

## Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> 型遷移金属酸化物の充放電機構の解析 Analysis of charge-discharge mechanism for Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub>-type transition metal oxide

森大輔<sup>1,\*</sup>, 小林弘典<sup>2</sup>, 奥村豊旗<sup>2</sup>, 仁谷浩明<sup>3</sup>, 稲熊宜之<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 学習院大学, 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所, 〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

<sup>3</sup> 放射光科学研究施設, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Daisuke Mori<sup>1,\*</sup>, Hironori Kobayashi<sup>2</sup>, Toyoki Okumura<sup>2</sup>, Hiroaki Nitani<sup>3</sup> and Yoshiyuki Inaguma<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan

<sup>2</sup>Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, AIST, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

<sup>3</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

### 1 はじめに

近年、リチウム二次電池は自動車や分散型電源用の蓄電システムなど急速に用途が拡大しており、特性の向上が要求されている。構造内に 2 つの Li を含む Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> は、現行の正極材料と同様の層状構造を持ち、高い理論容量を持つことから高容量の正極材料として期待されているが、低い電子伝導性や構造不安定性のため十分な特性は得られていない。これまで、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の充放電特性の向上を目的として、安定なホスト構造による良好なサイクル特性および高い電気伝導性を示す Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> との固溶系の合成を行い、相変化や物性、電気化学特性について調べてきた。その結果、Ru の固溶は Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の電気伝導性、電気化学特性の向上に有効であることが明らかとなった<sup>1</sup>。本研究では比較的良好的な充放電特性を示した Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> について、X 線吸収分光測定により Li イオン脱挿入過程における Mn の電子状態の変化を調べることを目的とした。

### 2 実験

Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> は通常の固相法により合成した。原料として Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> を使い、1200 °C、計 6 時間の焼成を行った。得られた試料を正極に用いて 2032 型コイン電池を作成し、1/10C の定電流にて充放電測定を行った。充放電を所定の電位またはサイクルにて停止した後、グローブボックス内にて電池を解体し、正極を取り出した。得られた試料を用いて放射光 X 線回折および X 線吸収分光測定を行い、充放電前後での構造および電子状態の変化を調べた。放射光 X 線回折測定は SPring-8 の BL02B2 にて、X 線吸収分光測定は Mn の K 吸収端についてビームライン BL9C にて透過法により行った。

### 3 結果および考察

図 1 に充放電測定前後での Mn の K 吸収端スペクトルを示す。充電に伴い、ピークトップ位置の高エネルギー側へのシフトおよび強度の減少が見られた。また、放電時にはピークトップ位置の低エネルギー

側へのシフトおよび強度の増加が見られた。放電後のピークトップの位置は充放電前と一致した。また、吸収端位置は低エネルギー側へシフトし、充放電前とスペクトル形状に変化が見られた。これは XRD 測定で見られた 1 サイクル目充電後の構造変化に対応していると考えられる。2 サイクル目の充電、放電後は 1 サイクル目と同様の変化を示し、1 サイクル目の充電以降は、Mn が可逆的に酸化還元することが明らかとなった。

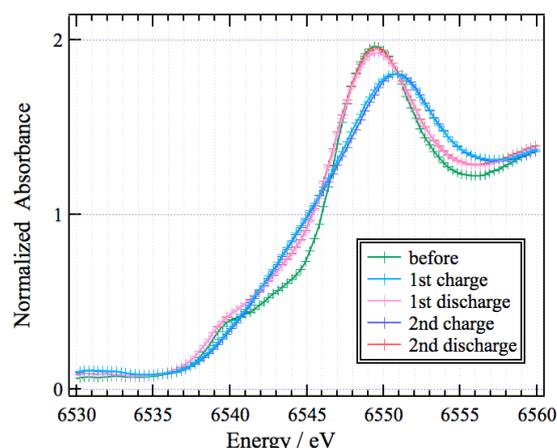


図 1 充放電前後での Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> の Mn-K 吸収端スペクトル

### 4 まとめ

Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> の充放電反応では Mn のレドックス反応が可逆的に進行していることが明らかとなった。

### 謝辞

本研究の一部は科研費若手研究(B)25810137 の助成を受けて行われました。

### 参考文献

- [1] D. Mori, H. Sakaebe, M. Shikano, H. Kojitani, K. Tatsumi, Y. Inaguma, *J. Power Sources*, 196 (2011) 6934.

\* daisuke.mori@gakushuin.ac.jp