

(様式第4号)

## LiMn 酸化物の価数と構造の変化 The structure of Li-Mn oxide and the oxidation state of manganese

古賀 三井, 松尾 明  
Mitsui KOGA, Akira MATSUO

日本タングステン株式会社  
Nippon Tungsten Co., Ltd.

### 1. 概要

リチウムマンガンスピネル酸化物 (LMO) はリチウム二次電池用の正極材料として注目をされているが、その電池特性は合成条件に大きく左右される。本研究では、作製した LMO の XANES を測定し、出発原料となるマンガン酸化物の XANES スペクトルとの比較により、LMO の Mn の酸化状態の調査を行なった。

#### (English)

Lithium manganese oxide spinels (LMO) are attractive cathode materials for lithium-ion secondary batteries, but its electrical characteristics are determined by the synthesis process. In this experiment, XANES spectra of Mn K-edge were measured for LMO and manganese compounds, and the oxidation state of LMO was estimated.

### 2. 背景と研究目的：

リチウムイオン電池は高エネルギー密度をもつため、情報通信機器の携帯用電源として広く用いられている。今後は、ハイブリッド自動車 (HEV) や産業機器の電力回生などの高出力用途や、電気自動車 (EV) や人工衛星などの大型高容量用途での需要が期待される。本課題の対象材料であるリチウムマンガンスピネル酸化物 (LMO) は、充電状態における熱安定性が高く、低コストで製造できる可能性が高いため、リチウムイオン二次電池の正極材料として注目を集めている。しかし、LMO の構成元素の一つである Mn は価数変化を起こしやすい元素であるため、合成条件のわずかな違いにより、得られる物性、電池特性に大きな差が出るといわれている。そこで、本実験では、マンガン酸リチウムの Mn の K 殻に由来する X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を実施し、酸化状態の異なる Mn 酸化物 ( $Mn_3O_4, MnO_2$ ) の XANES スペクトルとの比較により、合成した LMO の酸化状態を確認した。

### 3. 実験内容：

標準試料として  $MnO_2, Mn_3O_4$  を用い、未知試料として LMO の出発原料である  $MnO_2$  とリチウム化合物の混合粉およびその焼成粉 (LMO) を用いた。なお、合成した LMO については、あらかじめ実施した XRD により、LMO の生成と不純物がないことを確認している。上記の試料に対し解砕を施し、BL11 (局所構造ビームライン) を用いて、Mn K 端の XANES 測定を行なった。

### 4. 実験結果と考察：

標準試料である  $Mn_3O_4$  および  $MnO_2$  粉末、原料混合粉と焼成粉の Mn K 端の XANES スペクトルを図 1 に示す。標準試料である  $MnO_2$  試料の XANES スペクトルでは、Mn の 6 配位構造に由来するプリエッジピークが明瞭に認められる。一方、混合粉のスペクトル中のプリエッジピークはなだらかになっており、リチウム化合物との混合・粉砕により Mn の 6 配位構造が一部崩れたと考えられる。また、混合粉の吸収端の低エネルギー側へのシフトも認められる。これは、リチウム化合物との混合・粉砕時に  $MnO_2$  中への Li の挿入が行なわれ、それに伴い Mn の価数が減少したものと考えられる。

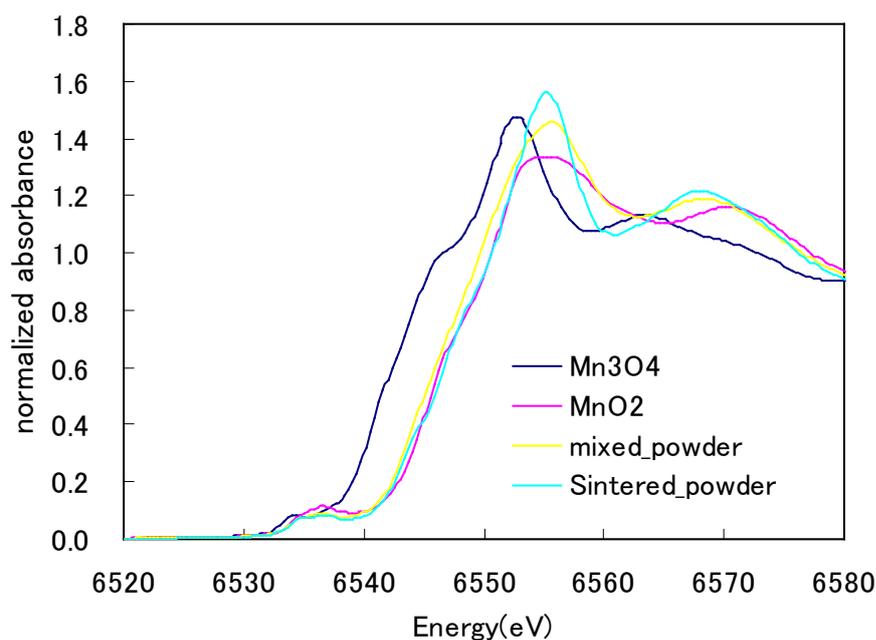


図 1 マンガン酸化物および LMO の Mn K 端の XANES スペクトル

#### 5. 今後の課題：

今回の測定結果にて、LMO 合成過程の構造変化と Mn の酸化状態の変化を確認することができた。今後は、様々な合成条件で作製した LMO の XANES 測定を行ない、良好な特性を持つ LMO の製造条件の確立につなげたいと考えている。

#### 6. 論文発表状況・特許状況：

該当なし

#### 7. 参考文献：

H. Ikuta et al., Journal of the Chemical Society of Japan, 2002(3) , 271-279

#### 8. キーワード：

- ・スピネル型リチウムマンガン酸化物(LMO)

LMO は過充電に強い性質を有し、原料であるマンガンの埋蔵量が豊富で入手しやすいことから、リチウムイオン二次電池の正極材料として注目されている。

- ・XAFS

物質に対して照射する X 線のエネルギーを連続的に変化させ、物質により吸収されたエネルギー（吸収度）を測ることで得られる吸収スペクトルを XAFS と呼び、スペクトルの解析により着目元素ごとの情報を得ることができる。