

酸化物イオンの電荷補償を利用する リチウム電池用マンガン系高容量正極材料

藪 内 直 明*¹

Manganese-based High Capacity Electrode Materials with Anionic Redox for Rechargeable Lithium Batteries

Naoaki YABUUCHI

Manganese-based oxides are attractive as electrode materials for battery applications. As potential high-capacity positive electrode materials, $\text{LiMnO}_2\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ binary system is systematically examined. $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ delivers a large reversible capacity of $\sim 300 \text{ mAhg}^{-1}$ in Li cells. Origin of high-capacity as electrode materials is also studied by soft/hard X-ray absorption spectroscopy. Measurement of O K-edge spectra reveals that charge compensation is achieved by oxidation of oxide ions on lithium extraction, which is a reversible process without oxygen loss. Cyclability as electrode materials and slow electrode kinetics are currently not acceptable for battery applications, but a materials design strategy with such anionic redox is important to develop high-capacity positive electrode materials for advanced lithium batteries in the future.

1. はじめに

電気自動車が市販化されるなどリチウムイオン電池の用途は多様化しており、その市場は拡大を続けている。しかし、リチウムイオン電池の正極材料の変遷に着目すると、過去20年間で大きな変化は見られず、 LiCoO_2 のような層状酸化物やスピネル型Mn系酸化物など1980年代には発見されていた材料が現在でも広く利用されている。リチウムイオン電池のさらなるエネルギー密度向上へ向けて次世代の正極材料が求められている。近年、リチウム過剰正極材料である Li_2MnO_3 系材料が次世代の正極材料として研究されてきたが、 Li_2MnO_3 系材料においてマンガンの形式酸化数は4価であり、それ以上の高酸化数状態になることは考え難い。そのため、高容量を発現する充放電反応機構として、これまで多くのモデルが提唱されてきた。[1-5] 現在ではカチオンである遷移金属イオンでは

なく、アニオンである酸化物イオンの酸化により充電時の電荷補償が行われるという考え方が主流となっている。しかし、 Li_2MnO_3 系材料では酸化物イオンによる電荷補償の結果として初回充電時に一部の酸素は酸素分子として不可逆的に脱離し、同時に結晶構造の再構築が進行することが知られている。[6] また、酸化物イオンによる電荷補償が Li_2MnO_3 系と比較して安定に進行する系として、 $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ などの材料も報告されている。[7]

2. アニオンによる電荷補償の安定化

このような酸化物イオンによる電荷補償を積極的に利用するような電極材料設計により、従来型正極材料の理論容量（遷移金属イオンの固相酸化還元反応に基づいた容量）を超える高容量材料の発見につながることが期待できる。酸化物イオンが酸化された状態として、過酸化物イオンや超酸化物イオンが固体として結晶化することが知られているが、このような物質

*1 横浜国立大学 大学院理工学府 化学・生命系理工学

は一般にアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンのような価電子を持たないイオン（例えば過酸化ナトリウム Na_2O_2 、過酸化カルシウム CaO_2 、超酸化カリウム KO_2 ）、もしくは Zn^{2+} や Cd^{2+} など d 軌道が電子に完全に占有された系（例えば過酸化亜鉛 ZnO_2 ）との組み合わせで安定化されることが一般的である。これとは対照的に、二酸化マンガンなどの遷移金属酸化物は過酸化水素の不均化触媒として働くことが知られており、これは過酸化イオンと遷移金属イオンの d 電子との間における電荷移動に起因すると考えられる。また、このような電荷移動は上述した酸素の脱離にも深く関係していると考えられる。そこで、酸化物イオンによる電荷補償を安定化させ酸素脱離を抑制するため、 Li_2MnO_3 のように固体中のリチウム含有量が多く、同時に価電子を持たない遷移金属イオンから構成された酸化物を主骨格とする新しい電池材料について探索を行った。その結果、価電子を持たない Nb^{5+} イオンから構成された Li_3NbO_4 を主骨格とした酸化物において、酸化物イオンによる電荷補償が安定化され、高容量材料となることをこれまでに明らかにしている。[8, 9] また、Nb-Mn 系と Nb-Fe 系材料の詳細な充放電反応機構を比較検討した結果、 Fe^{3+} のような共有結合性の高いイオンを用いた場合は Nb と組み合わせた場合でも酸素脱離を抑制することが不可能であることが確認された。 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ のような比較的強いイオン結合性を持つイオンと Nb を組み合わせることで、特異的に酸素による電荷補償が安定化されることがわかり、また、このことは電池材料としては高価な Nb を他の元素で置き換えることが可能であることを示唆す

る結果でもある。

3. Li_2TiO_3 - LiMnO_2 系酸化物の合成と電気化学特性

高価な Nb の代替を目指し、酸化数は下がるものの、 Nb^{5+} と同じく価電子を持たない Ti^{4+} に着目して材料探索を行った。図 1a に Li_2TiO_3 の粉末 X 線回折図形を示す。 Li_2TiO_3 はリチウムとチタンイオンが規則配列をした、 Li_2MnO_3 と類似のカチオン規則配列型の岩塩型構造に分類可能である。 TiO_6 と LiO_6 が 2:1 の割合で稜共有することでハニカム型の超格子層構造を形成し、Ti と Li は層内で完全に規則配列している。しかし、 $20\text{-}30^\circ$ 付近で観測される Li と Ti の層内の規則配列に由来する回折線がブロードな形状になっており、これは c 軸方向への超格子配列の規則性が低いことに起因している（一種の積層欠陥といえる）。[10] Li_2TiO_3 から全てのリチウムを可逆的に脱離/挿入させることができれば理論容量として通常の層状材料の 1.5 倍以上となる 450 mAhg^{-1} を超える大きな容量が期待できる。しかし、 Li_2TiO_3 はそのままでは電気化学的には不活性な材料である。これは Ti^{4+} が価電子を持たないという特徴に由来し、電気伝導性が低く酸化反応が粒子の最表面でしか進行しないためであると考えられる。電子伝導の問題の改善を目指し、リチウムとチタンイオンの一部について Nb 系材料と同様に d 電子を有する 3 価のマンガンによる置換を試みた。 Li_2TiO_3 は岩塩型に由来する構造（岩塩型と同じく酸化物イオンは立方最密充填構造で Li^+ と Ti^{4+} が六配位サイトを占有している）であることから、図 1c に示したよう

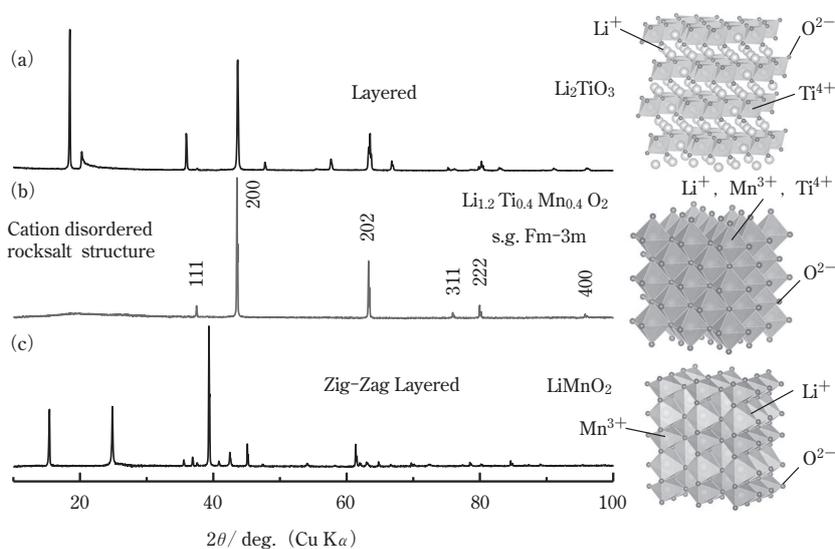


Fig. 1 Comparison of X-ray diffraction (XRD) patterns for the binary system of $x\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (1-x)\text{LiMnO}_2$ ($x = 0, 0.5, \text{ and } 1.0$)

に同じく岩塩型構造を母構造とし、ジグザグ層状型の LiMnO_2 との間における 2 成分系、 $x\text{Li}_2\text{TiO}_3-(1-x)\text{LiMnO}_2$ の組成において材料合成が可能であるか検討を行った。上記組成に従い Mn^{3+} で置換した Li_2TiO_3 系材料の X 線回折図形も合わせて図 1b に示す。 Li_2TiO_3 と LiMnO_2 の割合は $x = 0.5$ とした。これは、層状材料と同じ組成である酸素 2 モルを基準として表記し直すと $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ となる組成である。これ以降は $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ の表記を用いる。図 1b に示した X 線回折図形より Mn^{3+} 置換試料はカチオン不規則配列の岩塩型構造であり、Li, Ti, Mn の規則配列は完全に失われることが確認された。

得られた $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ は電気化学特性の向上を目的として、10 wt% のアセチレンブラックとボールミル処理することで粒子サイズの低減と炭素複合化処理を行った。炭素複合化処理を行った $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ 試料の電気化学特性評価を行った結果を図 2 に示す。一般的にカチオン不規則配列の岩塩型構造では、固体中におけるリチウムの拡散経路を持たないことから電気化学特性が低いことが知られている。[11,12] 近年、カチオン不規則配列の岩塩型構造でも、リチウム過剰型の材料 ($\text{Li}_{1+y}\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$) において、リチウムの脱挿入が進行することが報告されており、これはリチウムイオンの伝導経路がパーコレーションネットワークを形成するためとされている。[13] また、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の 1 電子反応が進行すると仮定した場合、理論容量は 132 mAhg^{-1} となるが、実際に観測された初回充電容量は温度を 50°C とすると 350 mAhg^{-1} を超えている。これは全てのリチウムイオンが固体中から脱離すると想定した容量である 395 mAhg^{-1} の 95% に匹敵する容量であり、遷移金属イオンの酸化還元反応から想定された容量では説明することはできない。また、放電容

量も 300 mAhg^{-1} に迫る容量であり、これは電気自動車で利用されている Ni 系層状材料を大きく超える容量である。また、金属 Li 基準のエネルギー密度で考えた場合でも約 1000 mWhg^{-1} となり Ni 系層状材料を超える値である。

しかし、サイクル特性には課題は残り、20 サイクル後には放電容量は 180 mAhg^{-1} 程度まで減少することが確認された。一方、室温では可逆容量は 200 mAhg^{-1} と低減するが、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の 1 電子反応分を超える容量が得られ、また、比較的優れたサイクル特性を示すことも確認された。Fig.2 に示すように可逆容量の温度依存性が高く、 0°C では 100 mAhg^{-1} まで減少することも確認された。 50°C においては 4.3 V 付近で観測される電位平坦部の容量が多く、この容量の温度依存性が大きいことが確認できる。

4. $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充放電時における電荷補償機構

観測された高容量発現機構の解明を目的として、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ について軟 X 線吸収分光法を用いて充放電時におけるマンガン、チタン、酸素それぞれの電子状態変化を測定した。測定試料は電気化学セルを組み立て、図 3 に示すように異なる充電深度までリチウムを脱離後、グローブボックス内でセルを解体して電極を取り出した後に洗浄と乾燥を行うことで調製した。マンガンの L 吸収端では充電初期 ($\sim 130 \text{ mAhg}^{-1}$) に吸収スペクトルが高エネルギー側にシフトすることが確認され、これは Mn^{3+} の Mn^{4+} への酸化に対応している。しかし、充電容量を 240 mAhg^{-1} 以上とした場合はマンガンの L 吸収端でそれ以上の変化は確認されなかった。また、放電時には吸収スペクトルのエネルギーが再び低エネルギー側へとシフトし、 Mn^{3+} まで

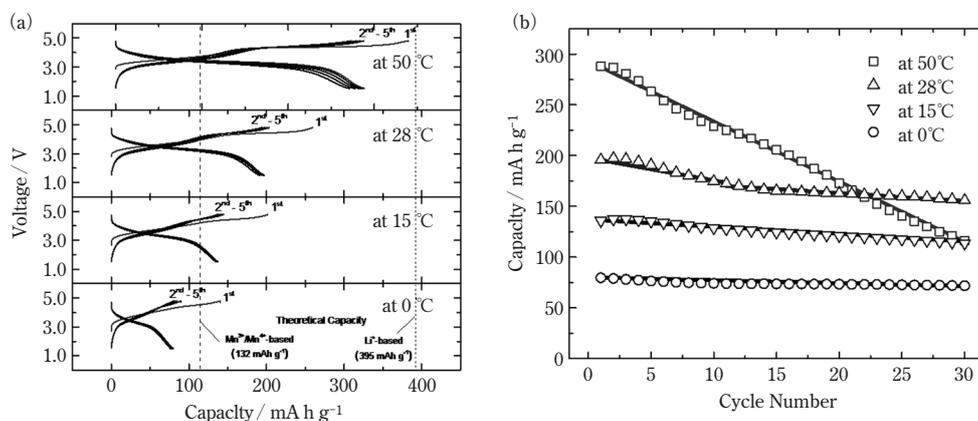


Fig. 2 (a) Charge/discharge curves of $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ collected at different temperatures, and capacity retention is also shown in (b).

可逆的に還元されることが確認された。また、チタンの L 吸収端では充放電時に大きな変化は観察されず、 Ti^{4+} は電荷補償には寄与しないことが確認された。一方、酸素の K 吸収端では充電容量に対応する系統的な変化が 527–533 eV 付近の領域で観測された。充電初期 ($\sim 130 \text{ mAh g}^{-1}$) において 530 eV の pre-edge ピークが低エネルギー側へとシフトすることが確認され、これはマンガンの酸化に伴う変化であると推察される。さらに充電深度を上げていくと、530 eV 付近のピーク強度が系統的に増加することが観測された。また、このような変化は Li_2MnO_3 系の材料の測定結果を元に、酸素 $2p$ 軌道における正孔の形成に起因し [14, 15]、正孔は Mn の t_{2g} 軌道と弱いパイ相互作用することによって安定化されると提案されている。[16] また、このような酸素の K 吸収端の変化は可逆的に進行することも確認されている。

さらに、Mn による電荷補償については、硬 X 線を用いた K 吸収端の測定によっても検討を行った。図 4 に $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ の充電時における硬 X 線吸収スペクトルの変化と EXAFS の解析により Mn の局所構造変化を調べた結果を示す。EXAFS 動径分布関数に着目

すると、充電前の第一近接 (Mn–O) のピークの強度が充電後と比べて低くなっていることがわかる。これは、充電前の試料において、Mn はヤーン・テラー効果の影響を受ける 3 価 ($t_{2g}^3 e_g^1$) の状態として存在しているためであり、局所的な構造の歪を反映した結果である。130 mAh g^{-1} まで充電すると、Mn は 4 価 (t_{2g}^3) になるため、ヤーン・テラー歪が解消され、動径分布関数における第一近接のピーク強度が上昇し、また、吸収スペクトルのエネルギーも 4–5 eV 程度高エネルギー側にシフトすることが確認された。電位平坦部 (130–340 mAh g^{-1}) においては、Mn の L 吸収端での変化は確認されなかったものの、Mn の K 吸収端では充電容量が増えるにつれ、吸収端のピークトップのエネルギーがシフトすることが観測された。このような K 吸収端における酸化数の変化を伴わないスペクトルの形状の変化は、リチウム脱離に伴う格子の歪に由来することが理論計算により確認されている。[17]

これらの結果をまとめると、 $Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ では充電初期の電圧が 3–4 V と上昇する領域で Mn^{3+}/Mn^{4+} の反応が進行し、電位平坦部では酸化イオンが電荷補償に寄与することで高容量が得られると結論付ける

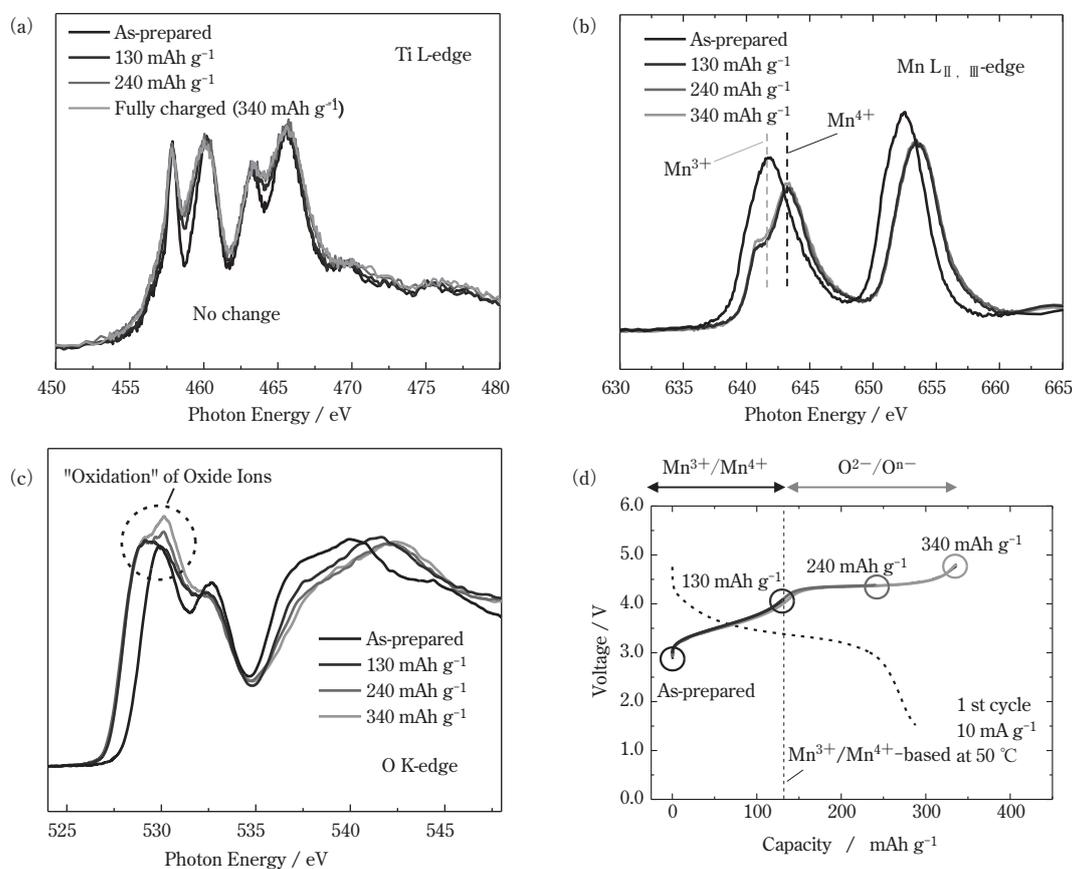


Fig. 3 Changes in soft X-ray absorption (XAS) spectra of $Li_{1.2-y}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ on charge; (a) Ti L-edge, (b) Mn L-edge, (c) O K-edge, (d) the points where the spectra have been collected.

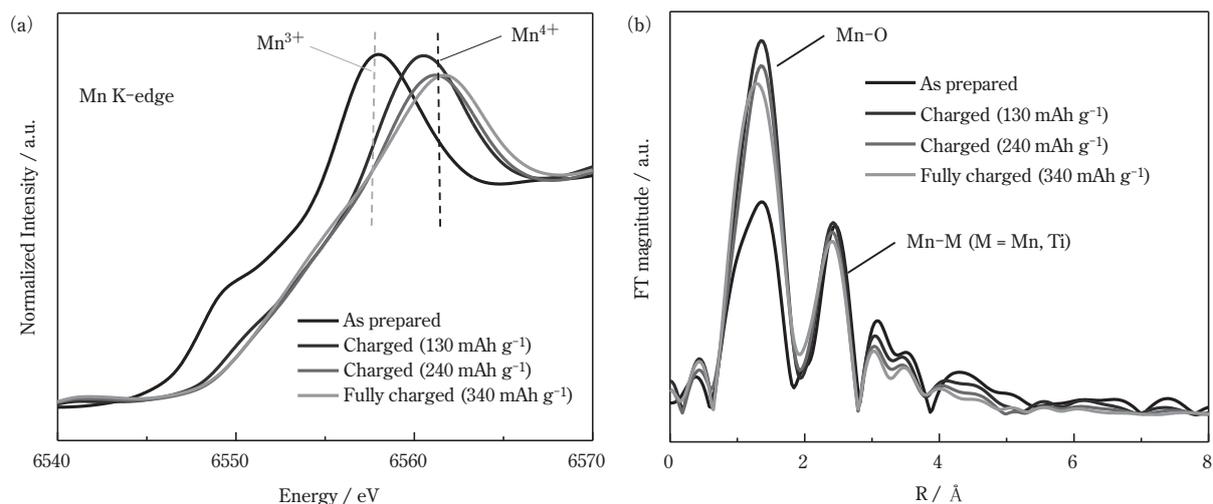


Fig. 4 Changes in hard X-ray absorption (XAS) spectra of $\text{Li}_{1.2-y}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ on charge for Mn K-edge (a), and EXAFS radial distribution functions obtained from (a) is also shown in (b).

ことができる。また、これらの結果と Fig. 2 に示した可逆容量の温度依存性と合わせて考えると、Mn が 4 価まで酸化された後の電位平坦部において、酸素が酸化されることで正孔が形成されるが、電気伝導性（電子と正孔の移動に由来）が低いため可逆容量の温度依存性が高いと考えられる。今後、リチウムの拡散パスの距離を低減させるなどの材料設計を行うことで、室温付近でも高容量が得られる Mn 系電極材料の実現も期待できる。このような、Mn と Ti といった資源が比較的抱負な元素から構成された材料は、低コスト・高性能な電池材料となり得る可能性があり、将来的には電気自動車用の大型リチウムイオン電池での利用も期待できる。

5. おわりに

酸化物イオンによる電荷補償を用いる材料は、現状ではサイクル特性や充放電時の大きな分極（ヒステリシス）など実用化には解決すべき大きな課題が残っているが、本稿で紹介したようにこれまでとは異なった観点から新しい電池材料設計が可能となる。 Li_3NbO_4 や Li_2TiO_3 のように電気化学的には不活性であると考えられていた材料においても、適切に電気伝導性を付与することで固体中からリチウムを脱離させることができる電極材料に変えることができる。実際に Mn 系材料として優れた電極材料が得られることも近年報告されている。[18] さらに、可逆性が非常に高い酸素レドックス特性を有する電池材料も Ru 系であることが報告されている。[19] Li_2TiO_3 と Li_3NbO_4 のようなりチウム過剰材料を考えた場合、さ

らにリチウム過剰量を増やしていくと、リチウムイオンと酸化物イオンのみから構成された Li_2O 系が考えられるが、実際にコバルトをドーブした Li_2O が同様に電極材料として利用できることも報告されている。[20–22] 今後、酸化物イオンの電荷補償を用いた未知の電極材料の発見により、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化につながることを期待できる。これらのリチウム過剰高容量酸化物材料の研究の進展により、Mn を活用した次世代の高エネルギー密度リチウムイオン電池の実現に繋がることを期待してやまない。

6. 謝 辞

本研究の一部の成果は東ソー株式会社と共同で実施することで得られました。また、軟 X 線を用いた放射光測定は立命館大学の太田俊明教授の協力のもと行いました。硬 X 線を用いた放射光測定は高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2015G529 のもとに行われました。

参考文献

1. P. Kalyani, S. Chitra, T. Mohan and S. Gopukumar, *Journal of Power Sources*, 80, 103 (1999).
2. A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chemical Communications*, 2790 (2002)
3. A. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novak, C. S. Johnson, S. H. Kang, M. M. Thackeray and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8694 (2006)

4. T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji and K. Ariyoshi, *J. Mater. Chem.*, 21, 10179 (2011)
5. M. Oishi, T. Fujimoto, Y. Takanashi, Y. Orikasa, A. Kawamura, T. Ina, H. Yamashige, D. Takamatsu, K. Sato, H. Murayama, H. Tanida, H. Arai, H. Ishii, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, A. Mineshige, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 222, 45 (2013)
6. N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai and S. Komaba, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 4404 (2011)
7. M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M. L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 12, 827 (2013)
8. N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato and S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 112, 7650 (2015)
9. N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhara and T. Ohta, *Nat. Commun.*, 7, 13814 (2016)
10. J. Bréger, M. Jiang, N. Dupré, Y. S. Meng, Y. Shao-Horn, G. Ceder and C. P. Grey, *J. Solid State Chem.*, 178, 2575 (2005)
11. R. Kanno, T. Shirane, Y. Inaba and Y. Kawamoto, *Journal of Power Sources*, 68, 145 (1997)
12. M. N. Obrovac, O. Mao and J. R. Dahn, *Solid State Ion.*, 112, 9 (1998)
13. J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier and G. Ceder, *Science*, 343, 519 (2014)
14. M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and T. Ohta, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 9293 (2016)
15. K. Luo, M. R. Roberts, R. Hao, N. Guerrini, D. M. Pickup, Y.-S. Liu, K. Edström, J. Guo, A. V. Chadwick, L. C. Duda and P. G. Bruce, *Nature Chemistry*, 8, 684 (2016)
16. M. Okubo and A. Yamada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 36463 (2017)
17. K. Kubobuchi, M. Mogi, M. Matsumoto, T. Baba, C. Yogi, C. Sato, T. Yamamoto, T. Mizoguchi and H. Imai, *Journal of Applied Physics*, 120, 142125 (2016)
18. J. Lee, D. A. Kitchaev, D.-H. Kwon, C.-W. Lee, J. K. Papp, Y.-S. Liu, Z. Lun, R. J. Clément, T. Shi, B. D. McCloskey, J. Guo, M. Balasubramanian and G. Ceder, *Nature*, 556, 185 (2018)
19. N. Yabuuchi, *The Chemical Record*, 19, 690 (2019)
20. S. Okuoka, Y. Ogasawara, Y. Suga, M. Hibino, T. Kudo, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, Y. Yamada, A. Yamada, M. Oshima, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara and N. Mizuno, *Scientific Reports*, 4, 5684 (2014)
21. H. Kobayashi, M. Hibino, Y. Kubota, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S.-i. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida and N. Mizuno, *J. Electrochem. Soc.*, 164, A750 (2017)
22. Z. Zhu, A. Kushima, Z. Yin, L. Qi, K. Amine, J. Lu and J. Li, *Nat. Energy*, 1, 16111 (2016)