

## リチウム過剰系正極材料の酸素アニオンによる電荷補償の直接観察

## Direct observation of oxygen-anion redox reaction in Li-rich positive electrode materials

大石昌嗣<sup>a</sup>, 井村 亮志<sup>a</sup>, 山岸 弘奈<sup>b</sup>, 渡辺 巖<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Masatsugu Oishi<sup>a</sup>, Ryoshi Imura<sup>a</sup>, Hirona Yamagishi<sup>b</sup>, Iwao Watanabe<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>徳島大学大学院社会産業理工学研究部, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University,

<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ooishi.masatsugu@tokushima-u.ac.jp

リチウムイオン二次電池の正極材料において、Li イオンの脱離挿入に伴う酸素アニオンの酸化還元反応により、酸素アニオンの高価数状態（超酸化物イオンや過酸化物イオン）が安定化し、酸素アニオンが可逆的に酸化還元することが報告されている。しかしながら、本来不安定である高酸化状態の酸素アニオンが、どのような機構で安定化されているかは未だ解明されていない。酸素アニオンの酸化還元反応は、混成電子軌道を形成する金属カチオンの電子状態との関係を考慮する必要がある。LiVO<sub>3</sub>とLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の軟X線吸収分光法を用いた金属カチオンと酸素アニオンの電子状態解析より、LiVO<sub>3</sub>は、Liイオン脱離時にVとOが共に酸化しており、V 3dとO 2pによる混成軌道からの電子脱離を示唆した。一方で、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>は、Liイオン脱離時にMnは還元し、Oは酸化した。Liイオン脱離前後のO K端XASのプリエッジの差分スペクトルが、過酸化物と超酸化物イオンのピークと一致したことから、酸素アニオンの酸化反応によって電荷補償されていることが示された。

The redox reaction in positive electrodes of lithium ion secondary battery, LiVO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, was evaluated by a soft X-ray absorption spectroscopy (XAS). Delithiated LiVO<sub>3</sub> samples showed oxidation from the V L-edge and O K-edge XAS spectra, which implied the extraction of electron from the hybridized V 3d and O 2p orbitals. For delithiated Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> samples, Mn L-edge XAS spectra implied reduction, while O K-edge XAS spectra implied oxidation. The difference O K pre-edge XAS spectra of delithiated samples from pristine sample indicated the formation of the peroxide and superoxide ionic-like states after the delithiation. Hence, the charge compensation in Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> is achieved by the oxidation reaction of oxygen anions.

**Keywords:** Lithium ion battery, positive electrode, V, Mn L-XAS, O K-XAS

### 背景と研究目的

次世代のリチウムイオン二次電池の高容量正極材料としてリチウム過剰系層状酸化物が注目されている。我々は、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>やLi(Li<sub>0.16</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.19</sub>Mn<sub>0.50</sub>)O<sub>2</sub>に関して軟X線を用いたX線吸収分光法(X-ray absorption spectroscopy, XAS)により3d遷移金属L端と酸素 K端の観察を行い、Liイオンの脱離挿入において金属カチオンと酸素アニオンが電荷補償に寄与しており、また酸素アニオンが金属カチオンとは独立した電子軌道を形成し、酸化還元反応に寄与することで、多量のLiイオンの脱離挿入反応を電荷補償していることを報告してきた。<sup>[1,2]</sup>

一般的に、リチウムイオン二次電池の層状酸化物正極材料LiMeO<sub>2</sub> (Me=Co, Ni)のLiイオン脱離挿入に伴う電荷補償は、金属カチオンの酸化還元反応によって説明されてきた。しかし、多量のLiイオンの脱離挿入を目指しているリチウム過剰系層状酸化物電極においては、高電位での充電を行うことから、酸素アニオンの酸化還元反応の寄与が無視できなくなる。<sup>[3]</sup> 一般的には、酸素アニオンの酸化反応によっては、酸素ガスが発生し結晶中から酸素アニオンが脱離するため、材料劣化の原因になる。しかし、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>はLiイオン脱離時に、酸素アニオンが可逆的に酸化還元することが我々

の研究で明らかになった。しかし、本来不安定である高酸化状態の酸素アニオンが、どのような機構で安定化されているかは未だ解明されていない。酸素アニオンの酸化還元反応は、混成電子軌道を形成する金属カチオンの電子状態との関係を考慮する必要がある。よって、本研究では層状酸化物正極材料 $\text{LiVO}_3$ と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ についてXASによる金属カチオンと酸素アニオンの電子状態解析を行った。試料は化学脱離処理によってLiイオンを脱離させた。合材電極試料とは違って、導電助剤やバインダーによる影響を考慮する必要がないことから、軟XASによる解析に適切であると考えた。

## 実験

$\text{LiVO}_3$ と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ は固相反応法にて作製した。試料からLiイオンを脱離させるために、得られた粉末を、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$ を用いてアセトニトリル中にて攪拌し、酸化処理を行った。得られた試料はXRDで構造解析を行った。OのK吸収端及び金属(VとMn)のL吸収端のXAS測定を、立命館大学SRセンターBL-11にて部分電子収量(PEY)、全電子収量(TEY)、及び部分蛍光収量(PFY)の測定モードにて行った。

## 結果、および、考察：

図1に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ のMn L端及びO K端XASスペクトルのTEYモードでの結果を示す。Pristineでは、 $\text{MnO}_2$ とL端ピークが一致しており、 $\text{Mn}^{4+}$ であると考えられ、643.1 eVの $L_{III}$ 端メインピークと640.6 eVの $L_{III}$ 端サブピーク、そして653.4 eVに $L_{II}$ 端ピークを示した。Liイオンを脱離した試料は、 $L_{III}$ 端のメインピーク強度が低下し、サブピーク強度が増加した。 $L_{II}$ 端ピークは低Photon energyへシフトした。これは、Mnの還元を示唆している。図1(b)に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ のLiイオン脱離前後のO K端XASスペクトルと、その差分スペクトルを示した。O K端XASスペクトルも、Liイオン脱離前後で変化が確認された。活性成分を抽出した差分スペクトルは、“過酸化物( $\text{O}_2$ )<sup>2-</sup>”と超酸化物( $\text{O}_2$ )<sup>-</sup>イオンのピークと一致した。つまり、Liイオンの脱離反応は、酸素アニオンの酸化反応( $2\text{O}^{2-} \rightarrow (\text{O}_2)^{2-}$ )によって電荷補償されていることが示された。これは、電気化学処理によってLiイオンを脱離した $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 電極と同じ結果であった。<sup>[1]</sup>

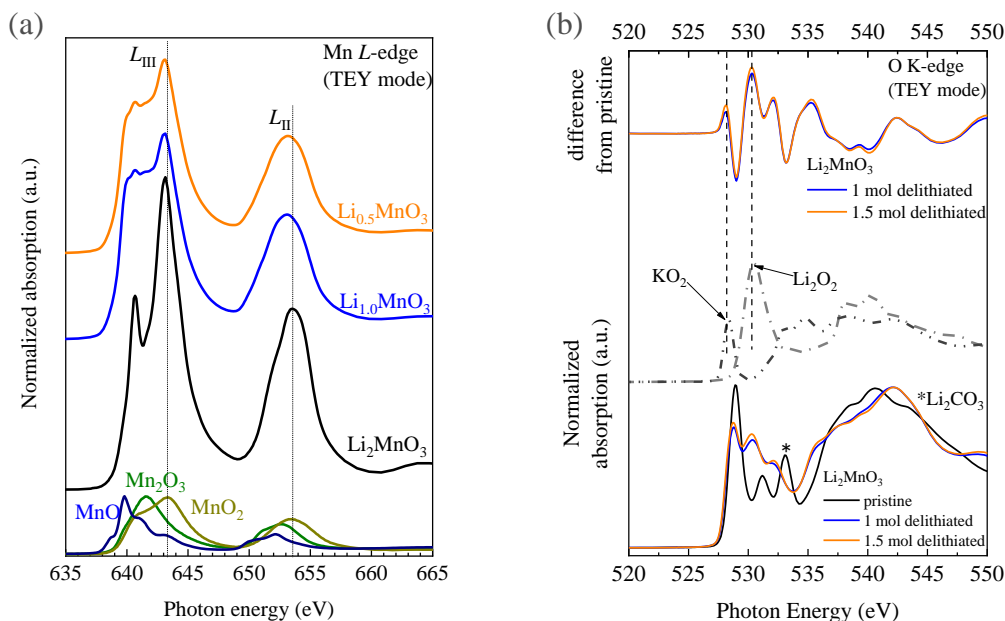


Figure 1. (a) Mn L-edge XAS spectra and (b) O K-edge XAS spectra in TEY mode of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

図2に $\text{LiVO}_3$ のV L端及びO K端XASスペクトルのTEYモードでの結果を示す。図2(b)と(c)にV L端そしてO K端スペクトルを示す。図2(b)より、pristineでは、 $\text{V}_2\text{O}_5$ とL端ピークが一致しており、 $\text{V}^{5+}$ であると考えられ、518.0 eVの $L_{III}$ 端ピークと524.8 eVに $L_{II}$ 端ピークを示した。Liイオン脱離試料は、L端ピークは高 photon energyへシフトしており、Vの酸化を示唆している。図2(c)に $\text{LiVO}_3$ のLiイオン脱離前後のO K端XASのスペクトルと、その差分スペクトルを示した。534eVより高いエネルギー範囲のブロードな吸収端ピークは、Liイオン脱離試料において高 photon energyへシフトした。O K吸収端のエネルギーシフトは金属と酸素の結合距離に敏感であり、高 photon

energy へのシフトは金属-O 結合距離の減少を反映している。これは、Li 脱離試料は、V の酸化反応に伴いイオン半径が小さくなることと一致する。活性成分を抽出した差分スペクトルは、過酸化物や超酸化物イオンのピークと一致していない。よって、 $\text{LiVO}_3$  の Li イオン脱離の電化補償は、V 3d と O 2p の混成軌道からの電子脱離による酸化反応によって電荷補償されていると考えられる。

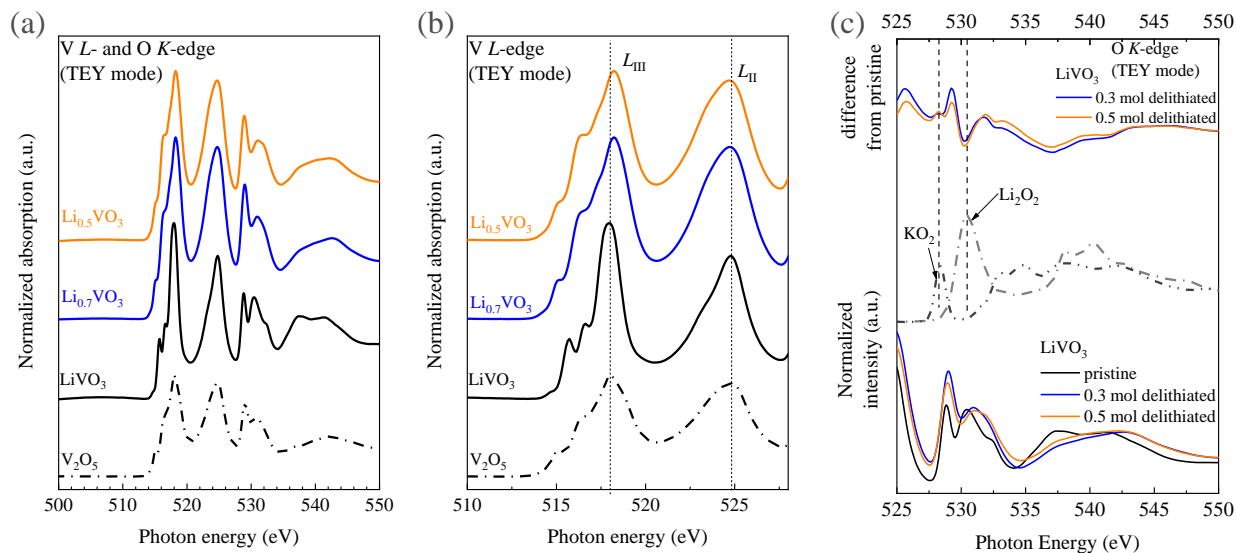


Figure 2. (a) V *L*-edge and O *K*-edge XAS spectra, (b) V *L*-edge XAS spectra, and (c) O *K*-edge XAS spectra in TEY mode of  $\text{LiVO}_3$ .

### 参考文献

- [1] M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and T. Ohta, *J. Mater. Chem. A*, 4, 9293 (2016).
- [2] M. Oishi, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 276, 89 (2015).
- [3] J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.*, 22, 587 (2010).

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22)にて成果公開予定である。