

S22014

マンガン系酸化物電極材料の局所構造および充放電機構に関する研究

Analysis of local structure and charge/discharge mechanism of Mn-based oxide electrode material by soft X-ray absorption fine structure

竹内 友成^{a,b}, 吉川 一輝^b, 奥村 豊旗^{a,b}, 荒地 良典^bTomonari Takeuchi^{a,b}, Kazuki Yoshikawa^b, Toyoki Okumura^{a,b}, and Yoshinori Arachi^b^a産業技術総合研究所, ^b関西大学^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ^bKansai University

e-mail: takeuchi.tomonari@aist.go.jp

Li₂O および MnO₂ をメカノケミカル処理することにより 1 段階のプロセスでカチオン不規則配列の岩塩型構造 Li₂MnO₃ (*c*-Li₂MnO₃) を作製した。これに通電焼結法を用いてアセチレンブラックを複合化させた試料 (*c*-Li₂MnO₃-AB) は初期放電容量約 330 mAh/g の高容量を示した。O K 端 XAFS 測定からは、充放電前は MnO₂ によく似た価数および局所構造を有しており、充放電に伴い O 原子が酸化・還元していることが示唆された。

We have prepared cation-disordered NaCl-type Li₂MnO₃ (*c*-Li₂MnO₃) by a single step of mechanochemical milling of Li₂O and MnO₂. After the SPS (Spark-Plasma-Sintering) treatment with acetylene black (AB), the obtained composite sample *c*-Li₂MnO₃-AB showed the initial discharge capacity of *ca.* 330 mAh/g in a coin-type cell with liquid electrolyte. O K-edge XAFS measurement results showed that the initial spectrum was similar to that of MnO₂, and each peak showed some shifts and changes in its intensity for Li extraction/insertion reactions, suggesting the redox reaction of oxygen atoms during electrochemical cycling.

Keywords: Mn-based oxide, electrode material, O K-XANES, lithium battery, charge/discharge cycling

背景と研究目的

電気自動車やドローン等の移動体用電源としてリチウムイオン電池の研究開発が進められており、更なる高性能化（航続距離の延伸など）に向けた研究開発が盛んに行われている。現行のリチウムイオン電池の性能（容量、電圧等）を決定付けているのは主に正極材料であり、現行の正極材料である遷移金属酸化物 (Li(Ni,Mn,Co)O₂) の改良研究も盛んに進められているところである。その中で、Mn のみから成る Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O₂ (あるいは Li₂MnO₃) は、理論容量が高く、また資源的な面からも希少金属である Co 等を含まない点で有利であり、現行の代替正極として有望な材料の一つと考えられる[1]。この材料は、通常の間相反応で作製するとカチオンが規則配列した空間群 *C2/m* の安定相が得られるが、これをミリング等で処理するとカチオンが不規則配列した岩塩型の準安定相（空間群 *Fm-3m*）（以後、*c*-Li₂MnO₃ と表記）となることが報告されている[2]。我々は、原料および合成法の工夫により 1 段階のプロセスで準安定相 *c*-Li₂MnO₃ を作製することができ、更に炭素複合化により容量増大を図れることを見出してきた[3]。この材料は、高電圧までの充電で O 原子の酸化還元反応を含む高容量が発現することが知られているが、低結晶性であるため、通常の方法では構造や充放電機構の解析が難しい。今回、この *c*-Li₂MnO₃ 電極材料の充放電機構を調べる目的で O K 端 XAFS 測定を行い、Li の脱離・挿入に伴う O 原子の価数変化や局所構造変化の解析を試みたので報告する。

実験

c-Li₂MnO₃ は、市販の Li₂O と MnO₂ を等モル量混合し、これを振動ミルにより 2 h メカノケミカル処理することにより作製した[3]。得られた *c*-Li₂MnO₃ にアセチレンブラック (AB) を重量比で Li₂MnO₃ : AB = 98 : 2 となるよう混合後、通電焼結法 (SPS) により 400 °C、5 分間熱処理して複

合体を作製した (*c*-Li₂MnO₃-AB)。充放電試験は、1M LiPF₆/(EC+DMC)電解液を用い、対極金属リチウム、電流密度22.9 mA/gで1.0-4.8 Vの電圧範囲で行った。

O K端XAFS測定は、立命館大学SRセンターBL-11において行った。測定用モノクロメーターには1200 lines/mmの不等間隔溝回折格子を用い、部分蛍光収量 (PFY) および全電子収量 (TEY) により測定を行った。各充放電過程のセルをアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で解体し、洗浄・乾燥後、専用のトランスファーベッセルで移送した。エネルギー補正は α -Fe₂O₃の低エネルギー側のピークを529.4 eVに合わせることで行った。

結果、および、考察

得られた *c*-Li₂MnO₃-AB 試料は黒色で、XRD パターンは空間群 *Fm-3m* で指数付でき、低結晶性の岩塩型構造であることが確認できた。また、充放電試験からは約 330 mAh/g の初回放電容量が得られた。

Fig. 1 に *c*-Li₂MnO₃-AB 試料の O K 端 XAFS 測定結果 (PFY) を示す。図には参照試料として測定した Li₂CO₃、Li₂O、Li₂O₂、MnO₂ の結果も併せて示す。図から、*c*-Li₂MnO₃-AB 試料には 528、532、534 および 540 eV 近傍にピークが認められた。このうち、534 eV 近傍のピークは不純物の Li₂CO₃、残りの 3 つのピークは Li₂MnO₃ (既報[4]) に帰属できると考えられる。*c*-Li₂MnO₃-AB 試料のスペクトルは全般に MnO₂ と類似性が高く、Mn⁴⁺が多く含まれていることを示唆している。Fig. 2 には、*c*-Li₂MnO₃-AB 試料の初期充放電後の測定結果を示す。充電に伴い、528 eV のピーク強度が増加するとともに 540 eV のピークが若干高エネルギー側にシフトしており、また放電時にはおおむねこれらと逆の変化が起きていることから、既報[4]の通り、Li の脱離・挿入に伴って O 原子が酸化・還元しているものと推察される。今後、スペクトルの詳細な解析を進め、充放電に伴う局所構造変化を明らかにしていく予定である。

参考文献

- [1] G. Assat and J.-M. Tarascon, *Nature Energy*, **3**, 373 (2018).
- [2] R. Kataoka et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A291 (2018).
- [3] JP Patent No. 6014821.
- [4] M. Oishi et al., *J. Mater. Chem. A*, **4**, 9293 (2016).

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”Simple preparation of cation-disordered NaCl-type Li₂MnO₃ by mechanochemical milling of Li₂O and MnO₂ and its electrochemical property” (仮題) として論文投稿予定である。

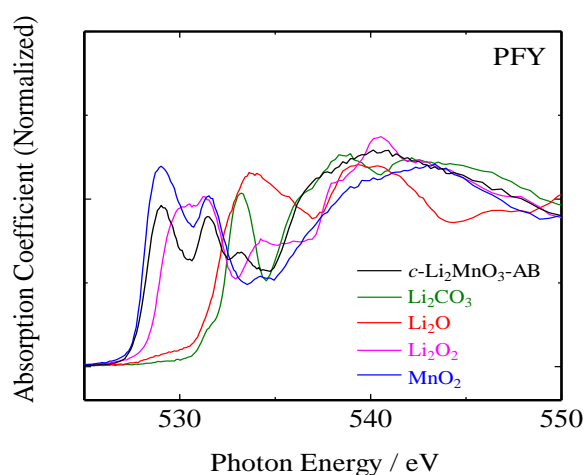


Fig. 1 O K-edge XAFS spectra for *c*-Li₂MnO₃-AB and some reference materials.

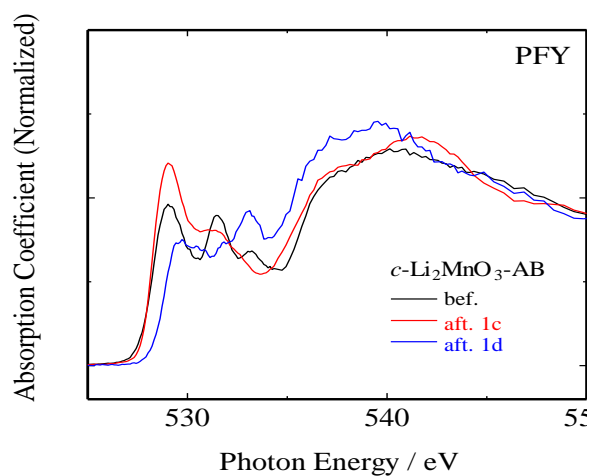


Fig. 2 O K-edge XAFS spectra for *c*-Li₂MnO₃-AB electrode after first charge and discharge.