

硬 X 線光電子分光を用いた酸化物コートした Li_2MnO_3 正極の充放電時の電子状態変化の解明

A Study on Reaction Mechanism of Oxide-Coated Li_2MnO_3 Cathode using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

弓削 亮太, 黒島 貞則, 河野 直樹, 成田 薫
Ryota Yuge, Sadanori Kuroshima, Naoki Kawano, Kaoru Narita

日本電気株式会社 IoT デバイス研究所
IoT Devices Research Laboratories, NEC Corporation

Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 は、高容量・低コスト・高安全性の次世代正極材である。今回我々は、HAXPES を使って酸化物コーティングした正極の充放電時の結合状態について検討した。その結果、Fe 以外はコーティングの有無で大きな変化がなかった。Mn は、充電状態で主に 4 価であり、放電状態で一部 2 価である。Ni は、充電状態で 3、4 価であり、放電状態で 2 価であった。Fe は主に 3 価であるが、価数変化が確認された。また、放電状態で過酸化イオン (O^-) の生成を確認し、酸素による電荷補償が存在することが分かった。

キーワード： リチウムイオン二次電池、Li 過剰層状正極、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

近年、リチウムイオン二次電池は、携帯電話などの民生用途、電気自動車などの車載用途、再生可能エネルギーの出力平準化等の産業用途に利用され、さらに社会的ニーズが増加している。しかしながら、現在のリチウムイオン二次電池では、エネルギー密度が大きくないため、電気自動車用途の場合十分な航続距離が得られないという課題がある。利便性、実用性の向上のために、更なる高容量リチウムイオン二次電池の開発が必要である。

我々は、高容量リチウムイオン二次電池を実現するため、正極に Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 系材料を使用した電池研究を行い、すでに 8 Ah 級の大型セルでおよそ 270 Wh/kg を実現している[1]。現在の電池の課題は、充放電サイクル時の容量維持率の向上とサイクル時の正極から発生するガス発生抑制である。これらは、正極活物質表面を酸化物でコーティングすることで改善できる[2-3]。この特性改善のメカニズムを明らかにするには、充放電時の電極表面の結合状態や生成物を調べる必要がある。通常の表面敏感な XPS では、電極内部の情報を得ることができないため、分析深さが XPS に比べ数倍大きい HAXPES での分析が有効である。今回我々の目的は、酸化物コーティングした正極材と未コーティングの正極材の電極の充放電時の結合状態や生成物の情報を得ることである。また、セルの開封、装置への搬送を不活性雰囲気下で行うことで、正確なデータを得ることを目的とした。

実験：

正極活物質は、未コーティング及び酸化物コーティングした $\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_2$ ($0.15\text{LiFeO}_2 \cdot 0.15\text{LiNiO}_2 \cdot 0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3$)、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。正極材の表面には Sm_2O_3 をコーティングし、電解液は 1 M LiPF_6 ((ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC) = 3/7) を使用した。得られたラミネートセルを 1.5–4.5V の電圧範囲で活性化処理を行った[4]。活性化処理後の放電容量が Sm_2O_3 コーティング、未コーティングで、それぞれ 255、260 mAh/g を示した。その後、充電状態の電極作製のため 4.5 V まで充電した。活性化処理後（放電状態: Dis）及び充電後（充電状態: Ch）の電池をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で開封し、DEC で洗浄し、十分に乾燥させて評価用電極を作製した。評価用電極は、アルゴン雰囲気下で HAXPES 装置内に移動させ、大気や水分の影響を取り除いた。HAXPES 測定は BL46XU ビームラインを使用した。測定は、励起 X 線のエネルギーを 7.95 keV とし、光電子の取り出し角 (TOA) は、80° で固定して行った（検出器：VG-Scienta R4000、バスエネルギー：200 eV、スリット形状：

curved 0.5 mm)。得られたデータのエネルギー軸は、Me-O 結合の結合エネルギーを 529.0 eV として校正した。

結果および考察：

Fig. 1 は、O1s、Mn2p、Fe2p、Ni2p の HAXPES スペクトルである。O1s の 529.0 eV と 531.0 eV は、それぞれ酸素に結合した遷移金属と過酸化物イオンのピークである[5]。従って、放電状態で過酸化物イオン (O⁻) の生成を確認した。Mn2p の 640.2 eV と 641.2 eV は、それぞれ、Mn²⁺ と Mn⁴⁺ のピークであり、Ni2p の 854.0 eV と 855.6 eV は、それぞれ Ni²⁺ と Ni^{3+/4+} である。そのため、Fe 以外は、HAXPES スペクトルにおいて、コーティングの有無で大きな変化がなかった。Mn は、充電状態で主に 4 価であり、放電状態で一部 2 価である。Ni は、充電状態で 3、4 価であり、放電状態で 2 価であった。Fe は主に 710.2 eV のピークが確認され、充放電に関係なく 3 価が存在するが、コーティングした正極は充電状態で高エネルギー側にショルダーピーク (矢印) が出現し、価数変化が確認された。また、未コーティングの場合のみ放電状態で新たなピーク (*) が観察された。この結果から、Sm₂O₃ のコーティングは正極材の主に Fe に効果が有ると予想された。O1s の充電後は、534.7eV のピークが検出され、電解質 LiPF₆ の分解生成物である Li_xPF_yO_z が生成していると思われる。しかしながら、放電状態で Li_xPF_yO_z に由来するピークが検出できないため、生成物の起源の含め今後検討する必要がある。

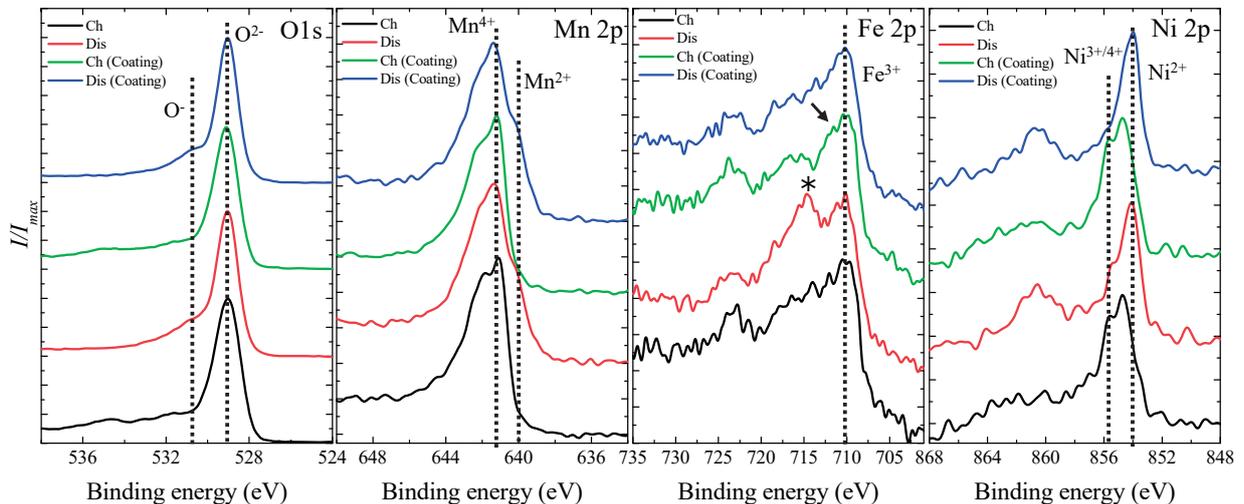


Figure 1. O1s、Mn2p、Fe2p、Ni2p の HAXPES スペクトル.

今後の課題：

今回の HAXPES 結果と励起光源に Al K α や Mg K α を用いた汎用の XPS 装置による表面情報を合わせた深さ方向の組成変化と軟 X 線吸収分光による表面とバルク状態の電子状態の分析を行うことで、正極活物質への酸化物の表面コーティング効果を明らかにする。

参考文献：

- [1] R. Yuge et al. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1881 (2016).
- [2] 弓削亮太 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2015A1966.
- [3] R. Yuge et al., The 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2016), 927 (2016).
- [4] K. Nakahara et al., *J. Electrochem. Soc.* 159, A1398, 2012.
- [5] R. Younesi et al., *Chem. Mater.* 25, 77, 2013.