

整理番号	H28-J-052	報告者氏名	大石 昌嗣
------	-----------	-------	-------

研究課題名

高容量蓄電池に向けた酸素イオン反応を用いた正極材料の研究開発

<代表研究者> 機関名： 徳島大学 職名：准教授 氏名：大石 昌嗣

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

次世代リチウムイオン二次電池 (Lithium ion battery, LIB) の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。リチウム過剰系層状酸化物は、多量の Li を含有していることから、反応に寄与できる Li イオン量が多くなり高容量特性を示すことが報告されている。多量の Li イオンの脱離挿入時の電荷補償において、金属カチオンの酸化還元反応のみでは説明できないことから、酸素アニオンが電荷補償に寄与するとされている。従来 LIB の正極材料においては、酸素アニオンの電気化学反応は不可逆であり電極劣化をもたらすため、電池容量が制限されていた。次世代 LIB の正極材料リチウム過剰系層状酸化物は、酸素アニオンの可逆的な酸化還元反応が示唆されているが、その反応メカニズムは不明な点が多いため、本研究では 3d 遷移金属を用いた層状酸化物材料における Li イオンの脱離による金属カチオンと酸素アニオンの電子状態を X 線吸収分光法(XAS)にて考察した。

測定対象として、3d 遷移金属を用いた層状酸化物材料 Li_2TiO_3 , Li_2MnO_3 , LiCoO_2 を固相法にて作製した。試料から Li イオンを脱離させるために、得られた粉末を NO_2BF_4 を用いて酸化処理を行った。得られた試料は XRD で構造解析, ICP-AES より組成分析を行った。O の K 吸収端及び金属(Ti, Mn, Co) の L 吸収端の XAS 測定を立命館大学 SR センター-BL11 にて行った。

Li_2MnO_3 は、Li イオン脱離試料にて Mn L 端 XAS は還元、そして OK 端 XAS は酸化を示唆した。つまり、Li イオンの脱離の充電 (酸化反応) 時の電荷補償は、金属カチオンは寄与せず、酸素アニオンのみが寄与していた。 LiCoO_2 は、Li イオンの脱離量に応じて、Co L 端 XAS は高 Photon energy へのシフトによる酸化反応を示し、そして OK 端 XAS のプレエッジスペクトルがブロード化した。OK 端のプリエッジは Co 3d と混成した O 2p の状態を反映しており、Co の酸化反応に伴って OK 端 XAS が変化した。 Li_2TiO_3 は、Li イオン脱離試料にて Ti L 端 XAS スペクトルと OK 端 XAS のプリエッジスペクトルは同様に変化した。これは、O 2p および Ti 3d 軌道の混成軌道の電子状態を反映している結果であり、Li イオンの脱離に伴い Ti と O 結合による局所構造が変化することを示唆している。以上の結果より、 Li_2MnO_3 において、酸素アニオンの独立した電子軌道の形成を観察し、この新規電子軌道の形成が高容量の発現に重要であることが示された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表：

（国際会議）

1. Masatsugu Oishi, Ryoshi Imura, Yamanaka Keisuke, Watanabe Iwao, Uchimoto Yoshiharu and Ohta Toshiaki :
Electronic State Analysis of Oxygen Anion of 3d Transition Metal Layered Oxide Materials,
The 19th international meeting on lithium batteries (IMLB2018), (2017.6.17-23).
2. Masatsugu Oishi, Yamanaka Keisuke, Watanabe Iwao, Uchimoto Yoshiharu and Ohta Toshiaki “Direct
observation of oxygen anion redox reaction in Li-rich layered manganese oxides”, 21th International conference
on Solid State Ionics, (2017.6.18-23).

（国内会議）

1. 大石 昌嗣, 井村 亮志, 山中 恵介, 山重 寿夫, 水口 仁志, 渡辺 巖, 内本 喜晴, 太田 俊明 「層状
酸化物電極材料における, Li イオン脱離時の酸素アニオンの電子状態解析」, 電気化学会第 85 回大会,
東京 (2018.3.9-11).
2. 大石昌嗣, 下田景士, 岡田宗次郎, 渡邊巖, 内本喜晴 「リチウム過剰系正極材料 Li_2MnO_3 の平
均・局所構造解析」 第 42 回固体イオニクス討論会 (名古屋) (2016.12.05-07)
3. 大石昌嗣, 山中恵介, 山重寿夫, 服部将司, 山本健太郎, 水口仁志, 渡辺巖, 内本喜晴, 太田俊
明 「金属酸化物電極材料における, Li イオン脱離時の酸素アニオンの電子状態解析」 電気化学
会第 84 回大会 (東京) (2017.3.25-27)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究の目的>

現在開発されている最も高性能な蓄電池であるリチウムイオン二次電池（Lithium ion battery, LIB）は急速な発展を遂げてきたが、未だその限界まで性能が引き出されていない。例えば、大阪-東京間（約600 km）を1回の充電で走破する電気自動車の実現には、既存のLIBの2倍の300 Wh/kgのエネルギー密度を有する蓄電池が必要である。既存LIBでは、Liイオンが正極と負極を行き来することで充電と放電が行われ、Liイオンの脱離挿入以外には電極の骨格構造が変化しないことから優れたサイクル特性を示す。また多量のLiイオンを反応させることができれば、電池の高容量化が実現できる。しかし、既存LIBの正極材料であるLiCoO₂は、0.6 mol程度のLiイオンの脱離挿入しか用いられておらず、電池容量が制限されている。これは、0.6 mol程度のLiイオンの脱離挿入は、Co金属カチオンの酸化還元反応で可逆的に電荷補償されるが、0.6 mol以上のLiイオンの脱離時には、酸素アニオンが電荷補償に寄与し、その時に不可逆的な反応を伴うことから材料の劣化をもたらすためである。一方で、次世代LIBの高容量正極材料としてリチウム過剰系金属酸化物は、多量のLiを含有していることから、反応に寄与できるLiイオン量が多くなり高容量特性を示すことが報告されている(1)。また、可逆的に脱離挿入するLiイオン量が、Coなどの金属カチオンの酸化還元反応のみでは説明できないことから、酸素アニオンが電荷補償に寄与するとされている(2-5)。正極材料において構成元素として最も多い酸素アニオンの電子を用いることで、多量のLiイオンの脱離挿入が実現できるが、その可逆的な反応を実現するためには、酸素アニオンの酸化還元反応メカニズムの詳細を明らかにする必要がある。正極材料の構成金属種や結晶構造によって金属カチオンと酸素アニオンの電荷補償への寄与が異なることが予想されることから、本研究では3d遷移金属を用いた層状酸化物材料におけるLiイオンの脱離による金属カチオンと酸素アニオンの電子状態をX線吸収分光法(X-ray absorption spectroscopy, XAS)にて考察した。

<実験>

3d遷移金属を用いた酸化物材料Li₂TiO₃, Li₂MnO₃, LiCoO₂を固相法にて作製した。試料からLiイオンを脱離させるために、得られた粉末を、NO₂BF₄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X線回折(X-ray diffraction, XRD)測定で構造解析し、ICP-AESより組成分析を行った。OのK吸収端及び金属(Ti, Mn, Co)のL吸収端のXAS測定を、部分電子収量(Partial electron yield, PEY), 全電子収量(Total electron yield, TEY), 及び部分蛍光収量(Partial fluorescence yield, PFY)の測定モードで立命館大学SRセンターBL11にて行った。また、理論計算によるXASスペクトルの帰属が重要となることから、密度汎関数理論(Density functional theory, DFT)に基づいた第一原理量子計算(CASTEP)による電子状態計算にも取り組んだ。

<結果および考察>

ICP-AESより、LiCoO₂はNO₂BF₄の量に応じてLiイオンが脱離することが確認できた。Li₂MnO₃とLi₂TiO₃はそれぞれ最大で約0.4 mol, 約0.6 molのLiイオン脱離試料を得ることができた。化学処理を行った試料のXRD結果より、骨格構造はいずれも処理前後で変化してないことが分かった。LiCoO₂は、Liイオンの脱離量に応じて格子定数が変化した。Li₂TiO₃は2相共存状態を取ることがわかった。Li₂MnO₃は構造変化が小さく、XRDからは明確な変化は確認できなかった。

Fig.1にLi₂TiO₃のXAS結果を示す。Liイオン脱離試料のTi L端XASスペクトルとO K端XASのプリエッジスペクトルは同様に変化した。これは、O 2pおよびTi 3d軌道の混成軌道の電子状態を反映している結果であり、Liイオンの脱離に伴いTiとO結合による局所構造が変化することを示唆している。

Fig.2に Li_2MnO_3 のXAS結果を示す. Liイオン脱離試料のMn L端XASスペクトルからはMnの還元、そしてO K端XASスペクトルはOの酸化を示唆する結果を得た. 通常のMn 3d-O2p軌道の混成軌道の電子による反応では説明できない結果であり、Mn 3d軌道と弱くしか結合しない、もしくは孤立したO 2p軌道の酸化反応を示唆する結果であった.

Fig.3に LiCoO_2 のXAS結果を示す. Liイオンの脱離量に応じて、Co L端XASスペクトルは高Photon energyへのシフトによる酸化反応を示し、そしてO K端XASのプリエッジスペクトルはブロード化した. O K端のプリエッジはCo 3dと混成したO 2pの電子状態を反映しており、Coの酸化反応に伴ってOも共に酸化することが示された.

また、Liイオンの脱離反応時における正極材料からのO脱着量を半定量的に評価するために、金属L端吸収ジャンプ量に対するOK端ジャンプ量を評価した. Li_2TiO_3 は、Ti L端のジャンプ量に対するO K端のジャンプ量がLiイオンの脱離試料において減少しており、これはOイオンが格子から脱離したことを示唆している. 一方で、 LiCoO_2 はCo L端のジャンプ量に対するO K端のジャンプ量はLiイオン脱離試料においても変化は確認しておらず、本測定試料のLiイオンの脱離量範囲においては、O脱離量は小さい事が示された. つまり、 Li_2TiO_3 では、Liイオンの脱離に伴い、酸素が脱離し、その結果、二相に分離することが示された.

Fig.4に Li_2TiO_3 、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 のDFT計算による状態密度(Density of state, DOS)の結果を示す. フェルミ近傍における最高被占軌道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)は、それぞれ Li_2TiO_3 と Li_2MnO_3 はO 2p軌道、そして LiCoO_2 はCo 3dとO2pの混成軌道となることが分かった. Liイオンの脱離時にはHOMOから電子が脱離すると考えられるため、電荷補償に寄与する電子軌道が Li_2TiO_3 、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 で違う事が示唆される.

本測定試料である層状酸化物 Li_2TiO_3 、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 は、金属カチオンに配位している酸素アニオンは6配位八面体構造を示し、5重に縮退していた金属カチオンの3d軌道は結晶場分裂により高いエネルギー順位の二重項 e_g と低い方の三重項 t_{2g} に分裂する. Fig.4(a)の Li_2TiO_3 のDOS計算より、価電子帯はO2p-Ti 3d(結合性 e_g 軌道)、伝導帯はO2p-Ti 3d軌道(非結合性 t_{2g} 軌道と反結合性 e_g 軌道)で形成されている. Fig.4(b)の Li_2MnO_3 のDOS計算より、Mn3d軌道は交換分裂によりUpスピンとDownスピンに分裂しており、価電子帯はO2p-Mn 3d(t_{2g} ↑軌道)、伝導帯はO2p-Mn 3d軌道(e_g ↑、 t_{2g} ↓、 e_g ↓軌道)で形成されている. Fig.4(c)の LiCoO_2 のDOS計算より、価電子帯はO2p-Co 3d(結合性 e_g ↑軌道と非結合性 t_{2g} 軌道)、伝導帯はO2p-Ti 3d軌道(反結合性 e_g 軌道)で形成されている.

XASスペクトルは内殻電子の空軌道への電子遷移に伴って観察される. O K端プリエッジXASスペクトルは、金属3d軌道とO2p軌道からなる最低空軌道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)近傍の電子状態を反映している. Fig.1の Li_2TiO_3 のO K端XASスペクトルのプリエッジからは2個のピークが観察されており、これはFig.4(a)のDOS結果より、O2p-Ti 3d軌道の非結合性 t_{2g} 軌道と反結合性 e_g 軌道による混成軌道への吸収であることがわかる. Liイオンの脱離に伴ってO K端プリエッジが変化することから、酸化反応におけるTi 3dとO 2pの混成軌道からの電子脱離を示唆している. Fig.2の Li_2MnO_3 のO K端XASスペクトルのプリエッジからは2個のピークが観察されており、これはFig.4(b)のDOS結果から、O2p-Mn 3d軌道の e_g ↑軌道、 t_{2g} ↓と e_g ↓軌道からなる混成軌道への吸収であることがわかる. Li_2MnO_3 においては、Liイオンの脱離試料のXASの結果から、Mn 3d軌道に寄らないO 2p軌道が電荷補償に寄与していると考えられる. このMn3d軌道と混成していない新規O2p軌道の形成については、新たな構造体の発現が予想され、現在その詳細については全散乱回折実験による構造評価を行っている. Fig.3の LiCoO_2 のO K端XASスペクトルは1個のプリエッジが観察されており、これはFig.4(c)のDOS結果から、O2p-Ti 3d軌道(反結合性 e_g 軌道)による混成軌道への吸収と対応していると考えられる. Fig.3のO K端XASのプリエッジ変化において、プリエッジのピーク強度の減少は、 CoO_6 八面体の歪の増加、低Photon energy側の強度増加はO 2p-Co 3d混成軌道のホール生成、そして高Photon energy側の強度増加はOの酸化に伴う核の有効電荷変化、で説明される(6). Co L端XASとO K端XASが同様に連動して酸化反応を示しており、これはCo 3dとO 2p混成軌道からの電子の寄与を示している.

以上の事から、 Li_2MnO_3 において、金属カチオンのMn 3d軌道に寄らない酸素アニオンの孤立したO 2p軌道が形成されることで、酸素アニオンがLiイオンの脱離時の酸化還元反応に寄与することが、軟X線を用いたXAS測定による酸素O 2p軌道の直接観察により明らかになった。

参考論文：

- (1) Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A815.
- (2) E. McCalla *et al.*, *Science* 350 (2016) 1516.
- (3) K. Luo *et al.*, *Nature Chem.* 8 (2016) 684.
- (4) N. Yabuuchi, *et al.*, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13814.
- (5) M. Oishi, *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 9293.
- (6) W-S. Yoon, *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002), 2526.

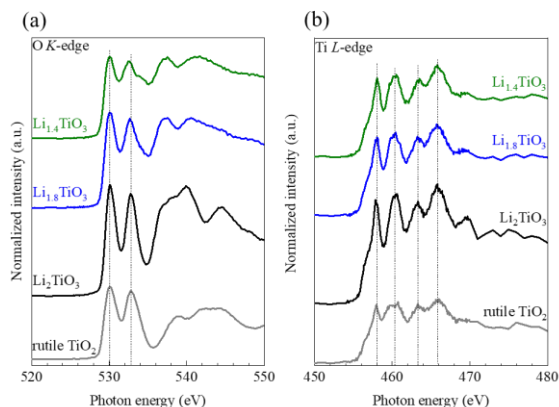


Fig.1 (a) Ti L-edge and (b) O K-edge XAS spectra of Li_2TiO_3 .

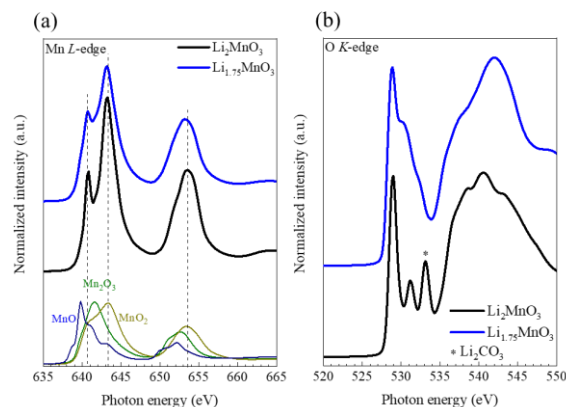


Fig.2 (a) Mn L-edge and (b) O K-edge XAS spectra of Li_2MnO_3 .

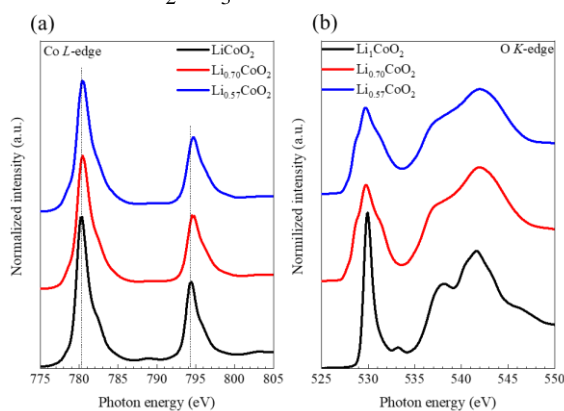


Fig.3 (a) Co L-edge and (b) O K-edge XAS spectra of LiCoO_2 .

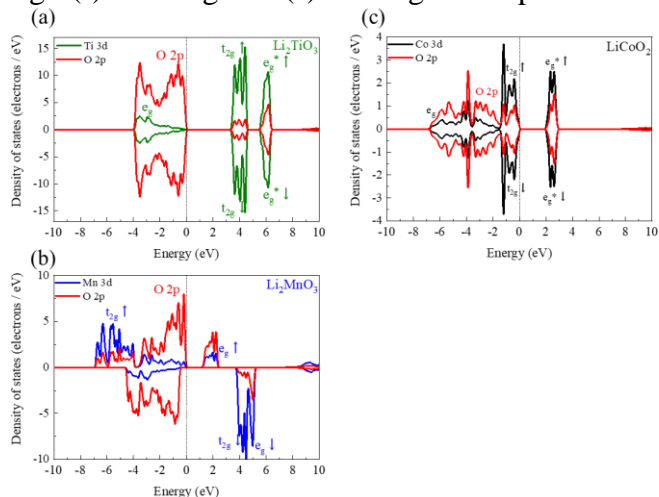


Fig.4 The DOS of (a) Li_2TiO_3 , (b) Li_2MnO_3 , and (c) LiCoO_2 .