

アニオンドープ Li 過剰系電極材料のオペランド XAS 解析 *Operando XAS Study of Anion-doped Li-rich Cathode Materials*

山本 健太郎, 内山 智貴, 内本 喜晴
Kentaro Yamamoto, Tomoki Uchiyama, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

アニオンドープした Li 過剰系正極(Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂)の電荷補償機構を明らかにするために、充放電時における Mn および Ti K 吸収端の X 線吸収分光測定を行い、価数変化を分析した。その結果、充電初期においては Mn の電荷補償が起こるが、充電後期では Mn の電荷補償が起こらないことが明らかとなった。また Ti は電荷補償に寄与していないことが明らかとなった。

キーワード： リチウムイオン二次電池、Li 過剰系正極、アニオンドープ、X 線吸収分光

背景と研究目的：

現在、低炭素社会に向けて様々な取り組みがなされており、CO₂ 排出量の削減の対応策として、電気自動車などの環境対応車が注目されている。電気自動車の需要が高まる中、更なる社会的普及や航続距離の拡大のためには、車載用二次電池の更なる高エネルギー密度化が必要である。二次電池を中心とした電池技術は、かつて日本が技術開発で世界をリードしていたが、安価にリチウムイオン電池が製造できるようになった新興国の台頭により、日本の電池産業は伸び悩んでおり、諸外国に王座を明け渡しつつある。すなわち、日本の電池産業の国際的地位をこれからも維持するためには、画期的な高エネルギー密度の電池開発のための産業基盤技術を現段階から固めておく必要がある。現在開発されている最も高性能な蓄電池はリチウムイオン電池(LIB)であり、多くの携帯電子機器の電源として世界中で使われている。電気自動車用電源として LIB を利用する場合には、エネルギー密度、パワー密度、高低温特性、安全性、寿命を大幅に向上させる必要がある。そのため、既存の LIB の性能を大幅に上回る次世代蓄電デバイスの開発が求められている。

Li₂MnO₃ を母体である LiMeO₂(Me:遷移金属)に固溶化させたリチウム過剰系と呼ばれる電極はこれまでの層状遷移金属酸化物電極に比べて非常に大きな容量を示すことから次世代電極として注目されている。この系は従来の層状遷移金属酸化物電極とは異なり酸化物イオンのレドックス反応がその容量発現に寄与していると考えられている。当研究グループは、アニオンが電池性能に関与するリチウム過剰系材料において、単アニオンではなく F や N をドープした複合アニオン材料を用いることができれば、これまでにない特性を有する電極を設計することに近年注目している。これは、カチオン中心で設計されてきた電池材料に対して大きなインパクトを与えるのと同時に、戦略物質である Co 等の遷移金属を極力用いない究極の電池を設計する突破口となる可能性がある。その点で本課題は、学術的にも産業的にも重要であると言える。

申請者らは、Ti と Mn を用いた Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂ の組成で示される Li 過剰系固溶体電極材料において非常に魅力的な特性を確認している。この材料に対し、酸素脱離の抑制を狙った N ドープ Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂ を調製し、電気化学特性を調べたところ、優れた特性を示した。しかしながら、本材料の電荷補償機構は明らかになっていない。本課題ではこの新たに作製した N ドープ Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂ の充放電反応時における電子・局所構造変化への影響を *operando* XAFS 測定により明らかにすることを目的とした。本課題や他の分析によって得られる結果と併せて議論することで複合アニオン電極材料の系統的な理解を進め、高容量なリチウムイオン二次電池の実現が期待されると同時に、知財化することで産業分野に貢献する。

実験：

サンプルは Li 過剰系正極材料の N ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ である。N ドープによる電子・局所構造への影響を調べるために、N をドープしていない $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の測定も行う。作製した正極材料とアセチレンブラック (AB) を 90 : 10 wt% の割合で混合することでカーボン複合化させた。カーボンと複合化した正極材料、AB、poly(vinylidene fluoride) を 70 : 20 : 10 wt% の割合で N-methylpyrrolidone と合わせて混合し、アルミ箔上に貼り付けて合剤正極を作製した。リチウム箔を負極に用い、1 M LiPF_6 / エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (DMC) (EMC : DMC = 3 : 7 vol%) を電解液に用いて、自作の *operando* セルを構築した。*operando* セルを SPring-8 BL14B2 に持ちこみ、Mn K-edge および Ti K-edge の *operando* XAFS 測定を行った。XAFS 測定は透過法により行った。

結果および考察：

図 1, 2 に $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ および N ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充放電時における Mn K 吸収端の XANES、Ti K 吸収端の XANES スペクトルを示す。いずれのサンプルにおいても充電初期では Mn K 吸収端の XANES が高エネルギー側へシフトしたが、充電中期から後期にかけては高エネルギー側へのシフトが見られなかった。このことから充電初期において Mn の酸化が起こっていると考えられる。放電時には Mn K 吸収端の XANES が低エネルギー側へシフトしたことから、Mn の還元が起こったと考えられる。一方、Ti K 吸収端では、いずれのサンプルにおいても充電初期から後期にかけてエネルギーシフトが見られなかった。これらの結果から、充電初期では Mn が電荷補償を担っているが、充電後期では遷移金属カチオンではなく、アニオンが電荷補償を担っていると考えられる。

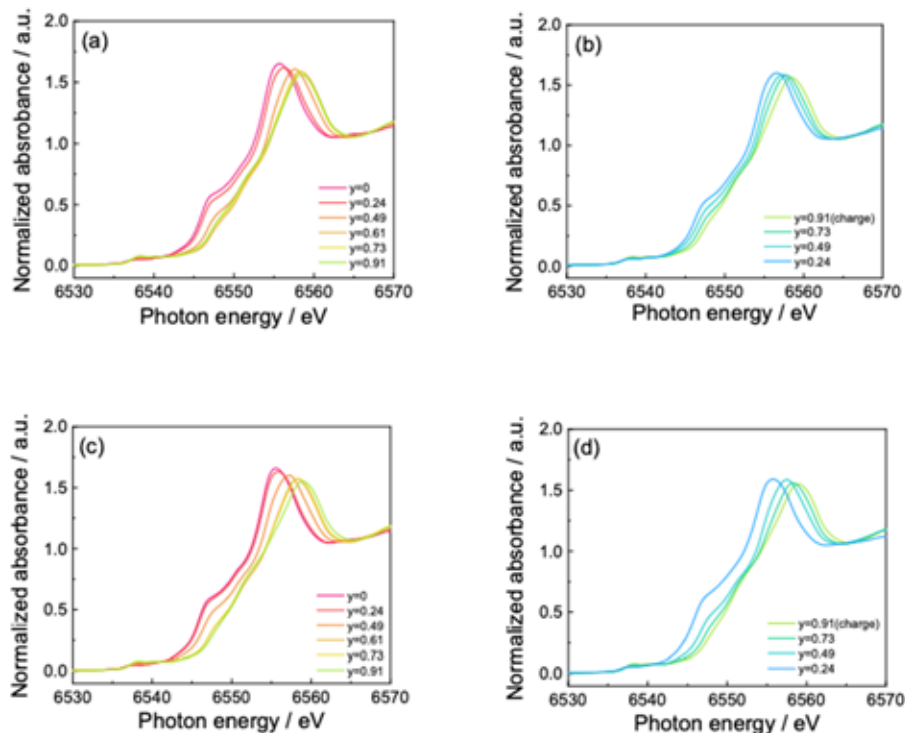


図 1 (a)充電中の $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, (b)放電中の $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の Mn K 吸収端 XANES スペクトル。(c) $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{1.85}\text{N}_{0.10}$ の充電時、(d) $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{1.85}\text{N}_{0.10}$ の放電時の Mn K 吸収端 XANES スペクトル。

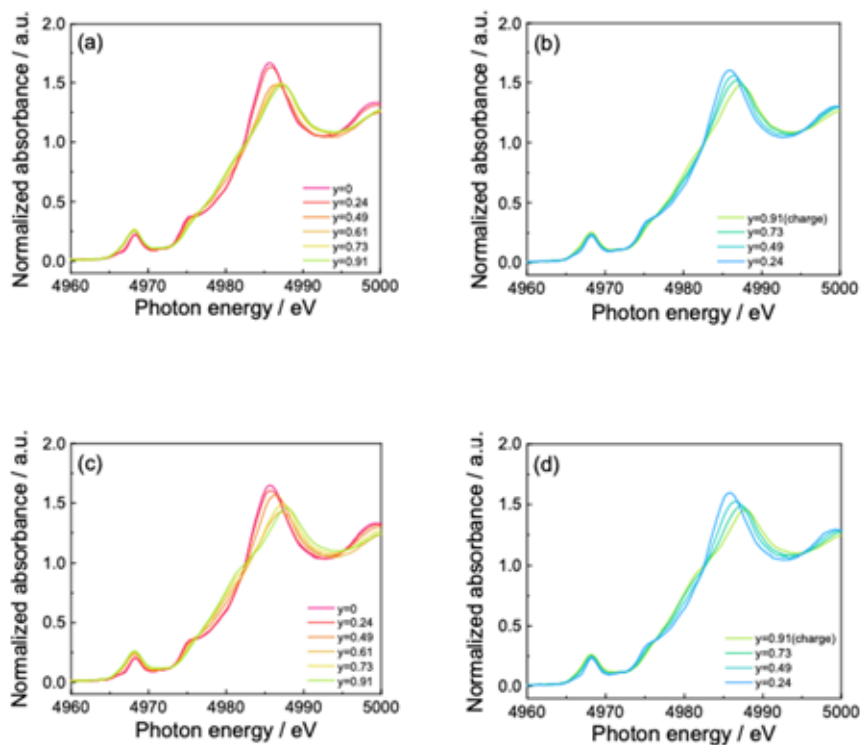


図2 (a)充電中の $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, (b)放電中の $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の Ti K 吸収端 XANES スペクトル。(c) $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{1.85}\text{N}_{0.10}$ の充電時、(d) $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{1.85}\text{N}_{0.10}$ の放電時の Ti K 吸収端 XANES スペクトル。