

## 銅含有 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の充電反応に伴うその場 XANES 測定による 電子状態変化

### Changes in electronic structure of Cu-containing $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ caused by charging using *in-situ* XANES spectra

荒地 良典<sup>a</sup>, 日下 健太郎<sup>b</sup>, 井出 智行<sup>a</sup>, 節 晃彦<sup>b</sup>  
Yoshinori Arachi<sup>a</sup>, Kentarou Hinoshita<sup>b</sup>, Tomoyuki Ide<sup>a</sup>, Teruhiko Setsu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 関西大学化学生命工学部, <sup>b</sup> 関西大学大学院理工学研究科  
<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University,  
<sup>b</sup>Graduate school of Science and Technology, Kansai University

最近、我々はリチウムイオン二次電池の正極材料の研究において電気化学的に活性の低い  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  が銅の存在によって高容量を発現することを見出した。その機構を明らかにする目的で、*in-situ* XAFS 測定によって充電に伴う Cu および Mn K 吸収端測定を行った。ピーク形状にわずかな変化があるものの充電とともに顕著なピークシフトは観察されなかった。これはこの正極材料の Li 脱離反応が遷移金属の化学状態を保持しながら進んでいる可能性がある。従来の正極材料とは異なる電池反応を示唆した。

キーワード： リチウムイオン二次電池、正極材料、 XAFS、 X 線吸収微細構造 (XANES)

#### 背景と研究目的：

携帯電気機器に加え自動車用動力源としても期待される Li イオン二次電池技術の課題の一つである正極材料の高容量化、高エネルギー密度化に向けた取り組みが進められている。この電池は電極材料中の遷移金属の酸化・還元反応を伴ったリチウムイオンの脱挿入によって充電・放電が繰り返し進行する。したがって、各充電・放電状態での構造中の遷移金属の化学状態は電池反応機構を知る有力な情報であると考えている。

最近、我々は銅酸化物添加によって電気化学的に不活性な  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  が高い充電・放電容量を誘起することを見出した (図 1)。そこで、本課題では第一原理計算による理論的な予測とともに、その場測定用のリチウム電池セルを使い、リチウムの脱離・挿入に伴う電極材料の XANES 測定によって遷移金属の化学状態および Mn の局所構造を明らかにすることを目的とする。

#### 実験：

Cu 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  電極を Li 金属を対極とし、電解液からなる *in-situ* セルに Ar ガスにて封入し、定電流充放電装置によって所定の充電 (SOC)、放電状態 (SOD) にした。イオンチェンバーを用いた透過法により、Mn-K 吸収端 (約 6.5keV)、Cu-K 吸収端 (約 8.9keV) の X 線吸収分光測定を行った。

#### 結果および考察：

図 2(a), (b) それぞれに Cu 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  充電後 (SOC 70% まで) の Cu, Mn K 吸収端 XANES スペクトルを示す。比較のために CuO と  $\text{MnO}_2$  の結果を加えてある。充電とともにピーク形状にわずかな変化があるものの顕著なピークシフトは観察されなかった。ただ、標準試料の CuO とは異なっていた。

一方、第一原理計算による電子状態計算を CuO と Cu 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  について行った。Mn 位置にわずかな Cu を置いたスーパーセルを用いた。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の DOS (電子状態密度) は Cu を導入することによって金属的な特徴に変化することが分かった。また、その DOS から Cu K 吸収端のスペクトルを得た。CuO 単体と  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  中の Cu のスペクトルを比べると、観測結果は後者のものに類似していた。この正極材料の Li 脱離 反応が遷移金属の化学状態を保持しながら進んでいる可能性を示唆している。この試料が遷移金属の酸化反応以外によって充電反応が進むことを意味する。

これは従来の正極材料とは異なる電池反応が考えられる。とくに、酸素に生成したホールが関与しているのではないかと考えている。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は理論上、高容量が期待できるもののその活性は低い。銅の存在によって高容量を発現させる機構を考える上で興味深い。別に行った粉末 X 線回折測定結果もこのことを支持している。従来の正極材料にみられる Li 脱離による層間の増加(酸素の静電反発)、層内の収縮 (遷移金属の酸化) といった変化は観測されなかった。

以上より、この正極材料の化学状態は予測していたこれまでのそれとは異なっていた。

**今後の課題：**

Mn の EXAFS 解析を進めながらこの材料の充放電機構を詳細に検討していく。

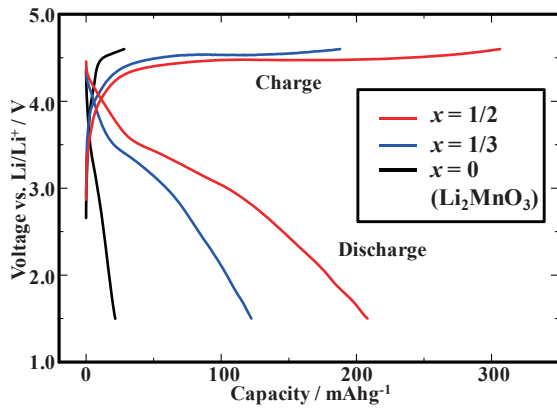


図 1. Cu 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系の充放電曲線

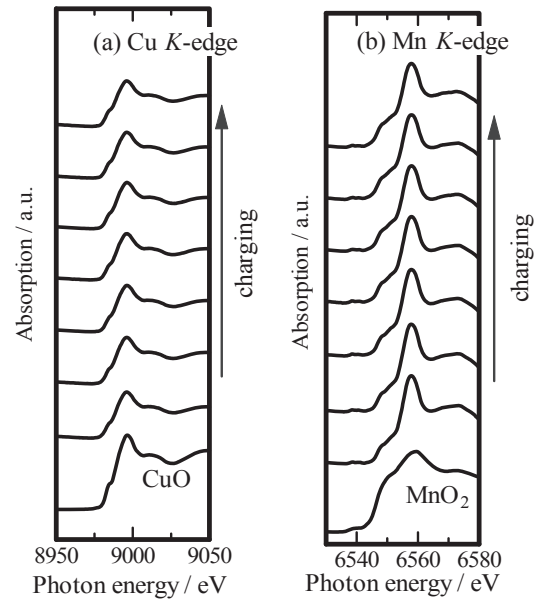


図 2. Cu 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の XANES スペクトル  
： (a) Cu, (b) Mn K-edge 吸収端