

軟 X 線によるリチウムイオン電池用高容量正極材料の構造 及び電子状態の研究

Study on Structure and Electronic Properties of Cathode Materials for High Capacity LIB using Soft X-ray Spectroscopy

弓削 亮太, 戸田 昭夫, 黒島 貞則, 佐藤 英行, 宮崎 孝
Ryota Yuge, Akio Toda, Sadanori Kuroshima, Hideyuki Sato, Takashi Miyazaki

日本電気株式会社 スマートエネルギー研究所
Smart Energy Research Laboratories, NEC Corporation

放射光による軟 X 線吸収分光分析を使って、Li 過剰層状正極である $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.3\text{LiFeO}_2$ の段階的活性化処理における充放電機構を明らかにした。軟 X 線吸収分光分析により、4.0-4.8V での充電時と放電時のサンプルを評価した結果、表面部と内部(バルク)で充放電機構が異なることが分かった。表面部では、充電⇒放電において Mn が+4 から+2/+3 に価数変化し、中心部では遷移金属の価数変化は無かった。Fe は、表面、中心部とも価数の変化はなかった。

キーワード： リチウムイオン電池、Li 過剰層状正極、軟 X 線吸収分光法

背景と研究目的：

近年では、リチウムイオン電池を利用した電気自動車、定置型の蓄電システム(家庭用、系統用など)が開発され、グリーンエネルギー、省エネの観点からさらに社会的ニーズが増加すると思われる。しかしながら、現行の材料では電池の容量が十分でなく、利便性、実用性の観点から更なる高容量を持ったリチウムイオン電池の開発が必要不可欠である。さらに高容量化だけでなく低コスト化を実現するためには、Fe もしくは Mn を主な構成要素とする正極材料が望まれ、そのような革新的な材料として主にスピネル構造の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (5V スピネル)、オリビン構造の LiMnPO_4 、層状岩塩構造の Li_2MnO_3 固溶体の 3 種類が期待されている。そのような革新的な材料として層状岩塩構造の Li_2MnO_3 固溶体が期待されている。

我々のグループでは、高容量、且つ、低コストなリチウムイオン電池を開発するため、Li 過剰層状正極材料であり資源的に安価な Fe 含有 Li_2MnO_3 系材料に主に注目し電池応用研究を行っている[1-3]。現在の課題は、主に高容量化メカニズムの解明や耐久性向上である。これらを克服するためには、充放電における正極材料の遷移金属・酸素の電子状態の変化及び構造変化を明らかにする必要がある。これらを捉えるには電極表面と内部(バルク)との情報を区別して解析するのが効果的である。

本課題では Fe 含有 Li_2MnO_3 を正極としたリチウムイオン電池を作製し、その充放電のメカニズムを解明することを目的として、全電子収量法(TEY)と蛍光収量法(FY)の 2 種類の手法を用いた軟 X 線吸収測定を行った。

実験：

正極活物質は、 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.3\text{LiFeO}_2$ の固溶体、負極活物質は黒鉛を使用したラミネートセルを作製した。電解液は、1 M LiPF_6 (ethylene carbonate (EC) / dimethyl carbonate (DMC)=3/7) を使用した。得られたセルは充放電を繰り返しながら段階的に電位を上げていく段階的活性化処理(4.0V-4.8V)を行った[1-2]。放電容量は、4.8V において、240 mAh/g であった。各電位の充電状態と放電状態で測定を止め、ドライ雰囲気下でラミネートセルを解体し、電極を diethyl carbonate (DEC) で十分に洗浄し乾燥させ評価用電極試料を作製した。軟 X 線吸収測定は BL27SU ビームラインで行った。Al プレートに電極をカーボンテープで固定し、X 線を照射した。測定は O の K 端と Fe、Mn の L_{III} 、 L_{II} 端で行い、total electron yield(TEY)モードと fluorescence yield(FY)モードでの測定を同時に行った。

結果および考察：

Fig.1 は、段階的活性化処理における各電位での Mn の L 端の軟 X 線吸収スペクトルである (TEY)。初期充放電の 4.2V では 640.5 eV と 643 eV のピークが観察され、 MnO_2 との比較から 4 価であることが分かった。4.4V の放電において、4 価のピークが減少し、639.8 eV と 641.5 eV のピークが出現した。 MnO と Mn_2O_3 との比較から、これらは 2 価と 3 価のピークであることが分かった。また 4.8V の充電では 4 価に戻った。FY モードでは、TEY モードに比べ価数変化が顕著に観察されなかった。一般的に TEY モードのスペクトルは FY モードのものよりも表面敏感であるため、正極材の表面において 4 価から 2 価へ可逆的に価数変化し、バルクでは価数変化がないことが分かった。

Fe の L 端の軟 X 線吸収スペクトルでは、ピーク位置の変化はなく、表面とバルクで価数の変化は観察されなかった。しかしながら、TEY、FY とともに 4.4V の放電から 717.5 eV 付近にブロードな新たなピークが検出された。これは、Mn の価数変化の開始電位と同じであるため、Fe の電子状態が変化しているために起こっている可能性がある。また、O1s スペクトルから、特に充電時に電位を上げることで酸素の状態が大きく変化することが分かった。

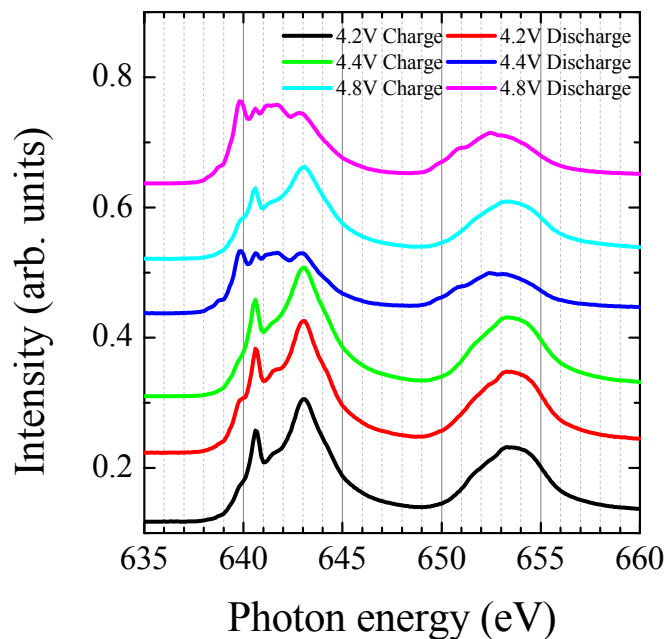


Fig.1. Mn L 端スペクトル (TEY)

今後の課題：

高容量化のメカニズムとして、Mn は活性化過程の充放電で表面部と内部では状態が異なり、表面部では価数変化が起こっていた。また、酸素が充放電に関与している可能性が高くなった。今後は、サイクル前後の正極材料の価数変化や電子状態を明らかにし、劣化原因を特定し耐久性向上について検討する。

参考文献：

- [1] 中原謙太郎、他、第 52 回電池討論会、P106.
- [2] K. Nakahara, et al., *J. Electrochem. Soc.* **159**, A1398 (2012).
- [3] 中原謙太郎、他、第 53 回電池討論会、P148.