

(様式第 5 号)

## In-situ XANES を用いたリチウムイオン二次電池用正極活物質 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の充放電メカニズムの解明

Study on charge-discharge process of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> for Li-ion batteries using *in-situ*  
XANES measurement

喜多條 鮎子<sup>1</sup>、小牧 弘明<sup>2</sup>、岡島 敏浩<sup>3</sup>

Ayuko Kitajou, Hiroaki Komaki, Toshihiro Okajima

1 九州大学炭素資源国際教育研究センター、2 九州大学総合理工学府 3 九州シン  
クロトロン光研究センター

1 Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University,

2 Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

3 Kyushu Synchrotron Light Research Center

### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 及び、Li<sub>1.8</sub>P<sub>0.04</sub>MnO<sub>3</sub> の充電過程における Mn の *ex-situ* XANES 測定を行っ  
た結果、Mn の価数変化は見られず、XANES スペクトルの形状が大きく変化しているこ  
とがわかった。また、放電過程では、XANES スペクトルの立ち上がり位置が低エネル  
ギー側にシフトしており、Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>レドックス反応により進行していることが明らか  
となった。

#### (English)

We analyzed the oxidation state of Mn after charge process for Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and  
Li<sub>1.8</sub>P<sub>0.04</sub>MnO<sub>3</sub> using Mn K-edge XANES measurement. From the result, the oxidation state of  
Mn was hardly changed by Li extraction. In the case of discharge process, the edge position of  
Mn shifted to lower energy. This result suggested that the oxidation state of Mn was changed to  
+3 from +4 in discharged process.

### 2. 背景と目的

当初、電気化学的に不活性と思われていたマンガン系正極材料 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> は、その低環境負荷と理論  
容量にして 485 mAh/g もの大容量が利用可能となれば極めて魅力的な正極となる。近年、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-  
LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni, Co) 型 Li 過剰系固溶体正極<sup>1)</sup>のエンドメンバーとして層状 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> が利用され、  
従来の LiMO<sub>2</sub> 型層状酸化物正極を凌ぐ大容量が注目されている。その一方で低温合成<sup>2)</sup>や、Li への  
異種元素置換ドーピング<sup>3)</sup>を施した Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 単独の充放電容量が 200 mAh/g 前後となるという興味深い結  
果が報告されている。これまで本研究室では、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> のさらなる容量拡大及び、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 正極で最  
大の問題となる不可逆容量の低減を狙い、Li サイトに P の置換ドーピングを試みた仕込み組成  
Li<sub>1.8</sub>P<sub>0.04</sub>MnO<sub>3</sub> 試料に対して、その結晶性を合成温度で制御することで、P ドーピングや結晶性が Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>  
の充放電特性に及ぼす効果について検討を行った<sup>4)</sup>。その結果、P ドーピングによる不可逆容量の低減や  
サイクル特性の改善が見られることが明らかとなっているが、原因については詳細を明らかとできて  
いない。そこで本研究では、*in-situ* XANES 測定用電気化学セルの開発を行い、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 及び、  
Li<sub>1.8</sub>P<sub>0.04</sub>MnO<sub>3</sub> 正極の充電過程中の *in-situ* XANES 測定を行い、Mn 周辺の電子状態変化について検討  
を行った。さらに、充放電末端での Mn の電子状態及び、Mn 周辺の局所構造について検討を行うた  
め、*ex-situ* XANES 測定についても同時に行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

*Ex-situ* XANES の測定は、透過法を用いて行った。充放電後の電極ペレットは、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 又は、  
Li<sub>1.8</sub>P<sub>0.04</sub>MnO<sub>3</sub>、アセチレンブラック (AB) 及び、PTFE を重量比 70:25:5 で混合したものをφ10 mm の

ディスクに成形したものを用いた。各正極の電気化学特性は、電解液に非水系電解液（1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC} = 1:1$  in volume）、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルで評価した。充放電後の電極ペレットは、Ar 雰囲気下で解体し、DMC で洗浄したものを用いた。In-situ XANES 測定は、図 1 の写真のような電気化学セルを作成し、充放電反応を行いながら測定を行った。



図 1 電気化学セル

#### 4. 実験結果と考察

図 2 に充放電後  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  及び、 $\text{Li}_{1.8}\text{P}_{0.04}\text{MnO}_3$  電極ペレットの *ex-situ* Mn-XANES 測定を示す。その結果、どちらの場合においても、Mn-XANES スペクトルの形状が大きく変化していることがわかる。また、ピークトップ位置はあまり変化していないことから、Mn の価数変化ではなく、Mn 周辺の局所構造が変化していると考えられる。一方、放電過程では、どちらのサンプルにおいても、立ち上がり位置が低エネルギー側へシフトしていることがわかる。このことから、充電過程では Mn のレドックス反応は進行せず、放電過程において、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ レドックス反応が進行するという既報の報告と同様の反応であることが明らかとなった。次に、EXAFS 領域について計算し、動径分布関数の計算を行った。その結果を図 3 に示す。その結果、Mn-O 間距離に関しては充電後では変化していないものの、Mn-Mn 間距離が若干縮んでいることがわかる。さらに、放電後では、Mn-O 間距離は伸び、Mn-Mn 間距離が縮む傾向が示された。また、第一配位圏のピークと第二配位圏のピーク強度が変化していることから、Li が挿入することによって、第二配位圏のピーク強度が弱まったためと推測される。

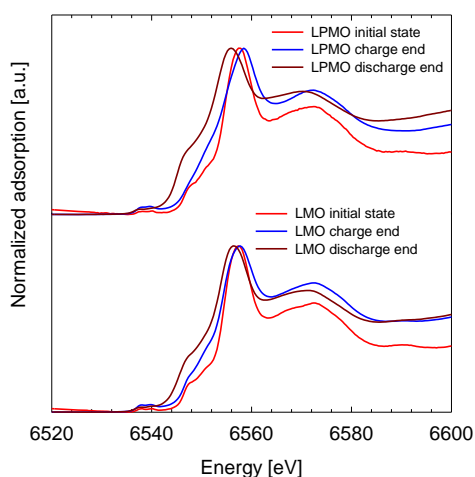


図 2  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  及び、 $\text{Li}_{1.8}\text{P}_{0.04}\text{MnO}_3$  電極ペレットの Mn-XANES スペクトル

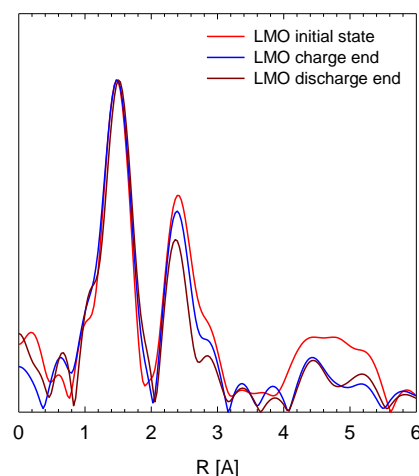


図 3  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の Mn 周辺の動径分関数

#### 5. 今後の課題

今回の測定において、電気化学セルの作製を行い、in-situ XANES 測定を試みたが、窓の部分からの電解液の漏れや、電池作成の不備などにより正確な充電反応を進めることができなかった。そのため、

電気化学セルの改良や電池作成についての再検討を行う必要があると考えている。

## 6. 参考文献

- 1) M. M. Thackeray, et al., *J. Mater.Chem.*, **17**, 3112 (2007).
- 2) S. H. Park, et al., *Mater. Chem. and Phys.*, **102**, 225 (2007).
- 3) W. Jung, et al., ACEPS-3, KB-01 (2008).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

・ XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)

照射する X 線の波長を連続的に変化させ、内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルを解析することにより、着目元素ごとの情報を得ることができる。

・ リチウムイオン二次電池

現在商用化されている Graphite/LiCoO<sub>2</sub> の電極に代表されるような、電気化学反応により電極物質の構造中にゲストカチオンであるリチウムイオンを挿入脱離することにより、エネルギーを蓄積供給することが可能な電池。

## 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 2013年 7月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 年 月)      |