

(様式第5号)

Li イオン二次電池正極材料の XAFS による電子構造及び局所構造解析 XAFS Study of Electronic and Local Structures Analysis of Cathode for Lithium Ion Secondary Battery

堀内 諭史、田中 竜也、櫻本 和弘
Satoshi Horiuchi, Tatsuya Tanaka, Kazuhiro Sakuramoto

一般財団法人 材料科学技術振興財団
Foundation for Promotion of Material Science and Technology of Japan

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（長期トライアルユース、及び長期産学連携ユースを除く）

1. 概要

Li イオン二次電池正極材料の電子構造及び局所構造を明らかにするため、Mn 系正極材料(Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)について、*ex-situ* Mn-K 端 XAFS(X-ray absorption fine structure)測定を行った。Mn-K 端 XANES(X-ray absorption near edge structure)スペクトルの立ち上がり位置を価数既知の標準試料(MnO(Ⅱ), Mn_3O_4 (Ⅱ,Ⅲ), Mn_2O_3 (Ⅲ))のそれと比較することで、Mn 系正極材料中の Mn の価数はおおよそ 3.7~3.8 と見積もられた。また EXAFS(Extended XAFS)スペクトルの解析より、Mn 周囲の局所構造解析を試みた。

We have performed *ex-situ* Mn K-edge XAFS(X-ray absorption fine structure) measurement to elucidate the electronic and local structures of manganese cathode(Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) for lithium ion secondary battery. We compare edge position of Mn K-edge XANES(X-ray absorption near edge structure) of manganese cathode with those of various Mn oxide(MnO(Ⅱ), Mn_3O_4 (Ⅱ,Ⅲ), Mn_2O_3 (Ⅲ)). We thereby determine valence of Mn atom of manganese cathode is about 3.7~3.8. We subsequently analyze Mn K-edge EXAFS(Extended XAFS) to examine the local structure around Mn atom of manganese cathode.

2. 背景と目的

現在、省エネや環境保全の観点から、ハイブリッド自動車や電気自動車が普及しており、その電源として利用するべく、Li イオン二次電池の大型化・高性能化の重要性が高まっているが、その要求を満たすような製品開発は実現していない。

本研究の目的は、Mn 系正極材料をベースとした高容量電池材料に関して、充放電時の正極活物質中の金属の価数・構造の変化を XAFS によって評価することで、その組成-構造-電気化学特性の相関関係を見出すことである。それによって、Li イオン二次電池の長寿命化へのフィードバックを期待している。

本トライアルユースでは、充放電時の正極活物質中の金属の価数・構造の変化を追う際の指標として、Mn 系正極材料について *ex-situ* XAFS 測定を行い、Mn の価数評価及び Mn 周囲の局所構造解析を実施した。

3. 実験内容

表1 測定試料の組成及び色

試料組成	Li_2MnO_3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	MnO(Ⅱ)	Mn_3O_4 (Ⅱ,Ⅲ)	Mn_2O_3 (Ⅲ)
色	茶	黒	緑	茶	黒

※ MnO_2 (Ⅳ)についても測定を実施したが、XRD (X線回折法) より異相が認められたため、本報告書には含めていない。

今回測定した試料の組成及び色を表1にまとめた。粉末のMn系正極材料(Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)及び標準サンプルとして、XRDにより構造を確認した同じく粉末のMnO(Ⅱ), Mn_3O_4 (Ⅱ,Ⅲ), Mn_2O_3 (Ⅲ)

をBNで希釈後、ペレットとして成型・調製した。これらのペレットを用いて、透過法による $ex-situ$ Mn-K端(6537.6 eV) XAFS測定を行った。測定はBL11にて実施した。

4. 実験結果と考察

図1に Mn 系正極材料(Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), $\text{MnO}(\text{II})$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{II,III})$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{III})$ の Mn-K 端 XANES スペクトルを示す。Mn 系正極材料の XANES スペクトルにおいて、6542~6544eV 付近に $1s \rightarrow 3d$ 四重極遷移に伴う微弱なピークが確認された(P)。6562eV 付近のメインピーク(B)は $1s \rightarrow 4p$ の遷移に伴うものと考えられ、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ では Li_2MnO_3 と比較して僅かに高エネルギー側にピークトップを持つことが確認された。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ において 6551eV 付近に見られる肩構造(A)は Mn^{3+} サイトにおけるシェークダウンを伴った $1s \rightarrow 4p_z$ の遷移に起因しており、その大きさ及びエネルギー位置は $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ 八面体の歪みの指標となる[1]。

続いて参考文献[2]に倣い、規格化した XANES スペクトル強度の 90%位置のエネルギーを吸収端立ち上がりとして、Mn の価数及び吸収端立ち上がり位置の相関を見積もった(図2)。その結果、 $\text{MnO}(\text{II})$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{II,III})$, $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{III})$ の3試料について、価数と吸収端立ち上がり位置には良い線形性が確認された。続いて、Mn 系正極材料(Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)の価数を上記で求めた吸収端立ち上がり位置との相関から評価したところ、およそ3.7~3.8と4価に近いことが明らかになった。

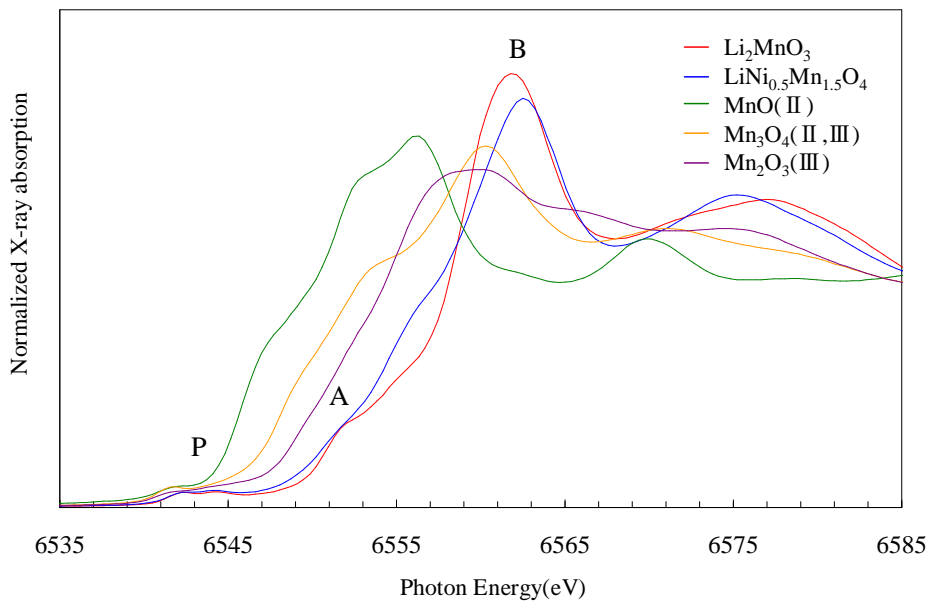


図1 Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 の Mn-K 端 XANES スペクトル

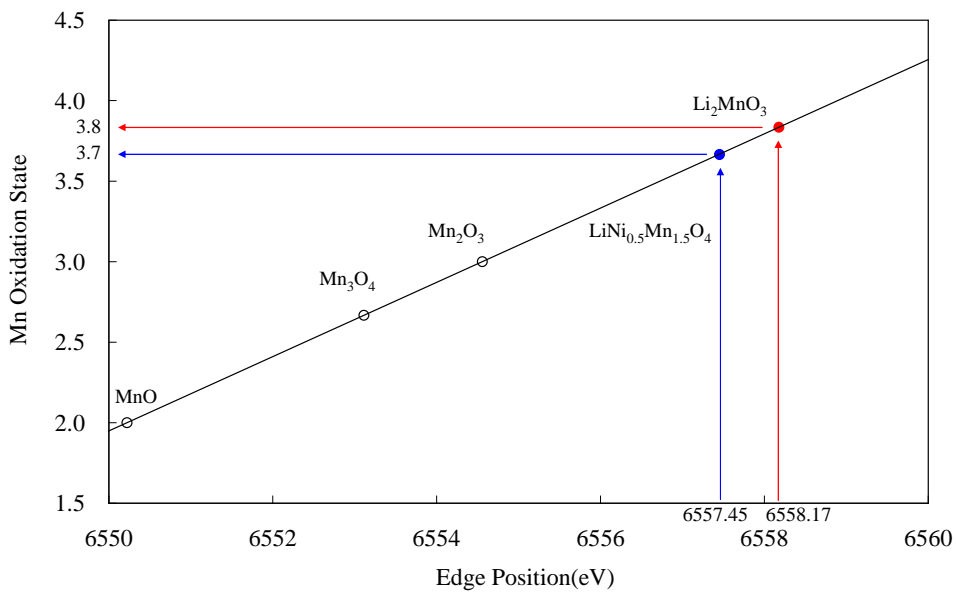


図2 Mn の価数と吸収端の立ち上がりの相関

Mn系正極材料(Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)のMn-K端フーリエ変換EXAFS振幅を図3に示した。各材料ともに1.5Å付近にMn-O由来のピークが得られ、また2.5Å付近にMn-Mn由来のピークが得られた。

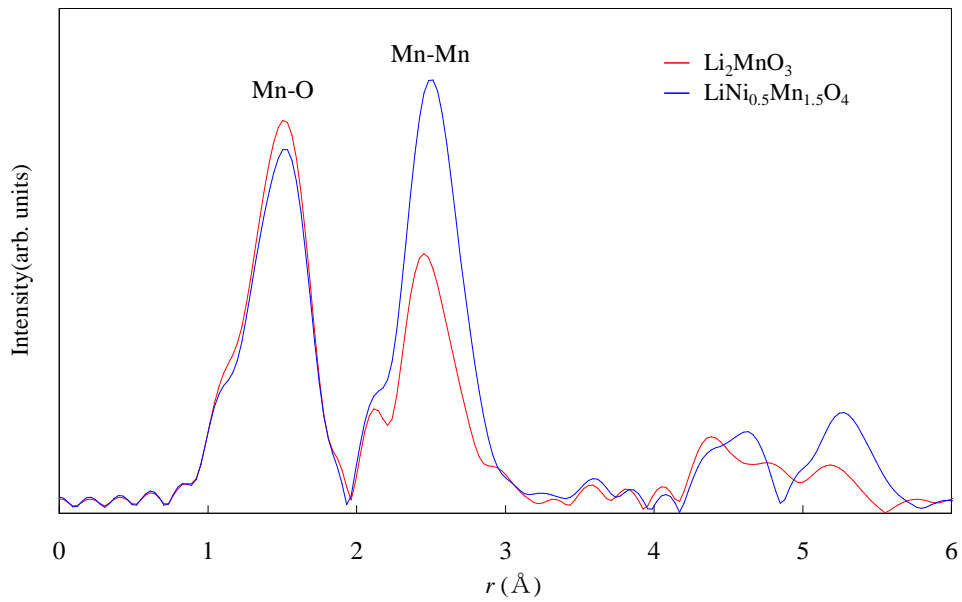


図3 Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の Mn-K 端フーリエ変換 EXAFS 振幅

5. 今後の課題

今後、*in-, ex-situ* XAFS 測定によって Li イオン二次電池正極材料の充放電サイクル中の電子構造及び局所構造の変化を評価する予定である。

6. 参考文献

- [1] Y. J. Wei et al., *Solid State Ionics* **177** (2006) 29.
- [2] T. Nedoseykina et al., *Electrochimica Acta* **55** (2010) 8876.

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)

なし

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)

①XAFS, ②透過法, ③Li イオン二次電池正極材料