

オペランド XAS 測定を用いたアニオンドープ
Li 過剰系電極材料の電子・局所構造解析
Analysis For Electronic and Local Structures in Anion-doped Li-rich
Cathode Materials during Charge/Discharge Reactions by *Operando* XAS
Measurement

山本 健太郎, 内山 智貴, 内本 喜晴
Kentaro Yamamoto, Tomoki Uchiyama, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、リチウムイオン二次電池用正極材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に窒素ドープを行い、充放電時における電子・局所構造変化を明らかにするために充電中における XAFS(*operando* XAFS)測定を行った。その結果、充電途中までは Mn によって電荷補償がなされるが、充電後期では遷移金属による電荷補償がなされないことが明らかとなった。

キーワード： リチウムイオン二次電池、Li 過剰系正極材料、XANES、EXAFS

背景と研究目的：

地球温暖化抑制のために取り組まれている CO_2 排出の大幅削減の切り札の 1 つとして、プラグインハイブリッド電気自動車、電気自動車の本格的普及に向けた技術開発研究が取り組まれようとしている。この目的達成において鍵となるのが、蓄電池性能の飛躍的向上である。現在開発されている最も高性能な蓄電池はリチウムイオン電池(LIB)であり、多くの携帯電子機器の電源として世界中で使われている。この LIB は急速な発展を遂げてきたが、未だその限界まで性能が引き出されているとは言えない。電気自動車用電源として LIB を利用する場合には、エネルギー密度、パワー密度、高低 温特性、安全性、寿命を大幅に向上させる必要がある。そのため、既存の LIB の性能を大幅に上回る次世代蓄電デバイスの開発が求められている。

Li_2MnO_3 を母体である LiMeO_2 (Me : Mn, Ni, Co 等の遷移金属) に固溶化させたリチウム過剰系と呼ばれる電極はこれまでの層状遷移金属酸化物電極に比べて非常に大きな容量を示すことから次世代電極として注目されている。この系は従来の層状遷移金属酸化物電極とは異なり酸素のレドックス反応がその容量発現に寄与していると考えられているが、詳しい反応機構は明らかになっていない。申請者らは、Ti と Mn を用いた $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の組成で示される Li 過剰系固溶体電極材料において非常に魅力的な特性を確認している。この材料に対し、酸素脱離の抑制を狙った N ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を調製し、電気化学特性を調べたところ、優れた特性を示した。しかしながら、本材料の電荷補償機構は明らかになっていない。本課題ではこの新たに作製した N ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充放電反応時における電子・局所構造変化への影響を *operando* XAFS 測定により明らかにすることを目的とする。本課題によって得られる N ドープリチウム過剰系正極の電子・局所構造の情報と電気化学特性と合わせて議論することで、酸素のレドックス反応を利用した新たな正極材料の設計が可能となる。これにより、高容量なりチウムイオン二次電池の実現が期待される。

実験：

測定試料は $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ および窒素ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ である。XAFS 測定は Ti, Mn K-edge についての電池作動条件下で行った。測定試料をセル化したラミネートセルは X 線を透過することから、図 1 に示したジグにラミネートセルを固定し、試料前後にイオンチャンバーを配置した透過法にて XAFS 計測を実施した。モノクロメータには Si 111 を用いた。

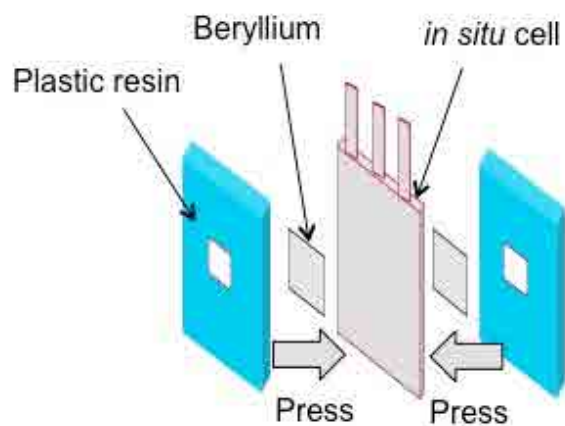


図1. *operando* 透過 XAFS 測定用ラミネートセル

結果および考察：

図1に50°C、C/20 レートにおける $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ および窒素ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の初回充放電測定の結果を示す。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ は初回充電時に4.5 V にプラトーを伴いながら、280 mAh/g の容量を示し、230 mAh/g の放電容量を示した。一方、窒素ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ は初回充放電時に330 mAh/g の充電容量と280 mAh/g の放電容量を示した。窒素ドープを行った正極材料の方がより高い充放電容量を示すことや、高い電流レートでの充放電でも未ドープ試料に比べ容量低下が抑制されていることが明らかになった。

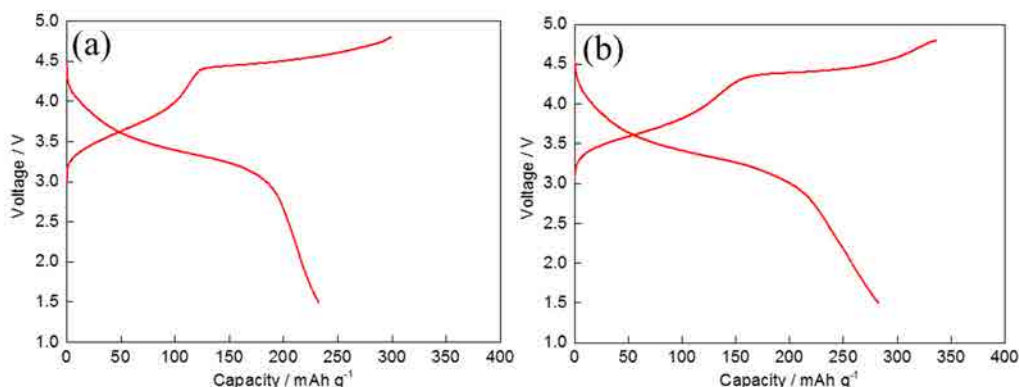


図2. 50°C、C/20 レートにおける $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ および窒素ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の初回充放電曲線

図3には $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の Mn K-edge および Ti K-edge の *operando* XAFS 測定により得られた XANES の結果を示す。Mn K-edge の XANES では $x = 0.47$ までは吸収端が高エネルギー側にシフトしているが、その後の充電ではエネルギーシフトが見られなかった。これは充電途中まで Mn が電荷補償に関与しており、その後は電荷補償に関与していないことを示しており、図2(a)の結果と一致する。Ti K-edge では XANES の形状が変化するもののエネルギーシフトが見られなかったことから、Ti は電荷補償に関与していないと考えられる。窒素ドープ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の Mn K-edge および Ti K-edge の XANES においても未ドープ試料と同様の傾向が見られた。遷移金属の電荷補償がなされていない充電領域では酸化物イオンによって電荷補償がなされていると考えられる[1]。

今後の課題：

XANES では窒素置換体で大きな変化は見られなかった。今後は EXAFS のカーブフィッティングにより局所構造変化を定量的に解析し、電気化学特性向上の理由を明らかにする。

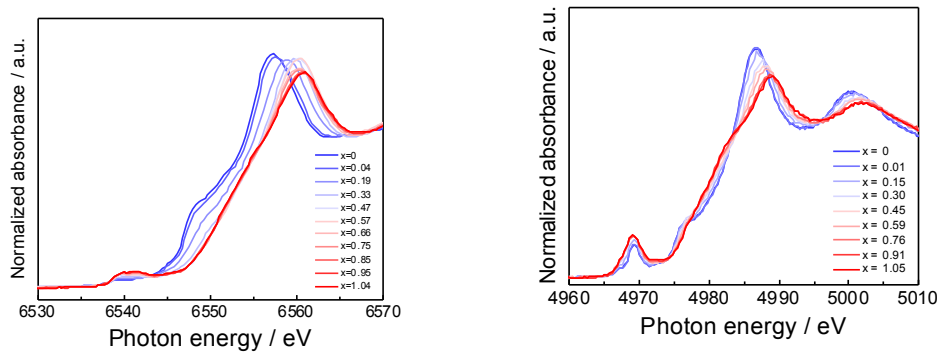


図3. 初回充電時における $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の(a)Mn K-edge および(b)Ti K-edge の XANES

参考文献：

[1] N. Yabuuchi *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 13814 (2016).

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 渡辺様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。