

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^a, 千葉 圭一^a, 柴田 大輔^b, 折笠 有基^b
Masatsugu Oishi^a, Keiichi Chiba^a, Shibata Daisuke^b, Yuki Orikasa^b

^a徳島大学大学院社会産業理工学研究部, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University,

^bThe 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において、リチウムの脱離挿入時の電荷補償として金属カチオンに加えて酸素アニオンが寄与することで、高容量を示すリチウム過剰系層状酸化物が次世代リチウムイオン電池の高容量正極材料として注目されている。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。本研究では、濃厚電解液を用いて充放電サイクルしたリチウム過剰系正極材料を、軟 X 線吸収分光法を用いて金属カチオンと酸素アニオンの電子状態解析を行った。充電時に酸素アニオンの酸化挙動を観察し、濃厚電解液におけるリチウム脱離反応において酸素アニオンが充放電時の電荷補償に寄与することが明らかになった。

For the next-generation lithium-ion batteries, lithium-rich layered oxides, which exhibit high capacity owing to the contribution of redox reaction by oxygen anions in addition to metal cations as charge compensation during lithium desorption and insertion, have been expected as one of the high-capacity cathode materials. The redox reaction of oxygen anions should be considered in relation to the electronic state of metal cations that form mixed electron orbitals. In this study, the electronic states of metal cations and oxygen anions were analyzed by soft X-ray absorption spectroscopy for lithium-rich cathode materials that were charge-discharge cycled using a concentrated electrolyte. The oxidation behavior of oxygen anions was observed at the charged state, and it became clear that oxygen anions contribute to charge compensation during charge-discharge in the lithium desorption and absorption reaction in the concentrated electrolyte.

Keywords: Lithium-ion battery, positive electrode, Mn, Ni, Co 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[1, 2]。我々は、 Li_2MnO_3 や $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ ($\text{Me}=\text{Ni, Co, Mn}$)複合材料に関して軟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することで多量のLiイオンの脱離挿入反応の電荷補償に寄与していることを報告した[3-5]。従来の層状酸化物正極材料 LiMeO_2 では、Liイオンの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。よって、高容量正極材料の研究開発において酸素アニオンの電子軌道の理解が重要となる。電極の酸素の状態観察は大気中の酸素から影響を受けることなどから、電極反応における酸素アニオンの寄与を抽出して測定することが難しい。X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)より、酸化物イオン O^{2-} の酸化による過酸化物/超酸化物イオン(O_2)^{2-/1-}が生成することが他グループより報告されている[6]。しかしながら、表面敏感な分析手法であるXPSでは、材料表面の副反応の影響等を強く受けるため、

高容量発現に寄与する酸素アニオンの電子構造変化を観察することは困難である。また表面の反応のみからはLi過剰系正極材料の高容量特性を説明することはできない。そこで、深さ情報の異なる3つの検出法でXAS測定が可能なBL2およびBL11にて、XASスペクトル解析により電気化学反応に寄与する酸素アニオンの電子軌道変化を観察した。本研究では、リチウムビス（フルオロスルホン）イミド（LiFSA）を用いた濃厚電解液を用いた際のリチウム過剰系層状酸化物の電荷補償メカニズムおよび表面生成物について考察した。

実験

リチウム過剰系材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--}0.6\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ と $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--}0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は固相反応法にて作製した。得られた活物質を用いて合剤電極を作製し、電解液に5.5 mol/L LiFSA: DMC (1:1.1 molar ratio)を用いてLi金属を負極としたセル作製した。50°Cにてカットオフ電位2.0~4.8 V vs Li/Li+で充放電を行った。充放電後のセルをグローブボックス内にて解体し、電極試料を得た。測定用試料は大気非暴露試料輸送・設置システムを用いた。OのK吸収端及び金属(Ni, Co, とMn)のL吸収端のXAS測定を立命館大学SRセンターのBL-2とBL-11にて部分電子収量(partial electron yield, PEY)、全電子収量(partial electron yield, TEY)、部分蛍光収量(partial fluorescence yield, PFY)、及び逆部分蛍光収量(inverse partial fluorescence yield, IPFY)の測定モードにて行った。

結果、および、考察：

図1に $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--}0.6\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ のMnとNiのL端及びO K端XASスペクトルを示す。Pristineでは、 MnO_2 とL端ピークが一致しており、 Mn^{4+} であると考えられる。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。1サイクル充電状態ではスペクトル変化が観察されないことから、 Mn^{4+} であると考えられる。1サイクル放電では 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。10と50サイクル放電状態はより還元している様子が観察された。Niは1サイクル充電状態で高 Photon energy にシフトし、1サイクル放電で低 Photon energy にシフトしており、充放電に伴うNiのredoxによる電荷補償を示している。これらは従来電解液1 mol/l LiPF_6 , EC/DECにおける電荷補償メカニズムと同様の結果である。[7]

O K端PFYモードの吸収端は1サイクル充放電に伴いシフトしており、Ni軌道と混成しているO 2p軌道の電子状態を反映している。図1(f)にO K端XASスペクトルのプレエッジスペクトルを示した。1サイクル充電試料はpristineに対して強度が強くなっており、この photon energy 値が”過酸化物(O_2^{2-})”と超酸化物(O_2^{-})イオンのピークと一致していることから、Liイオンの脱離反応が酸素アニオンの酸化反応($2\text{O}^{2-} \rightarrow (\text{O}_2)^{2-/1-}$)によって電荷補償されていることが示唆される。[3] O K端TEYモードのXASスペクトルはpristineとサイクル後では異なっていることから、充放電サイクルによって電極表面に活物質とは異なる酸化物によって覆われていると考えられる。

図2及び図3に $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--}0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ のMn、CoとNiのL端及びO K端XASスペクトルを示す。1サイクルでは、NiとCoのL端が充電で高 Photon energy 側へ、放電で低 Photon energy 側へシフトしており、NiとCoの酸化還元反応による電荷補償を示唆している。Mn L端のTEYモードは、52サイクル放電試料は低 Photon energy へシフトしていた。これは酸素欠陥の生成を示唆している。O K端スペクトルはプリエッジピークと534 eVから始まるブロードバンドで構成されている。後者はO 1s軌道からMn 4spとO 2p軌道の混成状態への遷移に対応する。534 eV以上のブロードバンドは脱リチウムによって高エネルギー側にシフトした。この高いエネルギーへのシフトはMe-O結合距離の短縮と関連しており、NiとCoのredoxによる電荷補償を反映している。これらは従来電解液1 mol/l LiPF_6 , EC/DECにおける電荷補償メカニズムと同様の結果であった。[8] 図3(c)にK端XASスペクトルのプレエッジスペクトルを示した。プレエッジ構造は、Mn 3d軌道とO 2p軌道の混成状態への遷移に対応している。1サイクル充電試料はpristineに対して強度が強くなっており、 photon energy 値が過酸化物(O_2^{2-})と超酸化物(O_2^{-})イオンのピークと一致していることから、Liイオンの脱離反応が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。[3] O K端TEYモードのXASスペクトルはpristineとサイクル後では異なっていることから、電極表面に活物質とは異なる酸化物で覆われていると考えられる。

参考文献

[1] J. B. Goodenough and Y. Kim, Chem. Mater., 22 (2010) 587.

- [2] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai and S. Komaba, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 4404.
- [3] 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 (2016) 9293.
- [4] M. Oishi, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Z. Ogum, J. Power Sources, 276 (2015) 89.
- [5] M. Oishi, K. Shimoda, S. Okada, R. Imura, K. Yamanaka, H. Yamashige, H. Mizuguchi, I. Watanabe, Y. Uchimoto, T. Ohta, Mater. Today Commu. 25 (2020) 101673.
- [6] E. McCalla, A. M. Abakumov, M. Saubanère, D. Foix, E. J. Berg, G. Rousse, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novák, G. Van Tendeloo, R. Dominko, J.-M. Tarascon, Science 350 (2015) 1516.
- [7] M. Oishi, T. Kawaguchi, Y. Fujita, M. Izumi, S. Hiroi, K. Ohara, N. L. Okamoto, T. Ichitsubo, Chem. Mater., 36, 9 (2024) 4849.
- [8] S. Hiroi, M. Oishi, K. Ohara, K. Shimoda, D. Kabutan, Y. Uchimoto, Small, 18 (2022) 2203412.

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 16th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology and the Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2025)にて成果公開予定である。

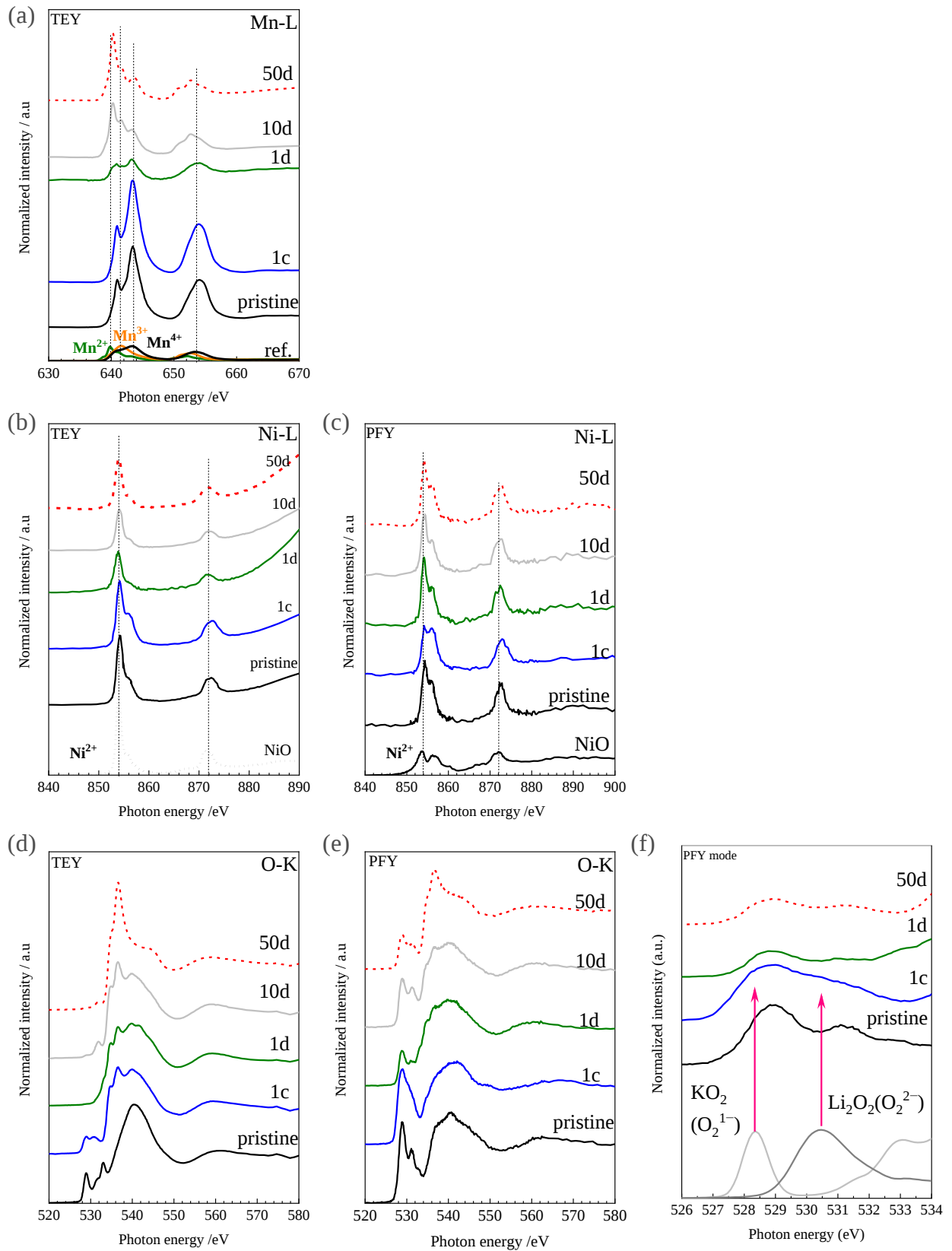


Figure 1. XAS spectra of $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for (a) Mn L-edge TEY mode, (b) Ni L-edge TEY mode, (c) Ni L-edge PFY mode, (d) O K-edge TEY mode, (e) O K-edge PFY mode, and (f) O K-pre edge PFY mode measured at BL2.

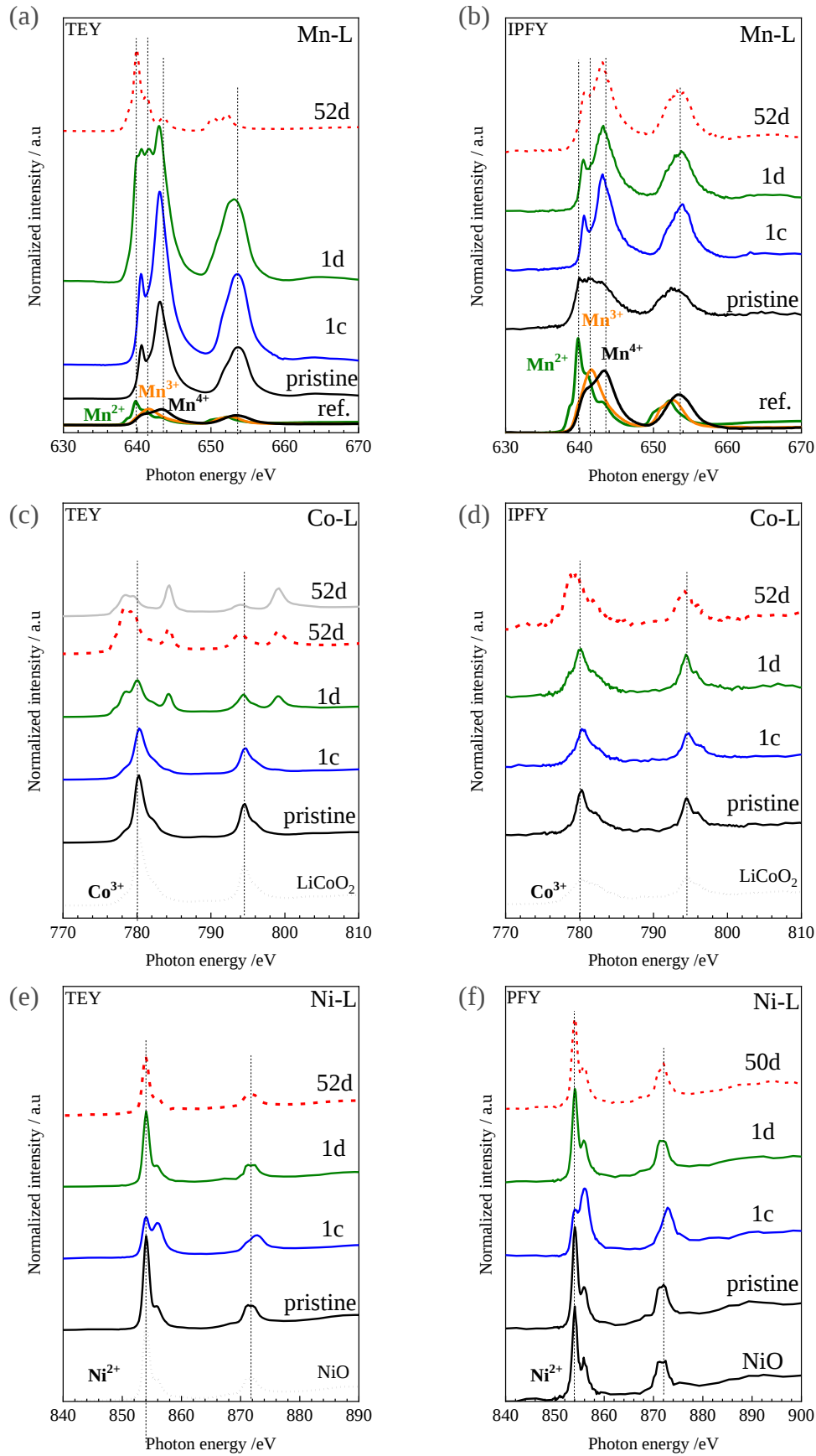


Figure 2. XAS spectra of $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.7\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for (a) Mn L-edge TEY mode, (b) Mn L-edge PFY mode, (c) Co L-edge TEY mode, (d) Co L-edge PFY mode, (e) Ni L-edge TEY mode, and (f) Ni L-edge PFY mode measured at BL11.

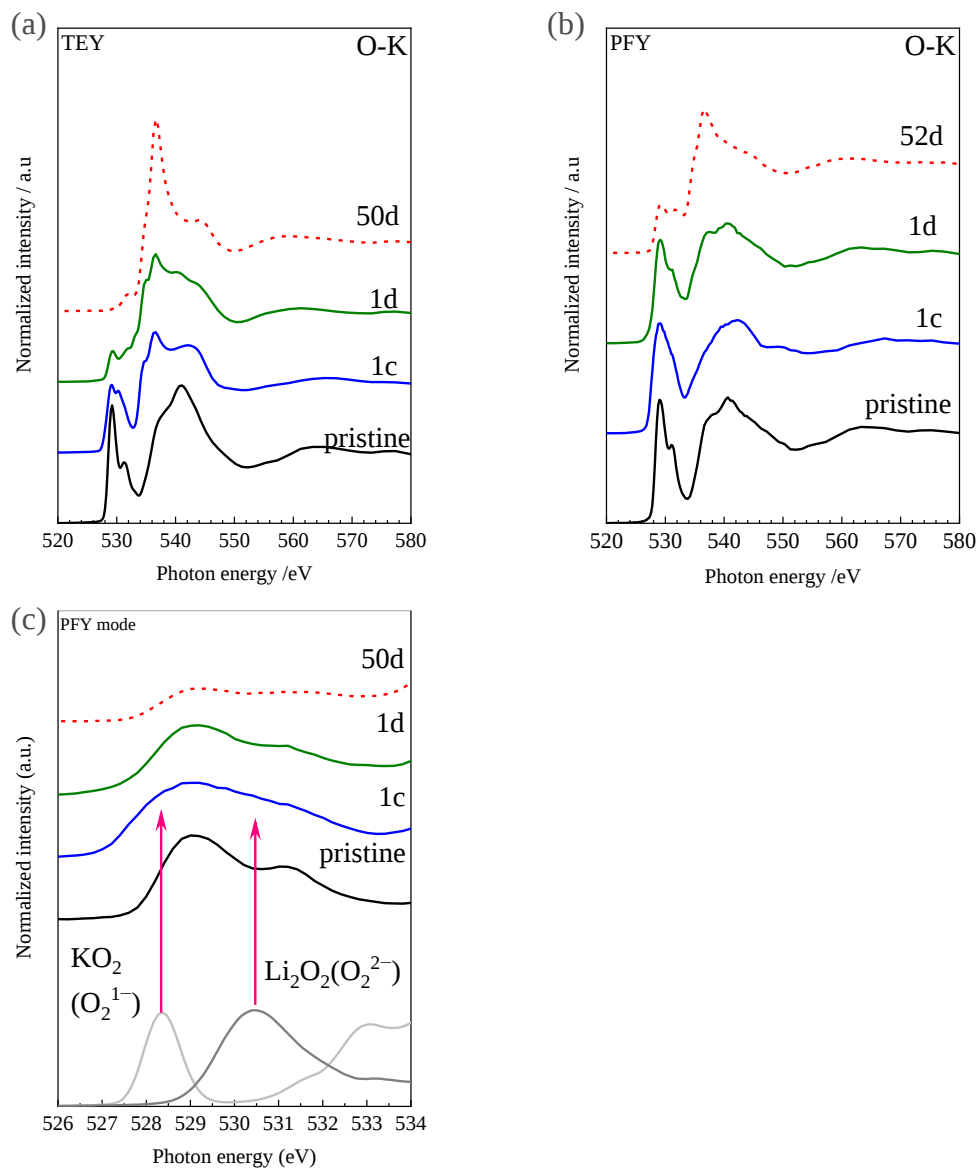


Figure 3. XAS spectra of $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--}0.7\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for (a) O K-edge TEY mode, (b) O K-edge PFY mode, and (c) O K-pre edge PFY mode measured at BL11.