

リチウムイオン電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ の 電子状態の解析

Electronic Structure of the Cathode Material $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ for Lithium-Ion Battery

黒角翔大¹、永村直佳¹、豊田智史¹、堀場弘司^{1,2,3}、組頭広志^{1,2,4}、尾嶋正治^{1,2,3}、
古月翔¹、西村真一¹、山田淳夫¹、水野哲孝¹
東大院工¹、東大放射光機構²、JST-CREST³、JST-PRESTO⁴

リチウムイオン電池正極材料であるオリビン型 LiFePO_4 は低コスト、高い安全性、高出力といった優れた特性を有していることから、注目を集めている。しかし、この材料は大型デバイス用電源への応用を考えた際に、その出力特性の低さに課題があるとされている。そこで本研究では、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 3.4 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li) に対して、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} = 4.1 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li) の高電圧特性を示す Mn を一部置換した正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.5, 1$) に着目した。この正極材料について、充電反応に伴う電子状態の変化を明らかにすることを目的として、X線吸収分光 (XAS) 測定を行った。

図 1(a) に $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.5, 1$) の Fe $2p - 3d$ XAS スペクトルを示す。 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ については 708.1 eV に、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ については 710.2 eV にメインピークが存在し、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への価数変化に伴うスペクトルの変化が明瞭に観測された。次に、図 1(b) に $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ の Mn $2p - 3d$ XAS スペクトルを示す。各スペクトルを比較すると、充電反応に伴うスペクトルの変化は見られず、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ においても、 Mn^{2+} の状態が支配的であることがわかる。この結果は、これまで $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ の酸化反応が進行すると考えられてきた $x = 0.5$ から 0 の領域において、このような反応が進行していないことを意味する。そこで理論計算を行ったところ、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ の充電反応に関与する Fe $3d\downarrow$ 軌道は O $2p$ 軌道とほとんど相互作用していないのに対し、 Mn $3d\uparrow$ 軌道は、 O $2p$ 軌道と強く混成していることが予測された。この Fe と Mn の $3d$ 電子の性質の違いを反映し、 Mn において酸化反応が生じず、 Mn と強く混成している O において、電荷補償が進行している可能性が示唆される。

参考文献: S. Kurosumi *et al.*, J. Phys. Chem. C **115**, 25519 (2011).

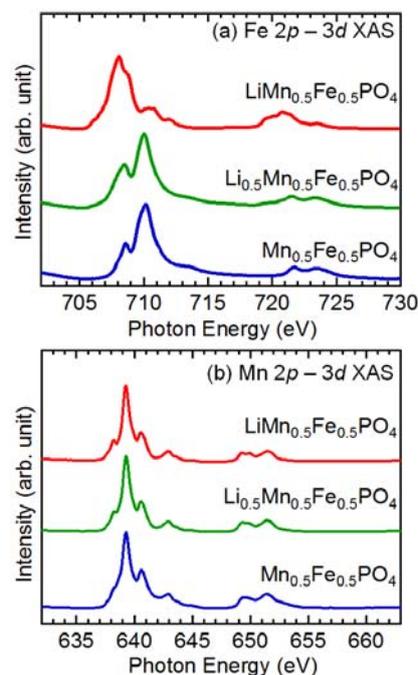


図 1. $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.5, 1$) の (a) Fe $2p - 3d$ XAS スペクトル及び (b) Mn $2p - 3d$ XAS スペクトル