

## 化学的に Li 脱離した $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ のマグネシウム挿入・脱離に伴う遷移金属の酸化状態と局所構造の検討

### Examination of Oxidation State and Local Structure of Chemically Delithiated $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ Accompanied by Mg Intercalation and Deintercalation

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

<sup>a</sup>東京理科大, <sup>b</sup>(株)東芝  
<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Toshiba 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  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{2-\delta}$  を合成した。充放電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、放電後に遷移金属が還元されて、脱離した Li のサイトに Mg が挿入されたことが示唆された。

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：

高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池は、モバイル機器を支える電源として利用されており、近年では大型な電気自動車や定置用電源等にまで利用されている。このような展開に伴いリチウムイオン電池を超える大容量な次世代二次電池が要求されている。様々な次世代二次電池の中でも、特に負極に金属マグネシウムを用いた Mg 二次電池は、資源量や体積エネルギーの観点で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、また金属マグネシウムの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。従って、リチウムイオン電池よりも高い体積エネルギー密度を有する二次電池が構築されることが期待される。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世界中で活発に行われている。Mg 二次電池正極材料として工業利用できる材料は、未だ発見されていないが、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は、Mg 二次電池の正極として動作することが報告されている [1]。しかし、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  からリチウムを脱離した  $\text{FeSiO}_4$  は、Mg 二次電池で 2.5 V 以下の電圧のため、リチウムイオン電池のように 3 V から 4 V の高い放電電位を示す電池に対して、エネルギー密度の利得は少ない。そこで、当研究グループはリチウムイオン電池の高容量正極材料である  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$  に対して、ソフト化学的にリチウムを脱離することに着目した。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]、本課題では Mg 二次電池の充放電過程において、遷移金属の酸化数と局所構造変化を詳細に検討することが目的である。また、充放電過程において、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  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  の遷移金属元素の価数と局所構造の変化を調べて、最適な Mg 二次電池正極材料としての設計指針を明らかにすることを目的とした。

#### 実験：

既報の逆共沈法により  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn,Ni,Co})_{0.8}\text{O}_2$  を合成した。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  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  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  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  を合成した ( $x = 0.6, 0.9$ )。これらの試料について放充電過程の SOD および SOC を 33%, 67%, 100% に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 mmφ 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  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  は層状岩塩型構造に帰属された。また、ICP 発光分光分析より、リチウムの組成は  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  による化学的リチウム脱離によって減少しており十分にリチウムが脱離された。一方、遷移金属の組成は所定比であることが確かめられた。電位差滴定で遷移金属の平均価数を評価した結果、およそ四価であることが分かった。従って、遷移金属が四価から還元されることで、Mg の挿入に伴う電荷補償が出来ることが確認された。

本実験では、Mg 二次電池作動に伴う Mn, Ni, Co の価数変化を明らかにするため、各元素の K 吸収端について XAFS 測定を行った。特に、 $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{2-\delta}$  の Li 脱離後 ( $x = 0.9$ ) と Mg 電池における放電後 (SOD 100%) における Mn, Ni, Co の XANES スペクトル (K 吸収端) を Fig. 1 に示す。このときの Mg 電池における放電容量は 273 mAh/g と現行の Li イオン電池を超える容量を示しており、次世代蓄電池の正極として有望な正極材料であることを示した。

Fig. 1 から明らかなように、Mn は放電に伴い四価から三価へと還元され、Co は三価から二価付近へと還元され、Ni は二価付近ではあるが放電後に低エネルギー側にシフトしておりわずかに還元されたことが示唆された。放電によって挿入される Mg の量は、その放電容量から算出されて、およそ 0.5 pfu であった。従って、Mg の挿入に伴い、遷移金属は化学式あたりでおよそ一価の還元が生じて電気的中性条件を満たすと考えられる。各元素の XANES のピークシフトは、合計でおよそ一価の還元と整合する変化を示したため、放電に伴い Mg が結晶構造に挿入されたことを示唆する。従って、本研究は  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{2-\delta}$  が Mg 二次電池の正極として作動することを明らかにした。

### 今後の課題：

今後は、他の組成における充放電過程の XANES の変化を検討して、Mn, Ni, Co の充放電への寄与を精査する。また、EXAFS スペクトルのフィッティングにより充放電過程における遷移金属周辺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 (2016)

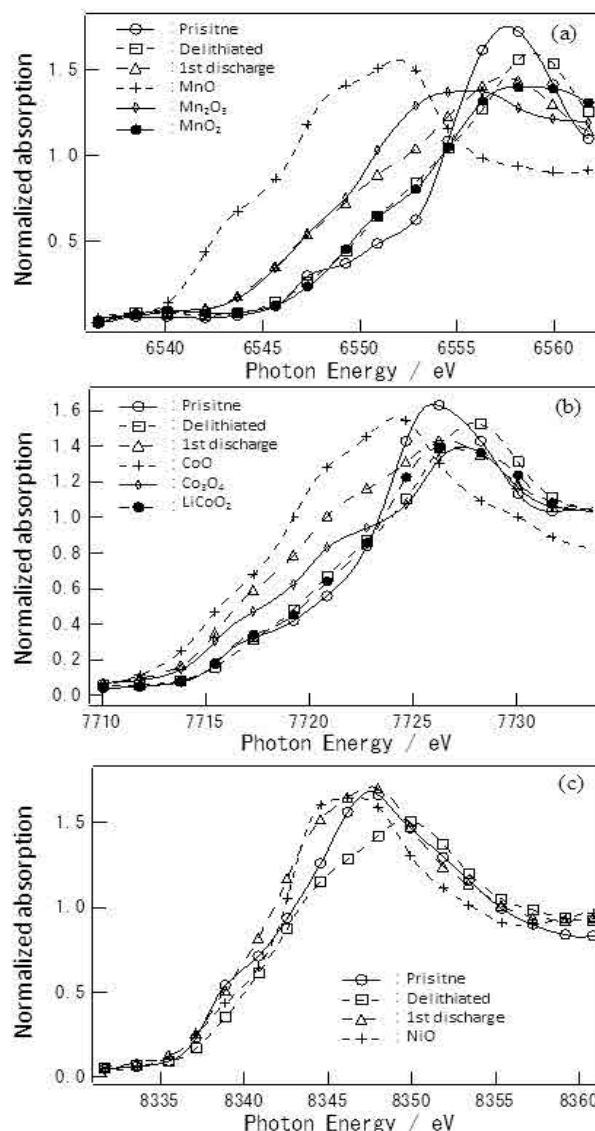


Fig. 1 XANES spectra at (a) Mn K-edge, (b) Co K-edge and (c) Ni K-edge of  $\text{Li}_{1.2-x}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_{2-\delta}$  after delithiation ( $x = 0.9$ ) by  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  and first discharge in the Mg cell.