

炭素熱還元処理による Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 正極の 高容量化メカニズムの検討

A Study of Large Capacity Mechanism in Fe- and Ni-Containing Li_2MnO_3 Cathode using Carbothermal Reduction Treatments

弓削 亮太, 黒島 貞則, 柴 美香, 河野 直樹
Ryota Yuge, Sadanori Kuroshima, Mika Shiba, Naoki Kawano

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 ($\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_2$) は、高容量・低コスト・高安全性の次世代正極材であり、その初期放電容量は 250 mAh/g 以上になる。最近、炭素熱還元処理することで、約 300 mAh/g に容量が向上することが分かった。今回我々は、HAXPES を使って炭素熱還元処理を行っ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、通常の正極に比べ、炭素熱還元処理を行うことで Ni の価数変化の割合が増加する知見を得た。この結果から、Ni が容量向上に関係があることが分かった。

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、社会的ニーズがさらに増加している。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、それを実現するために低コスト且つ高い安全性が期待できる Fe 及び Ni 固溶 Li_2MnO_3 正極材料 ($\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_2$) を使用し、すでに 8 Ah 級の大型セルで 270 Wh/kg を実現している[1]。更なる高容量化のためには、正極材料自身の容量を向上させる必要がある。最近我々は、上記 Li 過剰層状正極を炭素熱還元処理することで従来の 250 mAh/g の初期放電容量が約 300 mAh/g に向上することを見出した[2]。しかしながら、その容量増加のメカニズムは明らかになっていない状況である。今回、炭素熱還元処理を行った正極の充放電前の未処理電極、充電状態、及び、放電状態の遷移金属の結合状態を硬 X 線光電子分光(HAXPES)により評価した。また、セルの開封、装置への搬送を不活性雰囲気で行うことで、正確なデータを得ることを試みた。

実験：

正極活物質は、 $\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.11}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_2(0.15\text{LiFeO}_2 \cdot 0.15\text{LiNiO}_2 \cdot 0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3)$ 、対極は Li 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)/diethyl carbonate (DEC) = 3/7) を使用した。炭素還元正極活物質は、上記正極活物質をポリエチレングリコール水溶液に加えて濃縮乾固した後、窒素雰囲気下 350°C の温度で 3 時間熱処理することで得られた (As-prepared_C)。作製したセルを 1.5–4.8 V の電圧範囲で活性化処理を行った。その後 4.8 V まで充電した。活性化処理後(放電状態: Dis、炭素熱還元処理 Dis(Dis_C))及び充電後(充電状態: Ch、炭素熱還元処理 Ch(Ch_C))のセルから評価用電極を作製した。セルは、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)。

結果および考察：

Fig. 1 は、Fe2p、Ni2p、Mn2p の HAXPES スペクトルである。Fe2p は主に 710.8 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。炭素熱還元処理により、充放電状態で 715.0 eV に強いピーク(*)が出現した。このピークは、電解液との反応で得られる FeF₃ 等の可能性がある[3]。Ni、Mn では、炭素熱還元処理の有無で大きな差異がないことから、Fe が支配的に反応している。Ni2p は、854.8 eV にピークがあり初期状態で 2 価である。充電状態で高エネルギーにショルダーピークが出現することから、3 または 4 価になる。充電状態でのショルダーピークの強度を比較すると、炭素熱還元処理の方が大きな強度であり、高価数成分の割合が高いことが分かった。Mn2p は、主に 642.0 eV のピークが確認され、未処理電極及び充電状態は 4 価である。放電状態では、640.7 eV 付近にショルダーピークが出現した。従って、Mn は、還元され Mn²⁺になることが分かった。以上のことから、高容量化の主な原因として、Ni の充放電における大きな価数変化が考えられる。しかしながら、Li 過剰層状正極は、酸素による電荷補償も考えられることから[4-5]、更なる検討が必要である。

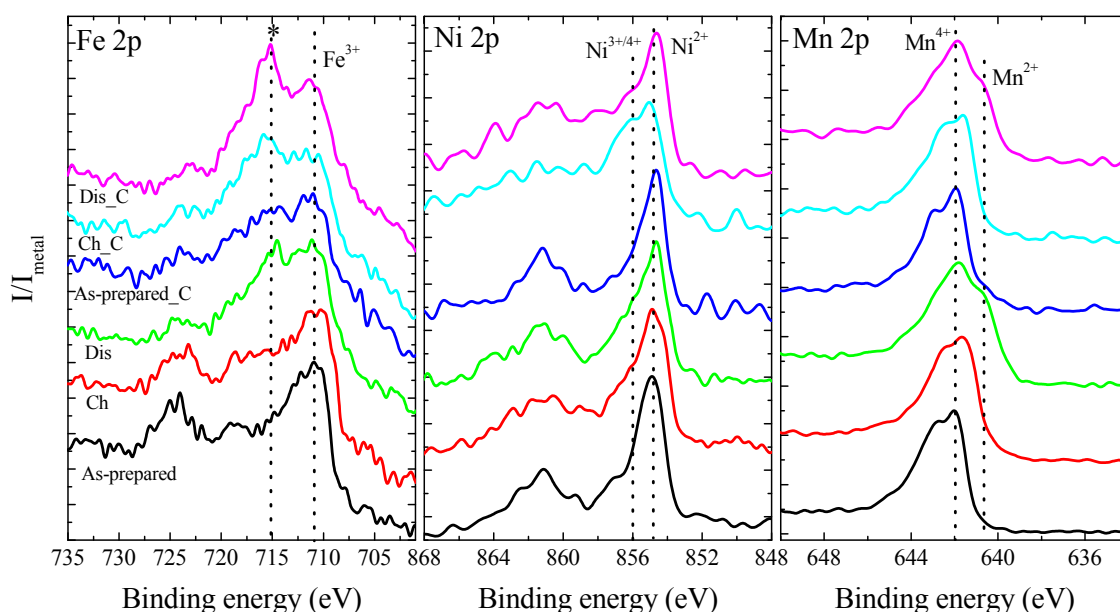


Fig. 1. Fe2p、Ni2p、Mn2p の HAXPES スペクトル。

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 装置による表面分析結果を合わせることで、深さ方向の違いを検討する必要がある。それにより、炭素熱還元処理有無による表面状態の違いが明らかになる。また、どのように酸素が電荷補償に寄与しているか調べるためには、軟 X 線吸収分光によりバルクと表面の情報を得る必要がある。

参考文献：

- [1] R. Yuge et al. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1881 (2016).
- [2] 河野直樹 他、第 57 回電池討論会, pp. 165.
- [3] H. Hori and S. Okada, *Electrochemistry*, **83**, 909 (2015).
- [4] 弓削亮太 他、平成 26 年度 重点産業利用課題報告書(2014B), pp. 70, 2014B1623.
- [5] M. Oishi et al. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 9293 (2016).