

S22009

## ゾルゲル法で合成した $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の充放電過程における Mn, O の電子状態変化

### Electric states of Mn and O during charge and discharge of the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ prepared by the so-gel method

小島敏勝, 片岡理樹  
Toshikatsu Kojima, Riki Kataoka

産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

e-mail: kojima-t@aist.go.jp

ゾルゲル法で合成した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の充放電に伴う酸化還元機構を Mn L 端および O K 端の変化から検討を行った。充放電試験の結果からは  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  は 230 mAh/g と 1 電子以上の放電容量を示すことが事前にわかっているが、Mn L 端 XAS 測定では Mn イオンは 2+ から 3+ までの変化が確認されたのみである。このことから、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の酸化還元における電荷補償に酸素のレドックスが関与していることが示唆される。O K 端 XAS 測定についても、充電に伴い 530 eV 付近のピーク強度増加が確認された。

The redox mechanism of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , which was synthesized using a sol-gel method, during charge-discharge was investigated using Mn L-edge and O K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS). Initial discharge capacity of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  is about 230 mAh/g (more than a one-electron reaction), but a change in Mn ions from 2+ to 3+ was confirmed by Mn L-edge XAS measurements. This suggests that the contribution of the oxygen redox for the charge compensation. Indeed, for the O K edge measurement, the peak intensity around 530 eV increased with charging.

**Keywords:**  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , Mn L-XANES, O K-XANES, Li ion battery

#### 背景と研究目的

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  は、Co や Ni といった希少金属が含まれず、また全ての Li を挿入脱離可能であれば、333 mAh/g と高い理論容量が見込め、実容量としても 1 電子反応以上の 240 mAh/g 程度の可逆容量を示すことがこれまでの先行研究において報告されている [1]。  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の充放電に伴う電荷補償は Mn イオンが 2 価から 4 価まで変化することで電荷補償することが報告されている。

我々がゾルゲル法で合成した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  について 4.8 ~ 1.5 V の範囲で充放電を行うと、先行研究同様に初回充電容量は 296 mAh/g と 1 電子 (167 mAh/g) 以上の Li 脱離に相当する容量を示す材料の合成に成功した。そこで、本研究では、充放電に伴う Mn と O の酸化還元状態を明らかにするため Mn L 端と O K 端の X 線吸収分光測定を実施した。

#### 実験

ゾルゲル法で合成した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を対極を Li としたハーフセルを作製し下記に示す SOC となるように充放電を行い、測定用試料を作製した。

- ① 充電前、② 4.8V 充電、③ 4.8V 充電後 1.5V 放電

測定は立命館大学 SR センター BL-11 にて、充放電状態の異なる試料の Mn L 吸収端と O K 吸収端 XAS 測定を行った。測定モードは部分蛍光収量 (PFY) および全電子収量 (TEY) にて行った。

#### 結果、および、考察：

Fig. 1 にゾルゲル法で作製した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の充放電曲線を示す。破線で示した初回の充放電容量

は 296 mAh/g、230 mAh/g と 1 電子反応(167 mAh/g)以上の容量を示した。一方で 4 サイクル目の放電容量が 161 mAh/g と容量劣化が顕著であり、耐久性の改善は今後の課題である。

次に、初回で示した 1 電子以上の反応のメカニズムを明らかにするため Mn L 端と O K 端の XAS 測定を行い、酸化還元機構を検討した。Fig. 2 には  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の各 SOC (試験前、4.8 V 充電、1.5 V 放電)における(左)Mn L 端および(右)O K 端 XAS スペクトルを示す。試験前の Mn の価数は 2+ の MnO のスペクトルと同じ形状をしており、2 価であると考えられる。続いて 4.8 V まで充電をすると、3 価の Mn を含む  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と類似のスペクトルの形状へと変化し、296 mAh/g の容量分の Li 脱離後においても、Mn の価数は 3 価に近い状態であることが示唆された。先行研究[1]では、全電子収量モードにおいて  $\text{Mn}^{4+}$  の存在が示されていたが、本研究で用いた材料においては、バルクとしては Mn イオンは 4 価まで酸化されず 3 価のままであると考えられる。放電後については試験前と同様に Mn の 2 価となることが確認された。このことから、1 サイクルではあるが Mn イオンは 2+  $\rightleftharpoons$  3+ で可逆的に酸化還元すると考えられる。また、O K 端スペクトルは充電すると 530 eV 付近のピーク強度が大きくなるのがわかる。これは O2p-Mn3d の混成軌道にホール形成(酸化)されたことに起因するピーク強度の上昇である。Mn イオンが 1 電子以上の反応にもかかわらず、3 価までしか酸化されなかったことから、O の酸化が関与していると考えられる。酸素のレドックスへの関与の仕方として、O2p-Mn3d 混成軌道の O の周辺に局在化した電子脱離による場合と O 軌道の孤立電子対からの脱離による場合が考えられ、それぞれ、Mn の価数変化が見られない状態での 530 eV 付近のプレエッジピーク強度の充放電に伴う連続的な増加、後者では過酸化イオンと類似する 532 eV 付近のピーク強度の増加によって、区別ができると思われる。本研究では、充放電途中の状態での測定が不十分であったため、これらの機構を明らかにするデータを得ることができなかった。今後、充電末のみでなく、充電途中、特に 1Li の脱離後の Mn の状態を評価するなど、詳細な価数変化を調べ、酸素のレドックスへの関与を明らかにしていく予定である。

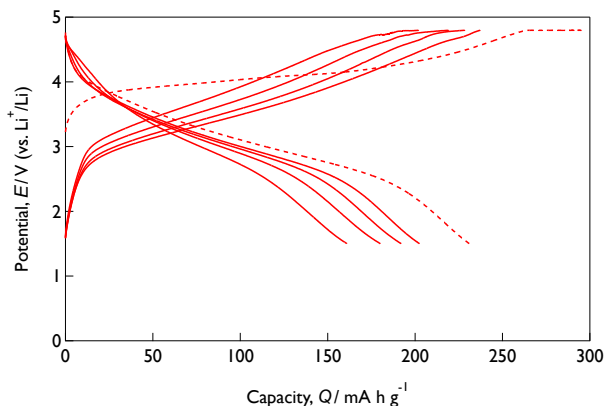


Fig. 1 Charge and discharge curves of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  prepared by sol-gel method.

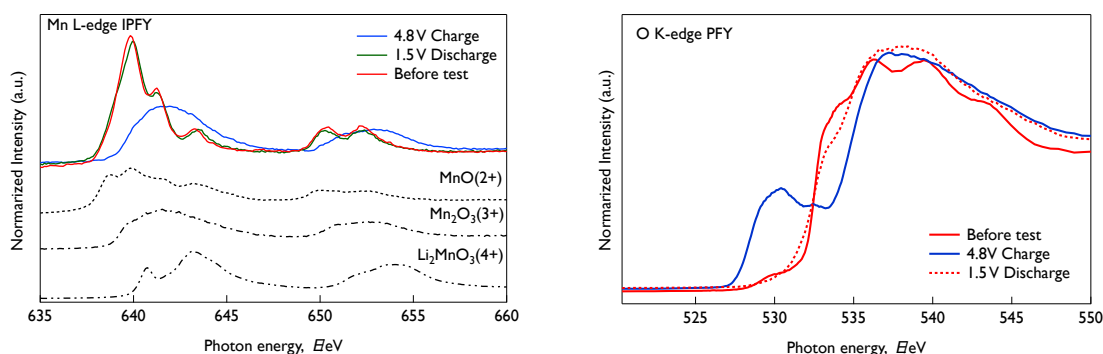


Fig. 2 (left) Mn L-edge and (right) O K-edge spectra of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  sample at various states of charge.

## 参考文献

[1] 立命館大学 SR センター紀要, 2015 年 No. 17, p113

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・論文投稿準備中