

## 軟 X 線による Fe 固溶 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 正極の充放電時の酸化状態解析 Analysis of Oxidation States for Charge-Discharge of Fe-Substituted $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ Cathode using Soft X-ray Spectroscopy

弓削 亮太, 黒島 貞則, 宮崎 孝, 河野 直樹  
Ryota Yuge, Sadanori Kuroshima, Takashi Miyazaki, Naoki Kawano

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 線吸収分光分析により、Li 層状過剰正極  $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$  電極のサイクル中での電荷補償メカニズムを検討した。その結果、表面近傍において、Mn は充電状態から放電状態で +4 価から +2/+3 に変化した。一方、Ni は初期の活性化段階で +2 価で安定化し、Fe は活性化後不可逆化が進行した。サイクルが進むにつれて、表面上に  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が析出し不可逆化した。バルクでは、Mn は電荷補償に寄与せず、Fe、Ni、酸素が主に電荷補償を担っていた。Ni は、+3(or +4) 価から +2 価に可逆的に変化し、50 サイクルでは不可逆化は見られず、Fe に関しても大きな不可逆化は起こらなかった。酸素は、充放電で酸化還元反応を行い、 $\text{O}_2^{2-}$  から  $\text{O}^{2-}$  に変化し電荷補償を行っていた。

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している。しかしながら、例えば電気自動車は、エネルギー密度が小さく、航続距離が短いという課題があり、現行の材料では利便性、実用性において更なる高容量リチウムイオン電池の開発が必要不可欠である。

我々は高容量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、且つ、資源的に安価な Fe 固溶  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系材料を使用した電池応用研究を行っている。現在更なる高容量化も見据え、Ni も含めた  $\text{FeNiMn}$  の高容量 Li 過剰層状正極の開発を主流に行い、8 Ah 級の大型セルでおよそ 270 Wh/kg を実現している[1]。課題として、高容量化メカニズムの解明、耐久性向上がある。これらを克服するためには、サイクル前後の正極材料の遷移金属・酸素の電子状態の変化を明らかにする必要がある。それ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。前回の実施課題(2012B1210、2013A1310)において、充放電前後の電池を開封後、電極を軟 X 線吸収測定装置に大気中で運び、遷移金属と酸素のスペクトルを評価した。その結果 Fe 固溶  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系の材料において、高容量化は表面近傍の遷移金属の価数変化だけでなく、酸素が充放電の際電子状態変化を起こしている結果を得た[2][3]。しかしながら表面付近には、大気中での反応で得られる炭酸リチウム等の生成物も確認され、正確な情報を得られなかった。従って、より正確な知見を得るためには、大気遮断の状態での電池の開封から測定までを行う必要がある。今回、Fe 及び Ni 固溶  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  正極を使用したセルを、大気遮断の状態での評価することで充放電時の遷移金属や酸素の酸化状態を明らかにする。

### 実験：

正極活物質は、 $\text{Li}_{1.23}\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_2$  ( $0.2\text{LiFeO}_2 \cdot 0.2\text{LiNiO}_2 \cdot 0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )、負極は黒鉛を使用してラミネートセルを作製した。電解液は 1 M  $\text{LiPF}_6$  (ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC) = 3/7)を使用した。得られたセルを活性化処理(activation)後[2]、50 サイクル行った。1.5-4.5 V の電圧範囲で充放電を行ったところ 250 mAh/g の容量を示した。また 50 サイクルまでの容量維持率は、83%であった。評価用電極試料は、1、20、50 サイクルの充電状態と放電状態で測定を止めて、それぞれセルを開封して作製した。セルの開封から軟 X 吸収分光装置への搬送まで、すべて不活

性雰囲気下で行った。軟 X 線吸収分光は BL27SU ビームラインを使用し、測定は O の K 端と Fe、Ni、Mn の  $L_{III}$ 、 $L_{II}$  端で行った。total electron yield(TEY)モードと fluorescence yield(FY)モードでの測定を同時に行い、表面とバルクの情報を同時に得た。TEY 法は 10 nm 以下の深さまでの情報を得る非常に表面敏感な手法であり、FY 法は 100 nm 程度までの情報を得ることができる。

### 結果および考察：

TEY による Fe、Ni、Mn の  $L_{III}$  端の軟 X 線吸収スペクトルから、表面近傍では Mn は、充電状態から放電状態において +4 価から +2/+3 に変化した。一方、Ni は初期の活性化の段階で +2 価で安定化し、Fe は活性化後不可逆化が進行することが分かった。FY による軟 X 線吸収スペクトルから、Mn は充放電でピーク形状が変わらず、価数変化を起こしていなかった。Ni は、+3(or +4)から +2 価に可逆的に変化し、50 サイクルまで不可逆化が確認できなかった。Fe は、活性化後不可逆化が進行した。

Fig.1 は、TEY(表面)、FY(バルク)による O の K-edge の軟 X 線吸収スペクトルである。534.0 eV 以上の領域のブロードな構造は、O1s から金属 4sp と酸素 2p 軌道( $M_{4sp}-O_{2p}$ )への遷移である。529.2 eV のメインピークと ~530 eV のサブピークを持つ 534 eV 以下のプリエッジ構造は、 $M_{3d}-O_{2p}$  の状態への遷移である。Fig.1a から、サイクルが増加すると 531.4 eV のピークが増加する。 $Li_2O_2$  の軟 X 線吸収スペクトルとの比較から[4]、電極表面に  $Li_2O_2$  が形成し、サイクルが進むことで徐々に不可逆化することが分かった。Fig.1b から、充電状態では 530.0 eV のサブピークが放電状態では 531.4 eV のピークに変化している。この変化は可逆的に起こっている。これは、バルクにおいて、放電状態で過酸化物イオン( $O_2^{2-}$ )が形成している可能性を示している。また、放電状態の 540.0 eV のブロードなピークは、充電状態で 542.0 eV へ高エネルギーシフトする。これは遷移金属の酸化還元反応が起こっていることを示している。この結果は、遷移金属の軟 X 吸収スペクトルの結果と一致している。

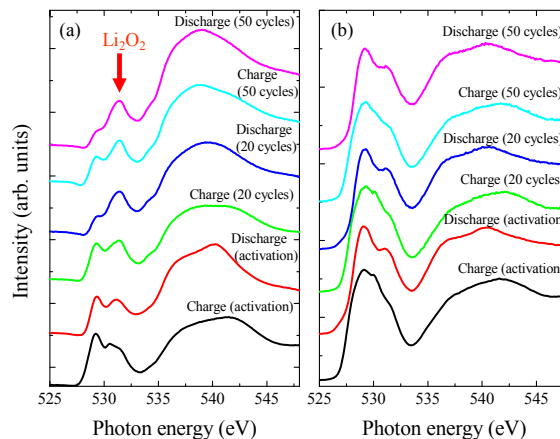


Fig.1. O K 端スペクトル(a: TEY, b: FY)

### 今後の課題：

サイクル前後の軟 X 線吸収測定から、劣化の原因は、表面部からの Fe、Ni の不可逆化と  $Li_2O_2$  の析出であると予想された。従って、活性的な表面をコーティングすることや正極表面と反応しにくい電解液を使用することで、劣化を抑制できると思われる。今後は、表面をコーティングした正極の作製し、劣化抑制が可能かどうか検討する。

### 参考文献：

- [1] 中原謙太郎 他、第 53 回電池討論会, pp. 148.
- [2] 弓削亮太 他、平成 24 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2012B), 2012B1210.
- [3] 弓削亮太 他、平成 25 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2013A), 2013A1310.
- [4] R. Qiao et al., *PLoS One*, 2012, 7, e49182.