

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410255

研究課題名(和文) 酸化銅共存Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の電気化学活性発現機構の解明研究課題名(英文) Mechanism of electrochemical activity of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> induced by coexisting with copper oxide

研究代表者

荒地 良典 (Arachi, Yoshinori)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：50309209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Liイオン二次電池用正極材料として期待されるLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の電気化学特性を酸化銅共存によって発現すること、またその発現機構を解明した。従来、この物質のMnをCoやNiなど他の遷移金属元素で置換した固溶体形成によって特性向上させている。本課題では酸化銅という資源量の豊富な物質との共存によってLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>自身の電気化学特性を保ちながらその粒子が微細化し、電池特性向上することを見出した。また、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の結晶構造のLi分布の無秩序化が共存するCuO量とともに進行することがリートベルト解析および電子回折像から明らかになった。また、このような効果が酸化銅のみによって現れることも実証した。

研究成果の概要(英文)：We have found that the electrochemical activity of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> as a positive electrode for Li-ion secondary batteries is much improved by CuO coexisting, and clarified the mechanism of the improvement. The general way to induce the activity is to substitute Mn for Co or Ni. However, this research introduced a new way to exhibit high electrochemical activity by CuO which has rich in mineral resources. Our investigations showed that CuO made the particles of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fine and disordering of Li in the crystal structure of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> occurred according to CuO content. By use of in-situ GC-MS measurement we succeeded in detecting of oxygen generation from Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> caused by electrochemical oxidation. Both experimental and calculating investigations suggest that oxygen along with transition metals could participate in electrochemical oxidation and reduction, and a new potential of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and copper oxides as positive electrode for Li-ion secondary batteries.

研究分野：固体電気化学

キーワード：Li-ion battery electrochemical activity copper oxides abinitio calculation

1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン二次電池は電気自動車の動力源としても期待され、その本格的な普及に向けた研究開発が世界的に活発に行われている。蓄電システム全体でエネルギー密度 500 Wh/kg が必要とされており、これをリチウムイオン二次電池にて実現するためには構成材料である負極材料に比べて遅れている正極材料の高容量化が最重要課題になっている。現在、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に Ni、Co を固溶させた  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  がよく研究されている。この材料は  $250 \text{ mAhg}^{-1}$  という高容量を示し、実用材料として期待されている。しかしながら、上記の目標には届かず、また、稀少金属が含まれる。このような課題を克服するための正極材料の開発には、既存材料の改良を重ねるのではなく、新たな電池反応に基づいた材料設計が必要不可欠である。さらに、元素戦略の観点から稀少金属である Co や Ni を含まない、より安価な元素の使用が望まれている。

2. 研究の目的

リチウムイオン二次電池は携帯機器電源のみならず電気自動車の動力源としても期待されている。さらなる普及に向けてこの電池の高容量、高エネルギー密度化が求められている。負極材料に比べて正極材料の高容量化が遅れているのが現状である。既存の電池反応では高容量化に限界があり、新たな電池反応が望まれる。従来の電池容量では活物質に含まれる遷移金属の  $3d$  電子が主として電池反応を担い、その容量は Li 量とともに、含まれる遷移金属量およびその酸化状態によって制限される。そこで、本課題では遷移金属と酸素がともに充電放電反応を担う電池反応構築を目指す。その出発段階として、我々が最近見出した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-CuO}$  コンポジットを取り上げる。この材料の高容量発現機構を解明することにより、新しい電池反応構築に資することが、本研究の最終の目的である。

3. 研究の方法

次の内容について順次あるいは平行して進めた。

(1) 試料合成

主な組成は  $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-xCuO}$  ( $x = 1/5, 1/4, 3/8, 1/2$ ) および  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) である。固相、共沈およびゾルゲル法を用いて前駆体を得た後、雰囲気等異なった焼成条件にて目的試料の合成を行った。

(2) 試料同定および結晶構造・局所構造解析

放射光源を用いた粉末 X 線回折 (XRD) 測定、粉末中性子回折 (ND) 測定および X 線吸収分光 (XAFS; Cu, Mn, Ni, O K 吸収端) 測定により、試料の結晶構造、局所構造、化学状態観察を行った。また、SEM および TEM により微細組織観察を行った。

(3) 第一原理計算による電子構造の検討

Wien2k および VASP コードによる第一原理計算を行った。とくに、状態密度 (DOS) より各原子上の電子数変化の検討を行った。

(4) 電気化学特性・電池特性評価

電気化学特性および電池特性は、コイン型セル (CR2032) を用い、電圧範囲 1.5~4.8 V、測定温度 25 °C にて定電流充放電測定によりレート・サイクル特性評価を行った。負極に Li 金属、電解液に 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 3:7$  (体積比) を使用した。

(5) 物性測定

交流インピーダンス法による電気伝導度測定および SQUID を用いた磁化率測定を行った。

4. 研究成果

(1) CuO 量と電池特性の関係

本コンポジット電極の電池特性の CuO 量依存性を検討した。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単位質量当たりにて比較したところ、CuO 量とともに電池容量が増加した (図 1)。さらに、レート特性も CuO 量増加に伴い向上した (図 2)。この増加した電池容量は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  から脱離した Li によるものと考えられ、その容量が Li を含まない CuO 量に依存することから、電極反応の速度論的な効果によるものと推測される。

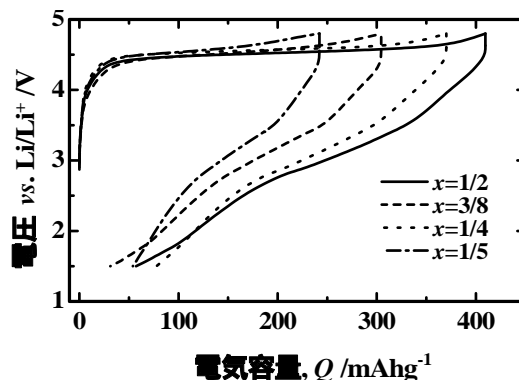


図 1 (1-x) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-xCuO}$  の充放電曲線

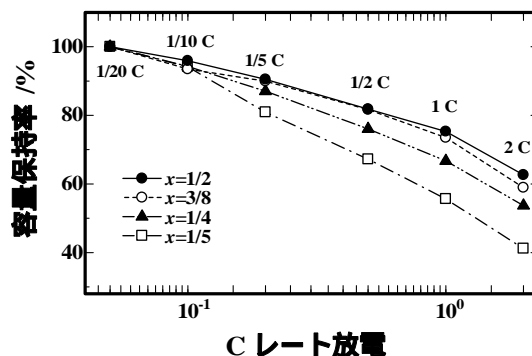


図 2 (1-x) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-xCuO}$  のレート特性

そこで、コンポジット内の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結晶構造変化に注目した。すべての組成について得られた放射光 XRD および粉末中性子回折強度データを  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と CuO の 2 相モデルにて、前者の空間群は  $C2/m$  とし、Rietveld 解析

を行った。その結果、Li サイト(2b)と Mn サイト(4g)それぞれに Li と Mn が両方占有する結晶モデルで良好な解析結果が得られた。また、CuO 量とともに 2b サイトの Li 占有率が減少し、その Mn 占有率は増加した。つぎに、TEM 観察を行った。 $x = 1/2$  の電子回折像を図 3 に示す。 $c^*$ 軸に沿って散漫散乱線が観察された。積層欠陥とともに Li と Mn の分布の乱れが考えられ、先の Rietveld 解析結果と符合する。また、 $x = 1/5$  は明確な回折スポットが観察された。この結果は Delmas らが報告している低温  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結果と類似している。これらより、CuO 共存によって  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  結晶構造の Li と Mn の無秩序化が起こること、さらに、CuO 量により促進されることが明らかになった。

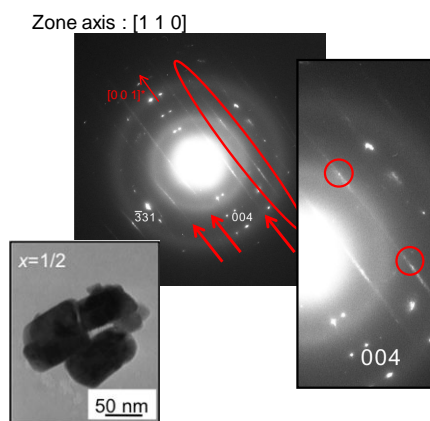


図 3 (1-x) $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -xCuO の電子回折像

つぎに、TEM にてコンポジット試料内の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と CuO の粒子径や形態に注目した。700 にて焼成したコンポジット試料の HAADF 像より、0.5 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  程度の球状 CuO 粒子の周りに 65 nm 程度の微細な  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子が観察された。この  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の粒子径は約 500 にて得られるサイズに相当する。また、CuO 量による顕著な違いは見られなかった。一方、第一原理計算によって  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  および Mn の 1/8 を Cu で置換した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  スーパーセルの状態密度(DOS)を得た。Cu を含まない前者の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は、他の報告と良く一致していた。一方、一部の Mn を Cu で置換させた  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のフェルミエネルギー付近に新たな鋭いバンドが現れていることが分かる。このバンドは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の電子伝導性向上を示唆している。実際に置換した事実は得られていないが、Cu が部分的に置換している可能性はある。さらに、Li をわずかにドーブさせた CuO の電気伝導度を測定したところ、ドーブ前に比べて 250 倍以上導電率が增加することを確認した。

以上より、CuO 共存による  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の高容量発現機構は複数の要因が考えられる；1.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  結晶構造の無秩序化による Li イオン伝導性の向上、2.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子の微細化による電極特性向上。したがって、これらが CuO

量によってコンポジット電極の電池特性を向上させる原因であると結論づけることができる。

### (2) Li 脱離・挿入に伴う結晶構造、電子状態変化の観察

大型放射光施設(SPring8, PF)にて XRD 測定および XAFS 測定を行った。充放電反応に伴うコンポジット中の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の XRD パターン変化は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単体のそれと同様の変化であり、CuO の変化は見られなかった。また、XAFS 測定による Mn と Cu の化学状態変化についても、充放電反応に伴うコンポジット中の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の Mn ピーク変化は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単体のそれと一致した。一方、CuO の Cu は充電、放電を行っても CuO 単体と一致し、また、ピークシフト、ピーク形状に変化は見られなかった。以上より、CuO は充放電反応に活物質として関与せず、本コンポジット電極の電池反応は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のみが担っていることが明らかになった。

### (3) 充電・放電過程での酸素電子の役割

本コンポジット電極の電池反応は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単体のそれと類似していることが分かった。得られた充電・放電容量を Mn 電子のみでは説明できない。そこで、酸素電子の関与を実験と計算両側面から検討した。前者は軟 X 線 XAFS 測定を、後者は第一原理計算による電子状態計算を用いた。Mn L 吸収端の変化に比べ、O K 吸収端のピーク強度が増加し、2p 軌道由来のホールの生成と考えられる変化を観察した。一方、第一原理計算のバンド計算によると、Mn、Cu および O 上の Li 脱離に伴う電子数変化を検討したところ、有意な酸素電子の減少することが分かった。したがって、本コンポジット電極の電池反応には、主として酸素電子が担っていることが実験と計算の両面から明らかになった。また、最近、Li イオン二次電池用正極材料として広く検討されている高容量  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  でも、酸素電子の役割が報告されていることから、我々の結果は、Li 過剰正極材料における共通した特徴と考えられる。そこで、段階的に充放電反応をさせた後のサイクル特性(プレサイクル効果)の評価を行った(図 4)。

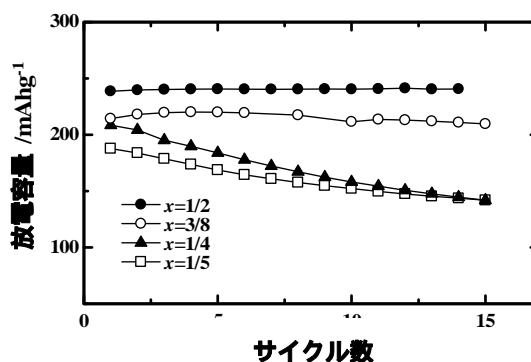


図 4 (1-x) $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -xCuO のサイクル特性

$x = 1/5, 1/4$  は、サイクル数とともに放電容量の減少が顕著に見られたが、 $x = 3/8, 1/2$  においては、良好なサイクル特性を示し、プレサイクル後はそれぞれ  $220, 240 \text{ mAhg}^{-1}$  にて安定した放電容量を示した。

(4) 充電に伴う活物質からの発生酸素の検出  
 これまでの成果より、遷移金属に加えて酸素電子が電池容量を担っていることが明らかになった。一方、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  固溶体系の充電過程での酸素脱離が報告され、本コンポジット中の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  でも同様の現象が現れるのかについて実証を試みた。ただし、他の報告にある間接的な酸素発生ではなく、活物質からの酸素ガス発生を、直接、検出することを重視した。さらに、本研究課題の最終目的である遷移金属と酸素がともに充電放電反応を担う電池反応構築に向けて、遷移金属と酸素電子の広いエネルギーにわたって重なりのある  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  系を取り上げ、 $\text{CuO}$  含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  とともに、充電反応に伴う酸素ガス発生を検出を試みた。

$\text{Li}_2\text{CuO}_2$  系は、多くの  $\text{Li}$  を含むことから高容量  $\text{Li}$  イオン二次電池用正極材料として利用できる可能性がある。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  とともに充電に伴って現れる 3 価の  $\text{Cu}$  を含む  $\text{LiCuO}_2$  はそれぞれともに電気化学的不活性とされる。しかしながら、実際の電池容量は  $1 \text{ mol}$  以上の  $\text{Li}$  に相当する可逆容量を示す。したがって、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  系は、ともに酸素電子が電池反応に関与し、高容量を発現しているという点で電池反応機構は類似している。

酸素発生を観測をその場観察するために *in situ* セルを作製し、さらに、GC-MS とオンラインで接続した。500 にて焼成して得られた  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単体の初回充電曲線を図 5(a) に示す。4.5 V 付近に電位平坦部を示し、これまでの報告と一致した。そのセルとオンラインで接続された GC-MS 測定によって検出された  $m/z = 31.90\text{--}32.40$  の検出強度を図 5(b) に示す。ただし、充電終了電位である 4.8 V にて電位計測を止め、GC-MS 測定は続けた。

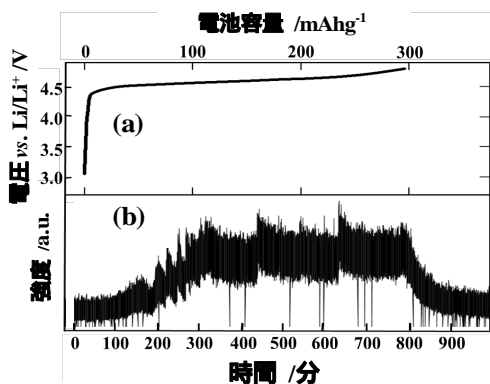


図 5  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の(a)初回充電曲線と (b) $m/z = 31.90\text{--}32.40$  の GC-MS 検出強度

この検出強度は酸素の質量数に相当し、セル内で酸素が発生していることを意味する。電池電位の上昇とともに検出強度は増加し、4.5

V を超えた領域からその強度はほぼ一定になり、充電終了とともに検出強度は減少した。充電反応とともに電位平坦部である 4.5 V より  $\text{O}_2$  ガス発生量は最大値を示した。定量分析は技術的な問題から行っていないが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の電池電位と酸素ガス発生を直接観測することに成功した。次に、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  についても同様の実験を行った。 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の初回充電曲線を図 6(a) に示す。この曲線は既に我々が報告している  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  から  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  へ、また、 $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  から  $\text{LiCuO}_2$  へ、さらに  $\text{LiCuO}_2$  から  $\text{CuO}$  への相変化に相当している。一方、 $m/z = 31.90\text{--}32.40$  の検出強度を図 6(b) に示す。電池電圧が 4.1 V を越えたところから  $\text{O}_2$  の検出強度は増加を始め、4.3 V まで電位とともに増加した。

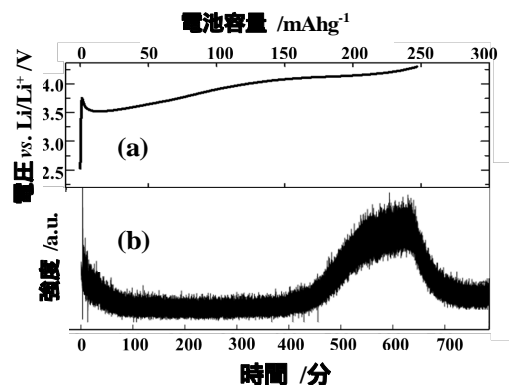


図 6  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の(a)初回充電曲線と (b) $m/z = 31.90\text{--}32.40$  の GC-MS 検出強度

これより、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  より生成した  $\text{LiCuO}_2$  から  $\text{CuO}$  へ分解する際に、 $\text{O}_2$  発生することを直接観察することができた。

そこで、さらに、その発生酸素が活物質由来であることを確実なものとするために、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  を同位体  $^{18}\text{O}$  にて標識付けさせた試料を用いて測定を行った。その結果、セル電位が 4 V を超える高電位領域にて、質量数 36 のスペクトルを観測することに成功した。これは、正極活物質からの酸素発生を初めて直接実証したことになる。このような事実は、これまでの報告は計算による予測に留まっていたことから、意義深い成果であると考えている。

(5) 他の系での酸化銅共存による電気化学的活性効果の可能性

$\text{CuO}$  共存  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の電気化学活性発現の機構解明が進んだことを踏まえ、この効果を他の系に適用することを試みた。取り上げた物質は、 $\text{LiCoO}_2$  と同様の層状岩塩型の結晶構造でありながら遷移金属イオンを含まない  $\text{LiAlO}_2$  である。この物質は、従来の電池反応に基づくとレッドクス種が無いことから電気化学的に不活性と考えられる。一方、酸素電子が関与する可能性がある。このような観点から  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と酷似していると考えた。その結果、この系においても  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と同様の

電気化学的活性化効果が現れることが明らかになった。この効果は Li がドーピングされた CuO 粒子が示す p 型電子伝導性と活物質の酸化イオンに生成するホールを介して、Li イオンの脱離・挿入反応を促進する高い電子伝導性が電気化学的活性化効果を誘起していると考えている。

以上より、CuO 共存効果が  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  以外にも現れたことから、本研究課題の目的である CuO 複合化効果および酸素電子を利用した新しい高エネルギー密度を有する電池材料設計の理解が進んだと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 16 件)

尾崎 智行 他,  $^{18}\text{O}$  同位体を用いた  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  の電池反応に伴う酸素発生を観察, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 30 日, 大阪大学(大阪)

田浦有 他, GC-MS 分析による Li イオン二次電池用高容量正極材料の充電過程における酸素の検出, 第 10 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2015 年 7 月 24 日, 京都大学(京都)

荒地良典, 銅酸化物による高容量 Li 二次電池用正極材料の探索, 第 66 回固体イオン学研究会, 2015 年 6 月 9 日, 三重大学(三重)

荒地良典 他, 銅酸化物を用いた Li イオン二次電池用高容量正極材料, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会, 2015 年 5 月 27 日, 早稲田大学(東京)

田浦有 他, Li 過剰正極材料における酸素の検出とその役割の検討, 2015 年電気化学会第 82 回大会, 2015 年 3 月 16 日, 横浜国立大学(横浜)

三井翔平 他, Li イオン二次電池用正極材料  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  系の  $\text{O}_2$  の検出とその役割, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 2015 年 1 月 9 日, 京都テルサ(京都)

Y. ARACHI *et al.*, Electrochemical activity and Li-disordering of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  by coexisting with CuO, 226th Electrochemical Society Meeting, 2014 年 10 月 6 日, カンクン(メキシコ)

田浦有 他,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -CuO コンポジット電極における電気化学的活性化機構, 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学(北海道)

三井 翔平 他, Li イオン二次電池用正極材料 Ni 置換  $\text{LiCuO}_2$  の充放電反応機構の検討, 第 27 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9 日, 鹿児島大学(鹿児島)

Y. ARACHI *et al.*, Electrochemical activity of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  induced by coexisting with CuO, 18th International Conference on Solid State Chemistry, 2014 年 6 月 12 日, サンクトペテルブルク(ロシア)

田浦有 他, Ni 置換による  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -CuO コンポジット電極の電池特性の改善, 2014 年電

気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 31 日, 関西大学(大阪)

秋山真也 他,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -CuO コンポジット正極材料の電気化学特性の検討, 第 3 回関西電気化学会研究会, 2013 年 12 月 7 日, 産業技術総合研究所(大阪)

秋山真也 他, CuO- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  コンポジット電極の電気化学特性の検討, 第 54 回電池討論会, 2013 年 10 月 10 日, 大阪国際会議場(大阪)

秋山真也 他, CuO 共存  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  における新しい電気化学的活性化効果の検討(2), 2013 年電気化学秋季大会, 2013 年 9 月 27 日, 東京工業大学(東京)

梅川侑士 他, Li イオン二次電池用 CuO 共存  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  コンポジット電極の結晶構造解析, 第 26 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4 日, 信州大学(長野)

秋山真也 他, Li イオン二次電池用正極材料としての CuO による  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の電気化学的活性化効果の検討, 第 8 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2013 年 7 月 26 日, 龍谷大学(滋賀)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

荒地 良典 (ARACHI, Yoshinori)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号: 50309209