

リチウム正極材料の酸素電荷補償観察

Direct observation of the oxygen ion in Li-rich aluminum manganese layered oxide positive electrode material

大石 昌嗣^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
 Masatsugu Oishi^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a京都大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O₂ 正極材料において、充放電に伴い電極表面では Mn の価数変動が確認されたが、バルクにおいてはその変化は小さかった。O K 端 XAS スペクトルは、充放電に伴い表面とバルクともにプリエッジ領域で変化が観察された。O K 端で見られたスペクトル変化は表面では主に Mn の酸化還元に伴うリガンドホール、バルクでは主に酸化物イオンの酸化還元に対応するものと思われる。軟 X 線 XAS より、酸素が充放電に伴い電荷補償に寄与していることを直接観察することができた。

The charge compensation mechanism of Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O₂ was evaluated using soft X-ray absorption spectroscopy. The valence change of Mn at the charged/discharged states was confirmed from the Mn K XAS spectra in the surface sensitive PEY mode, while Mn almost stayed unchanged in the bulk sensitive PFY mode. The O K pre-edge XAS spectra changes at charged/discharged states in the PEY and PFY modes indicated the electrons from the oxygen sites contribute to the charge compensation. The redox reaction of Mn and O simultaneously proceed at the electrode surface which indicated the formation of the ligand holes. While the redox reaction of the oxygen ion mainly proceeded at the electrode bulk.

Keywords: lithium-ion battery, Li-rich layered oxides, Mn L-XAS, O K-XAS,

背景と研究目的: リチウム過剰系マンガン層状酸化物正極電極は、高容量を示すことから次世代のリチウム蓄電池用正極材料として注目されている。この材料では、酸化物イオンの酸化還元(O²⁻ ⇌ O⁻)の寄与が高容量発現メカニズムとして重要である事が認識されている[1, 2]。我々は、Li(Li_{0.16}Ni_{0.15}Co_{0.19}Mn_{0.50})O₂ に関して軟 X 線を用いた X 線吸収分光法(XAS)により酸素の酸化還元反応の観察を行い、可逆的に酸素が酸化還元に関与していることを示した[3]。この系においては、リチウムイオンの脱離挿入に伴う電荷補償は、Ni, Co, Mn のカチオン及び O であるアニオンの寄与が混在しており、その電荷補償機構は複雑である。そこで、主に電荷補償に寄与すると考えられているカチオン種の Ni と Co を Al に変更した Al, Mn 二元系 Li 過剰系層状酸化物材料を考案した。本研究では、Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O₂ を用いて正極材料としての電極評価を行い、アニオンの電荷補償機構に関して検討したので報告する。

実験: Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O₂ は、逆共沈法を用いて前駆体として Al と Mn の複合水酸化物を作成したのちに、試料を 300°C で 12 時間焼成して酸化物とした。この前駆体酸化物と Li₂CO₃ の固体反応法にて 600°C で 6 時間焼成して合成した。得られた粉末に導電助剤と結着剤を加え合材正極を作製した。正極および負極と参照極(リチウム箔)、セパレータ、電解液(1M LiPF₆, EC/EMC) からなる電池を作製した。カットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価を 50°C で行った。充放電後の電池を Ar 雰囲気グローブボックス内で解体し、電極を DMC で洗浄して乾燥させた。立命館大学 SR センター BL11 にて、大気暴露せずにトランスファーベッセルにて封入した電極の O の K 吸収端及び Mn の L 吸収端の XAS を、部分電子収量(PEY)、全電子収量(TEY)、及び部分蛍光収量(PFY)の測定モードで測定を行った。

結果、および、考察: Fig. 1 に Mn L 吸収端 XAS 測定の結果を示す。1st charged の試料では、MnO₂ のスペクトルとピークが一致することから、Mn⁴⁺ の状態であると考えられる。

PEY スペクトルにおいて、放電に伴う還元及び充電に伴う酸化を示唆するスペクトル変化が観察され、Mn がリチウムイオンの電荷補償に寄与していると考えられる。一方で、PFY スペクトルにおいては、充放電に伴うスペクトル変化は小さいことから、Mn の価数変動は小さいと考えられる。

Fig.2 に O K 吸収端 XAS 測定の結果を示す。PEY スペクトルにおいて、535 eV 以上の領域に観察されたブロードな吸収端スペクトルは、充電に伴い高 Photon Energy にシフトした。このブロードなピークは反結合 σ^* への電子遷移であり、 σ^* 状態は結合距離に敏感であること報告されている[4]。高 Photon Energy へのシフトは金属-O 間距離の減少を示唆しており、これは Mn の酸化反応に伴うイオン半径減少で説明でき、これは Mn L 端 XAS の結果と整合する。また、535 eV 以下のプリエッジ領域においては、充放電に伴いスペクトルの変化が観察され、充電時に吸収スペクトルが増大した。一方で、PFY スペクトルでは、O K 吸収端スペクトル変化は小さかったが、プリエッジスペクトルは PEY と同様に充放電に伴い吸収スペクトルが増大した。

表面敏感である PEY スペクトルの結果より、充放電に伴い電極表面では Mn が電荷補償に寄与していると考えられる。O K 端のプリエッジは、Mn 3d と O 2p による混成軌道の電子状態を反映していることから、充電によるプリエッジ XAS スペクトルの増大は、Mn の酸化反応に伴ってリガンドホールが生成することを示唆している。

一方で、バルク敏感である PFY スペクトルの結果より、電極バルクの Mn の電荷補償への寄与は小さい。しかし、O K 端プリエッジ XAS スペクトルが充電時に増大する変化が観察されており、これは酸化物イオンの酸化反応を示唆している。

以上の結果より、充電過程における酸素による電荷補償を直接観察することに成功した。電極の表面とバルクで酸素の寄与が異なる事が示唆された。

文 献

- [1] T. Ohzuku, et al., J. Mater. Chem., 21, (2011) 10179.
- [2] M. Sathya, et. al., Nature Mater. 12, (2013) 835.
- [3] M. Oishi, et. al., J. Power Sources, 276, (2015) 89.
- [4] J. Zhou, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16

(2014) 13838.

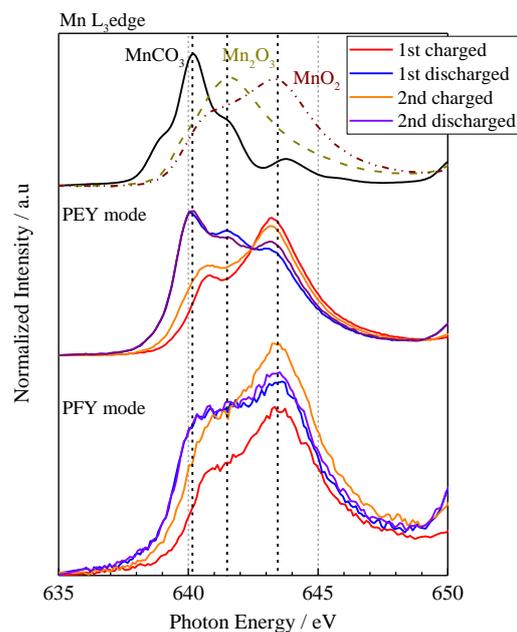


Fig. 1. The Mn L-edge XANES spectra in PEY mode and PFY mode.

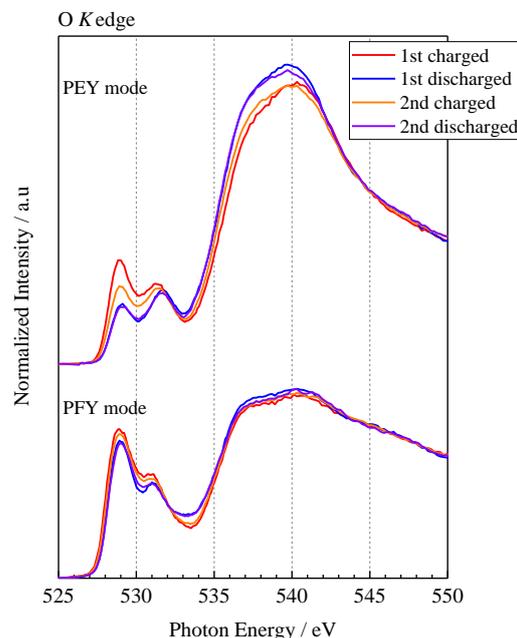


Fig. 2. The O K-edge XANES spectra in PEY mode and PFY mode.