

Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物における酸化還元メカニズム Mechanism of redox in Li-rich nickel manganese layered oxide

豊田智史^{1,*}, 大石昌嗣¹, 境田真志¹, 堀場弘司², 組頭広志², 松原英一郎¹

¹京都大学, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

S. Toyoda^{1,*}, M. Oishi¹, M. Sakaida¹, K. Horiba², H. Kumigashira², and E. Matsubara¹

¹Kyoto University, Yoshida Honnmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

リチウムイオン電池の正極活物質材料として使用される層状酸化物は、熱力学に基づいて高エネルギー密度化へ向けた開発が進められている。高エネルギー密度化への開発が成熟すると、その後は高出力密度化への方策が取られると予想される。そうなることと反応速度論に基づく材料設計が必要となり、必然的に光電子分光による表面・界面解析手法に注目が集まるであろう。しかしながら、単結晶ベースの遷移金属酸化物により開発されてきた電子状態解析手法が合材ベースの電池材料にそのまま適用できるかどうかは保証されない。そのため、あらかじめ理想(充放電特性曲線)と現実(光電子スペクトル変化)のジレンマを解消しておき、その後に将来的な産業応用へと結びつけていく必要があると思われる。そこで我々は、軟 X 線共鳴光電子分光が特徴として有する、表面原子近傍だけでなく数 nm 程度の深さ方向領域まで計測可能な利点に着目した。合材電極試料として Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物の第一放電過程 (1st Discharged) と第二充電過程 (2nd

Charged)を用い、Mn L_{III} 端と Ni L_{III} 端の X 線吸収スペクトルと価電子帯スペクトルを解析し、高容量を発現する酸化還元メカニズムの考察を進めた。

2 実験

軟 X 線共鳴光電子分光実験は BL-2A に設置されている光電子分光装置を用いて行った。図 1 に示される (a) Mn L_{III} 吸収端と (b) Ni L_{III} 吸収端 X 線吸収スペクトルは全電子収量法によって計測した。光エネルギーは吸収スペクトル測定前後の一次光と二次光にて金のフェルミ端を計測し、校正した。図中三角矢印で示す各遷移金属元素の価数 [1][2] に特徴的な光エネルギーを用いて共鳴価電子帯 (RVB) 光電子分光スペクトル (図中青・緑色) を (c) Mn L_{III} 端および (d) Ni L_{III} 端に対してそれぞれ計測し、非共鳴光電子分光スペクトル (図中赤色) と比較した。光電子スペクトルの結合エネルギー軸は金のフェルミ端を 0 eV とし、導電助剤であるカーボンブラックのピーク位置が 284.8 eV 程度に位置していたことから、充放電前後でマクロな帯電は起きていないと確認した。

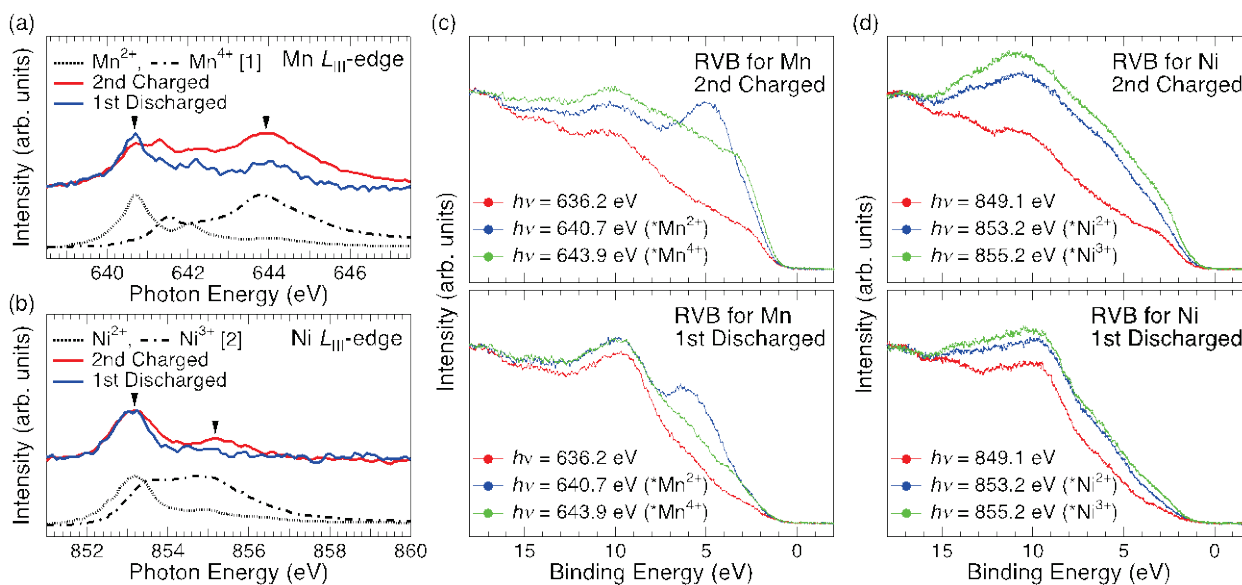


図 1. Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物合材電極の充放電過程における (a) Mn L_{III} 端および (b) Ni L_{III} 端 X 線吸収スペクトル。 (c) Mn の価数 (* Mn^{2+} , * Mn^{4+}) 状態および (d) Ni の価数 (* Ni^{2+} , * Ni^{3+}) 状態に対応する特徴的な光エネルギーを用いて計測した軟 X 線共鳴価電子帯光電子分光スペクトル。

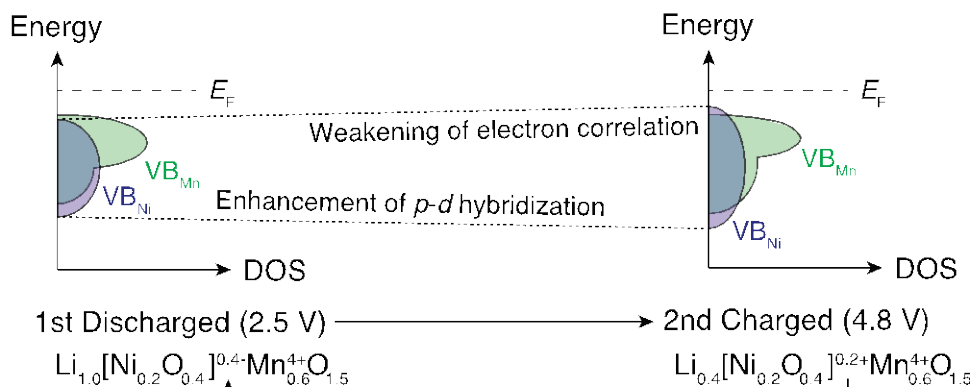


図2. 酸化還元前後の価電子帯状態密度変化と、充放電特性曲線から見積もった正極活物質材料の組成式。

3 結果および考察

図1の結果から、マンガンとニッケルの類似点と相違点を考察する。類似点としては、両者とも高酸化価数状態でのRVBスペクトルにて、フェルミレベルから15 eVの結合エネルギーに至るまでブロードに共鳴増大していることが挙げられる。ここから構造の安定化に遷移金属イオンの3dオービタルと酸化物イオンの2pオービタルとの相互作用(混成)が何らかの寄与をしているであろうと予測が立てられる。相違点としては、充電(酸化)過程でマンガンは4価まで変化するが、ニッケルは4価まで変化していないことが挙げられる。つまり、ニッケルの4価は不安定であり、充放電特性曲線とXAFS解析の比較から想定していたニッケルが3価から4価へと変化するステージにて、酸化物イオンとの電荷移動状態も考慮した方が良いことを示唆している。

これらの類似点・相違点に基づき、酸化還元前後の両試料にて、非共鳴スペクトルによる差分処理を施した後、価数選択的状态密度の重心位置と価電子帯上端位置を解析した。その概略図を図2に示す。ここで、*Mn²⁺状態は岩塩構造由来で不活性であることが分かっているため表面層に残された堆積物であると仮定し、推論を進める。注目すべき重要な変化は、還元過程から酸化過程へとニッケル(*Ni²⁺, *Ni³⁺状態)の価電子帯状態密度の上端がフェルミレベル側へ接近している点である。加えて、ニッケル由来の価電子帯スペクトル重心は、ほとんど変化していなかった。これらのことより、酸化により価電子帯状態密度が高結合エネルギー側にも広がっているのではないかと仮説を立てた。この現象を図中に示したp-d混成強度の増大と記載している。(価電子帯上端の変化は、電子相関の弱まりと表現した。)充電プロセスをミクロな視点から捉え直すと、電場に駆動される酸化反応によってニッケルイオンのイオン半径がこれ以上縮小できない状況下に曝されたとき、酸化物イオンの2pオービタルがNi²⁺, Ni³⁺イオンの3dオービタルと混成を強め正負イオンともに原子間距離が縮小し、その結果バンド幅が増大して結合の安定化に至ると結論づけられる。このメカニズムは、酸化物イオンの酸化還元が高容量の起源を

生んでいるという定性的モデル[3]と相補的な対応関係になる。一方、*Mn⁴⁺状態のRVBスペクトルでは、酸化過程により価電子帯上端はほとんど変化せず、重心のみがフェルミレベル側へシフトした。これに鑑みて、正極活物質内の化学ポテンシャル変化が関与していると仮説を立てた。最近、スピネル型マンガン酸化物正極材料では、Mn⁴⁺イオンは非常に安定であり、酸化物イオンの酸化還元が主要な電荷補償とされる実験報告[4]がなされた。この事実が上記仮説の定性的説明になり得ると考えており、Mn⁴⁺イオンがMn⁵⁺イオンへと酸化される前駆的状态下にて、近接の酸化物イオンとの電荷移動により容易に安定化できず、周囲の状态変化に影響されて逆に不安定化されているように振る舞う電子的様相となっているのではないかと推測される。

4 まとめ

酸化還元メカニズムとして、「酸化物イオンとの電荷移動によりバンド幅を広げて安定化できるニッケル、化学ポテンシャル変化を感じ取ってふらふら動いてしまうマンガン」と遷移金属元素の役割が決まった。この電子状態解析から導かれた結論は、構造論から想定していた描像と全く逆のようにも見て取れるのが非常に興味深い。表面効果と材料本質のどちらなのか、今後の詳細な調査が期待される。

謝辞

本研究結果に関しまして忌憚りの無い議論を交わして下さった京都大学松原研究室の徳田一弥君、河口智也君、市坪哲准教授(京都大学)に感謝致します。この研究の一部は革新電池研究拠点(RISING)にて支援されました。ご協力頂きました同機構の福田勝利先生、内本喜晴教授に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] A. N. Vasiliev *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104442 (2008).
- [2] M. Medarde *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 14975 (1992).
- [3] M. Sathiya *et al.*, Nature Mater. **12**, 827 (2013).
- [4] K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 087401 (2015).
*toyoda.satoshit.4w@kyoto-u.ac.jp