

化学的に Li 脱離した $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2.8}$ の初期放電過程におけるマグネシウム挿入に伴う遷移金属の還元挙動と局所構造の変化
Change of Reduction Behavior and Local Structure of Chemically Delithiated $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2.8}$ during Mg Intercalation in First Discharge Process

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Yasuhiro Harada^b, Tetsuya Sasakawa^b

^a東京理科大, ^b(株)東芝
^aTokyo University of Science, ^bToshiba Co., Ltd.

Li 過剰組成の $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ に対して化学的に Li を脱離して $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2.8}$ を合成した。初期放電過程に伴う遷移金属の価数と局所構造の変化を XAFS にて検討した。XANES 領域において酸化状態を、EXAFS 領域より局所構造をそれぞれ検討した。その結果、放電過程において Co の局所構造が顕著に変化することが明らかとなった。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、局所構造

背景と研究目的：

高エネルギー密度を有する蓄電池の中で、リチウムイオン電池はモバイル機器用の電源や電気自動車、定置用電源等に利用されている代表的な蓄電池である。近年、次世代の蓄電池として、リチウムイオン電池を超える大容量な二次電池の開発が盛んである。次世代二次電池として期待されるものの中でも、特に負極に金属マグネシウムを用いた Mg 二次電池は、コストや体積エネルギー密度が優れることから世界的に注目されている。金属マグネシウムは、天然に豊富に存在するため安価であり、また体積当たりの容量は、 $3830 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$ と金属リチウム ($2060 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$) よりも二倍近く大きい容量を示す。従って、Mg 二次電池はリチウムイオン電池よりも高い体積エネルギー密度を実現し得ることが期待されている。現在、Mg 二次電池の実現に向けて、高電位・高容量を示す正極材料の探索が活発に行われているが、工業利用に至った材料は、未だ発見されていない。そこでリチウムイオン電池の正極材料からリチウムを脱離した物質が着目されて、Mg 二次電池の正極として動作することが報告された [1]。さらに、当研究グループはリチウムイオン電池の正極材料の中でも、最も高いエネルギー密度を示す物質の一つである $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ に対して、ソフト化学的にリチウムを脱離することを試みた。当研究グループは、既に上記の物質に対する化学的リチウム脱離に伴う結晶・電子・局所構造解析を実施しており [2]、また Mg 挿入後と脱離後における遷移金属の酸化状態を検討してきた [3]。本課題では Mg 二次電池の放電過程において、遷移金属の還元挙動と局所構造を検討することが目的である。また、放電過程において、Mn, Ni, Co は電気化学特性が異なるため、その最適な組成比を検討する必要がある、さらに化学的に脱離するリチウムの量を検討する必要がある。これまでの研究で、ソフト化学的にリチウムを脱離することにより結晶構造の長距離秩序が乱れることが分かっているため、平均構造解析ではなく局所構造解析が有効である。このような観点から、本研究では X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を実施して、Mg 二次電池の正極材料 $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2.8}$ の遷移金属元素の価数と局所構造の変化を調べて、Mg 挿入過程における遷移金属の還元挙動と局所構造変化を解明することを目的とした。

実験：

試料 $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$ は既報の逆共沈法により合成された。なお、Mn/Ni/Co の組成比は、54/13/13, 56/12/12, 60/10/10 を対象とした。これらの試料から化学的にリチウムを脱離させるために、アルゴン雰囲気下で NO_2BF_4 を溶解したアセトニトリル中に 48 時間攪拌して反応させた。そ

の後、アセトニトリルで洗浄して真空中で乾燥することによって $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ を合成した ($x = 0.9, 1.1$)。これらの試料について放電過程の SOD を 10% 刻みで 10% から 100% まで調整した電極を試料とした。いずれの試料も窒化ホウ素と混合して 10 mm ϕ のペレットを作製し、透過法により XAFS 測定 (室温・大気中) を BL14B2 にて実施した。XAFS および EXAFS 振動の解析は Athena, Artemis を用いて行った。

結果および考察：

粉末 X 線回折測定より、化学的にリチウム脱離した $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ は Li_2MnO_3 型の層状構造に帰属された。また、ICP 発光分光分析より、リチウムの組成は NO_2BF_4 による化学的リチウム脱離によって減少しており $x = 0.9$ と $x = 1.1$ 相当のリチウムが脱離されたことが分かった。さらに、酸化還元滴定を実施した結果、遷移金属の価数が定量されて、単位化学式あたりの酸素数が決定された。その結果、 $x = 0.9$ と $x = 1.1$ の試料で酸素脱離量である δ の値はそれぞれ 0.39 と 0.57 と見積もられた。従って、リチウムの脱離は、酸素の脱離と相関があることが判明し、遷移金属の価数はリチウムの脱離量だけではなく、酸素の脱離量にも影響される可能性が判明した。今回の XAFS 測定では、Mg 二次電池動作に伴う Mn, Ni, Co の価数変化を明らかにするため、Mn, Ni, Co の K 吸収端について XAFS 測定を行った。特に、 $\text{Li}_{0.3}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{1.61}$ の Li 脱離後と Mg 放電後 (SOD 100%) と Mg 充電後における Mn, Ni, Co の EXAFS スペクトル (K 吸収端) を Fig. 1 に示す。この図から明らかのように、Mn は放電に伴い第一近接と第二近接のピークが低下しており、Mn 近傍の原子との距離が一定ではなくなった可能性を示唆する。一方、Ni は初回の放電によって第一近接のピーク強度が高まり、さらに充電後と放電後における EXAFS の変化が小さいことから、放電過程で Ni の変化はほとんどないことが示唆される。Co においては、第一近接ピークも第二近接ピークも放電後に顕著に低下しており、さらに放電後と充電後の変化も大きいことから、放電過程で局所構造的に最も大きく変化する金属元素と示唆される。従って、構造的な変化を抑制するためには Ni の固容量を増やす組成が有効であると考えられ、一方で放電過程における Mg の挿入・脱離を促進するためには、Co の固容量を増やす組成が有効であると考えられる。

今後の課題：

今後は、他の組成における放電過程の EXAFS の変化を検討して、Mn, Ni, Co の放電への寄与を精査する。また、遷移金属組成の範囲をより広げた試料における放電過程の局所構造の変化を明らかにしていく。

参考文献：

- [1] Y. Orikasa et al., *Sci. Rep.*, 4, 5622 (2013)
- [2] N. Ishida, Y. Idemoto et al., *J. Power Sources*, 319, 255-261 (2016)
- [3] N. Ishida, Y. Idemoto et al., *Chem. Lett.*, 10, 1508-1511 (2017)

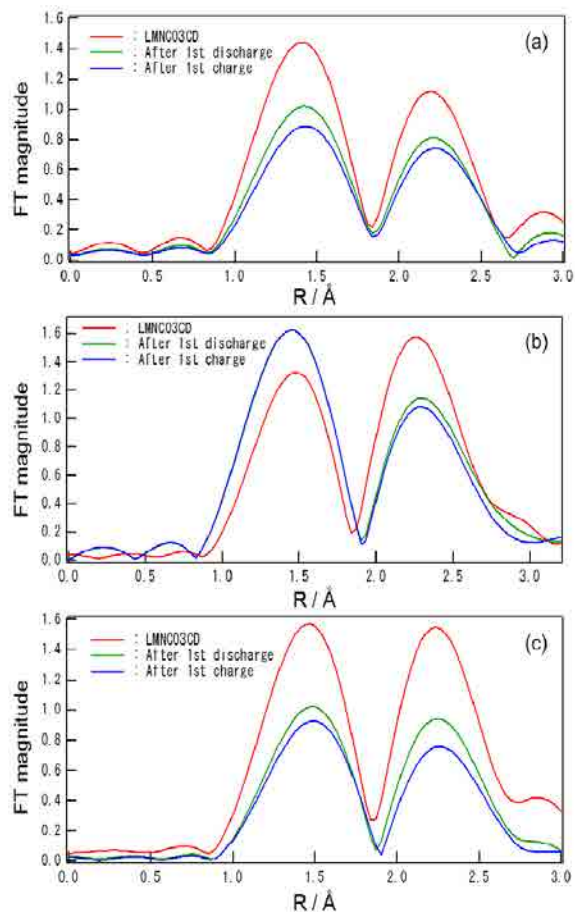


Fig. 1 Fourier transformed EXAFS spectra at (a) Mn K-edge, (b) Ni K-edge and (c) Co K-edge of $\text{Li}_{0.3}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{1.61}$ (LMNC03CD) and the electrodes after first discharge and charge in the Mg cell.