

高容量リチウム電池電極材料リチウム過剰層状岩塩型酸化物の電子状態及び局所構造解析

Electronic and Local Structural Study for Li-rich Layered Rocksalt-type Oxides for High-capacity Lithium Battery Electrodes

水野 善文, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 菅野 了次
Yoshifumi Mizuno, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno

東京工業大学大学院総合理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

高圧合成したリチウム過剰層状岩塩型酸化物, $\text{Li}_{1.2+x}(\text{Mn}_{0.675}\text{Co}_{0.1625}\text{Ni}_{0.1625})_{0.8-x}\text{O}_2$ の K 吸収端 XAFS 測定を行うことで、初期状態、及び初回充放電時の電子状態変化について調べた。Co, Ni については既報の常圧合成試料と同様の変化を観測した。一方で Mn については初回放電後の電子状態が常圧合成試料と異なっていたことから、高圧合成試料では常圧合成試料と異なる充放電反応機構を示す可能性が示唆された。

キーワード： リチウム電池、正極材料、XAFS、XANES

背景と研究目的：

リチウム過剰層状岩塩型酸化物, $\text{Li}_{1.2}M_{0.8}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) は、初回充電時における酸素脱離を伴う高容量相への転移により、 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の大きな放電容量を示すことから現行材料への置き換えが期待されている[1]。しかし、相転移後の高容量相と初期相との関係は未だに明らかでなく、高機能電極開発には活性化機構の理解が必要である。我々はこれまでに高圧合成法を用いて Li と遷移金属組成比を精密に制御したリチウム過剰層状岩塩型酸化物, $\text{Li}_{1.2+x}M_{0.8}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) を用いて、初期相の組成、構造と電極特性との相関について調べてきた[2]。本課題では、高圧合成法により得られた電極材料の初期状態、及び初回充放電時における電子状態の変化を調べ、初期相と高容量相との関係を明らかにすることを目的とした。

実験：

高圧合成したリチウム過剰層状岩塩型酸化物 $\text{Li}_{1.2+x}M_{0.8}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) は粉末 X 線回折測定で初期平均構造を同定した。電子状態、及び局所構造解析は BL14B2 において透過法 XAFS を用いて行った。XAFS 測定は全て室温で行い、検出器はイオンチャンバーを用いた。高圧合成試料は、アルゴン置換したグローブボックス内で BN 粉末と混合した後に $\phi 10 \text{ mm}$ のペレットを用いてペレット化したものを測定試料とした。ex situ 測定のため高圧合成試料を導電助剤、結着剤と混合した電極を集電体に圧着したものを電極とした電池を作製した。作製した電池を目的の電位まで定電流法で電位を走査した後、充分時間をおいた後に分解し取り出した電極を ex situ 測定用試料とした。

結果および考察：

図 1(a)-(c) に高圧合成した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ の初期状態と、初回充電時 4.4 V, 4.6 V, 及び初回放電時 2.0 V における、Mn, Co, Ni の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。ピークトップのエネルギー値から初期状態の Mn, Co, Ni の酸化数を見積もったところ、それぞれ 4 価, 3 価, 2.5 価であった。

Mn は初回充電時にピークトップが高エネルギー側に連続的にシフトし、 E_0 (Normalized absorbance = 0.5) が低エネルギー側に連続的にシフトしたことから、酸化数が 4 価のまま局所構造が変化していることが考えられる。初回放電 2.0 V では初回充電時 4.4 V と類似の形状を示すスペクトルが観測されたが、ピークトップは初期状態のものと近いエネルギー値を示した。 Li_2MnO_3 [3] や常圧合成した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ [4] では初回放電後のスペクトルが LiMn_2O_4 と類似の形状に

変化することが報告されているが、今回測定した試料ではこれらと異なる挙動を示すことが明らかになった。

Coは初回充電時4.4 Vでピークトップが大きく高エネルギー側にシフトしたことから、Coは4.4 Vまでの電圧範囲で4価まで酸化されたことがわかった。4.6 Vでは、4.4 Vと比較してピークトップの大きなシフト、形状の変化は観測されなかったことから、初期充電時4.4 V以上ではCoの酸化数はほとんど変化しないことがわかった。また、初回放電時2.0 VのスペクトルはLiCoO₂の形状と類似していることから3価への還元反応が起こっていることが考えられる。しかし初回放電2.0 Vのスペクトルは初期状態のスペクトルとは異なるため、初回サイクル後にCo周辺の局所構造が変化していることが示唆された。このような変化は常圧合成で得られたLi_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ [4]でも報告されている。

Niは、Coと同様、初回放電時4.4 Vでピークトップの高エネルギー側にシフトし、4.6 Vでは4.4 Vと大きな差異が見られなかったため、4.4 Vより高電位では酸化数はほとんど変化しないことがわかった。酸化数の変化を見ると、ピークトップのシフトが見られた4.4 Vでは3.5価であったことから、Coとは異なり初回充電時の酸化数の変化が小さいことがわかった。また、放電後2.0 Vでは充電前と類似のスペクトルを示したため、初回充放電サイクルで2.5価/3.5価の可逆的な酸化・還元反応を示すことがわかった。

以上より、高圧合成で得られた試料は常圧合成試料と異なる充放電機構を示すことが示唆された。

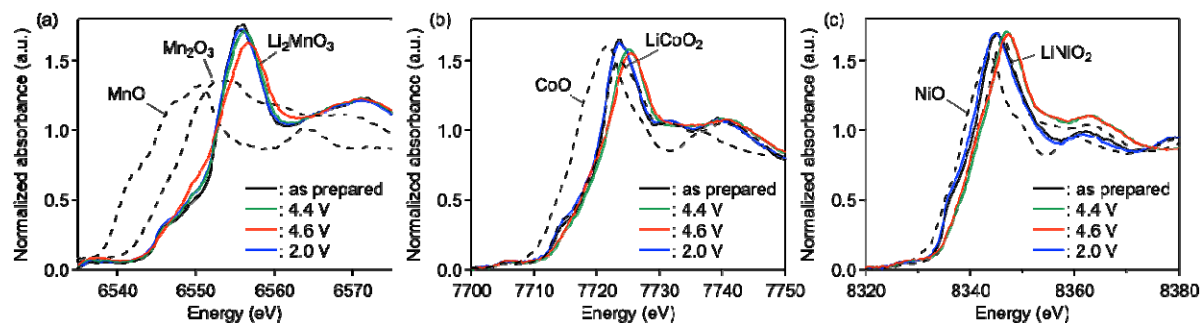


図1. 高圧合成したLi_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂の(a) Mn K吸収端、(b) Co K吸収端、(c) Ni K吸収端 XANES スペクトル

今後の課題：

本実験で得られた価数変化と局所構造変化をもとに、今後、初回充放電時の長周期的な結晶構造変化をX線回折法で調べることで初回充放電時の相変化を総合的に捉え、初期相と高容量相との関係について明らかにする。

参考文献：

- [1] K. Numata et al., *Solid State Ionics*, **117**, 257 (1999).
- [2] H. Chang et al., *J. Power Sources*, **252**, 1 (2014).
- [3] D. Y. W. Yu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A417 (2009).
- [4] A. Ito et al., *J. Power Sources*, **196**, 6828 (2011), 2014B1920.