機構を一義的に決定することは困難である。考えられる要因としては、*ex situ* 測定に伴う大気暴露による表面状態の変化、蛍光収量法で得られる平均情報では表面近傍に局在した反応を十分に検出できない可能性、あるいは遷移金属レドックス以外の反応、例えば酸素アニオンが関与する電荷補償過程の寄与などが挙げられる。したがって、反応機構の詳細については、今後 *in situ/operando* XAFS 測定や O K 吸収端測定を含む追加検討が必要である。

参考文献

[1] I. Kawayama, K. Ohta, M. Kitta, R. Kataoka, T. Doi, J. Electrochem. Soc. **171** (2024) 090529.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究で得られた結果は、今後学会や科学論文誌にて発表する予定である。また、これらの結果はFeおよびMnを主成分とするレアメタルフリー正極材料の反応機構を理解するための基礎的知見を与えるものであり、将来的な低コスト電池材料の設計指針を構築する上で参考になると期待される。今後、構造・組成・電子状態と電気化学特性との相関を詳細に検討することで、高容量かつ高信頼性の電池材料開発に向けた知見の蓄積につながると考えている。

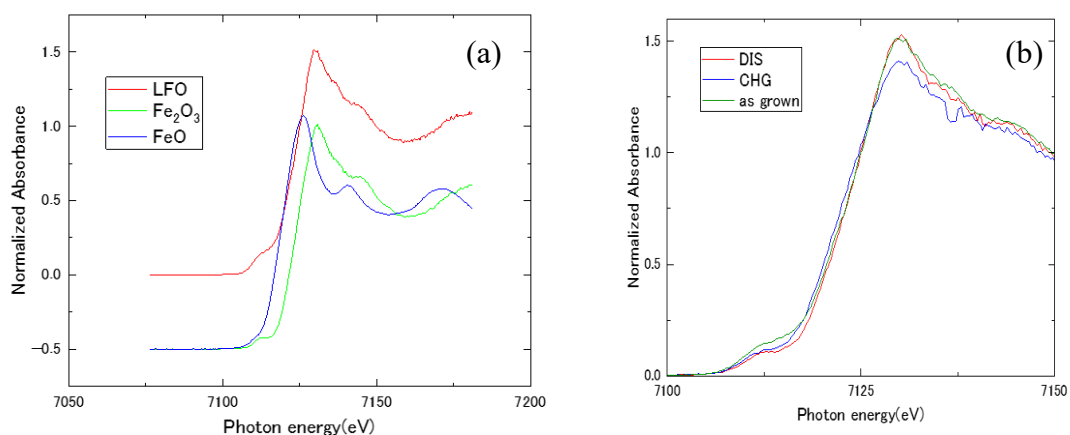


Fig. 1. XANES spectra of Li-excess LFO thin films prepared at an Ar ion beam acceleration voltage of 100 V: (a) as-grown film and (b) films before and after charge–discharge cycling.

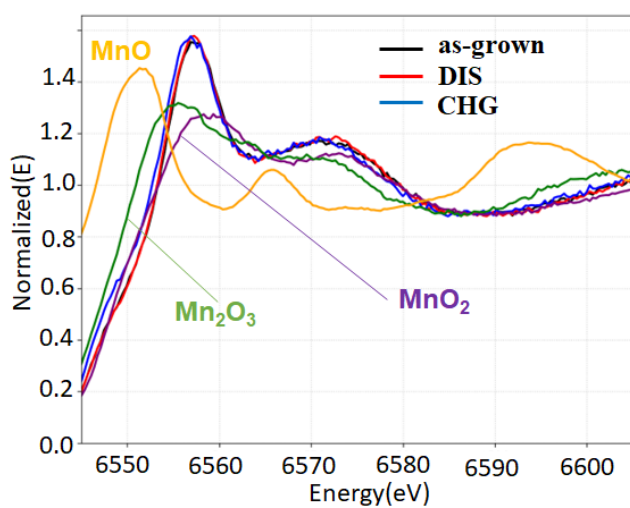


Fig. 2. Mn K-edge XAFS spectra of Li-excess LMO thin films prepared at an Ar ion beam acceleration voltage of 100 V.