

## 電気化学的に Li を脱離させた $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 正極材料の電子顕微鏡観察

### Structural study of the electrochemically Li-extracted $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ positive electrode material by transmission electron microscopy.

○橋田 晃宜、片岡 理樹、香山 正憲 (産総研・電池技術)

°Mitsunori Kitta, Riki Kataoka, Masanori Kohyama (AIST・RIECEN)

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  はリチウムイオン電池の高容量正極材料として有望であるが、構成元素の Mn が全て 4 価であるため、一般に電気化学的に Li を脱離させることが困難であることが報告されている<sup>[1]</sup>。しかし近年になって、微粒子化や電気化学的な活性化処理を経ることで、電池特性の改善が可能であることが理解されるようになった<sup>[2]</sup>。またその活性化機構としては、初回 Li 脱離の際に起こりうる酸素の脱離や、それに伴って生じる結晶構造変化などが提案されている<sup>[3]</sup>。これらの諸現象は、一般に電極全体を対象とした分光学的手法によって調査されているが、一方で単一粒子レベルにおける調査例は少なく、結晶構造変化の実態に関しては不明な点が多い。そこで本研究では、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の単一粒子レベルの変化を、透過電子顕微鏡による構造解析と元素分析によって直接明らかにしたので報告する。

【実験】  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子は  $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Mn}_2\text{O}_3 = 3 : 1$  の混合粉末を大気中 800°C、10 h 焼成して得た。更に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子を電流密度 10  $\text{mA g}^{-1}$  にて 46 h 充電して Li 脱離試料を得た。合成直後の粒子および Li 脱離後の粒子に対して、透過電子顕微鏡 (TEM) (JEM-3000F, JEOL) による構造解析と電子エネルギー損失分光 (EELS) (GIF, GATAN) による元素分析を行った。

【結果】 図 1(a) には、初回 Li 脱離後の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子の低倍率の TEM 像を示した。粒子内に結晶性の異なる二つの領域のコントラストが確認できた。これらの境界部分を高倍率で観察した像を図 1(b) に示した。各々の領域で観察された格子縞の周期を FFT 解析した結果、高結晶性領域は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と同様の  $C_{2/m}$  の対称性、低結晶性領域はスピネル構造を示唆する  $Fd-3m$  の対称性と一致するパターンを示した。これらのことから Li 脱離に伴って  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子がスピネル化する様子が明らかになった。さらに元素分析による酸素の定量解析の結果に関しては当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] P. Kalyani, et. al., *J. Power Sources* **80** (1999) 103.
- [2] Robertson, A. D. et. al., *Chem. Mater.* **15** (2003) 1984.
- [3] A. R. Armstrong, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 8694.

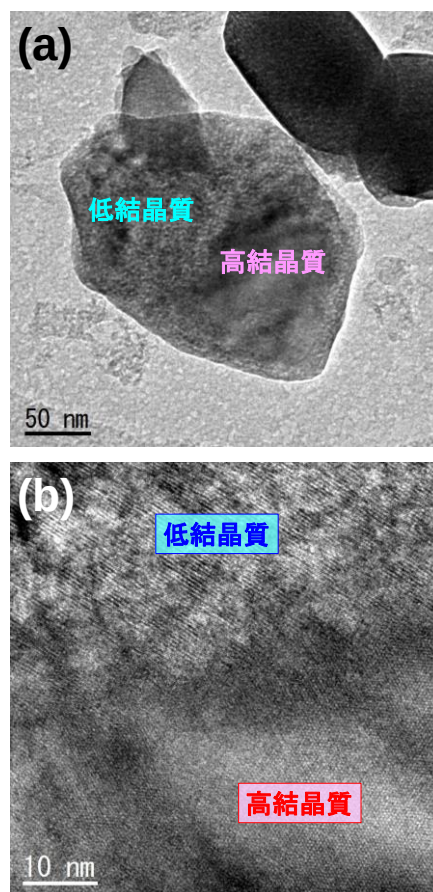


図 1. 電気化学的に Li 脱離した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粒子の (a) 低倍率、(b) 高倍率の TEM 像。結晶内部のコントラストの違いは各々の領域の結晶性の差を反映している。