

Ru 含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の充放電機構の解明Investigation of lithium de-intercalation/intercalation mechanism for Ru-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 小林 弘典<sup>a</sup>, 竹内 友成<sup>a</sup>, 奥村 豊旗<sup>a</sup>, 森 大輔<sup>b</sup>Hironori Kobayashi<sup>a</sup>, Tomonari Takeuchi<sup>a</sup>, Toyoki Okumura<sup>a</sup>, Daisuke Mori<sup>b</sup><sup>a</sup>産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門, <sup>b</sup>学習院大学理学部<sup>a</sup>Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, AIST, <sup>b</sup>Faculty of Science, Gakushuin Univ.

$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  は Ru 置換  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  固溶系で比較的良好な電気化学特性を示す。この電気化学特性を担うレドックス元素を調べるため、主な構成成分である Ru の L 吸収端 XANES 測定を行い、初期の充放電に伴う Ru の電子状態変化について解析を行った。その結果、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  では Ru は 4 価で存在しており、Ru の価数が 4+ から 5.5+ の間で可逆的に充放電サイクルすることが確認された。この結果から、Ru が主に充放電のレドックス反応を担っていることが明らかになった。

Lithium de-intercalation/intercalation mechanism of  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  with layered structure was investigated using XAFS measurements. The Ru L-edge XANES spectra showed that the initial valence state of Ru ion was 4+ and the position of peak top shifted reversibly to higher and lower energy during initial charge and discharge runs, respectively. These XANES results clarified that lithium de-intercalation/intercalation process proceeded mainly by the valence state change from  $\text{Ru}^{4+}$  to  $\text{Ru}^{5.5+}$ .

**Keywords:** Ru-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , XAFS measurements, Ru L-edge XANES

**背景と研究目的:** 車載用電源などリチウム二次電池の大型用途への展開により、高容量、高出力の正極材料の開発が望まれている。層状岩塩型の  $\text{LiMO}_2$  ( $M$ : 遷移金属) と類似の層状構造を持つ  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は、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、十分な容量は得られていない。また、初期充電過程の高電位領域ではリチウムの脱離に伴う構造変化や酸素の脱離が起こることが知られている。これまで  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の充放電特性の向上を目的として、同様にリチウムおよびリチウム/遷移金属層からなる層状構造を持つ  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  との固溶系  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  の合成を行い、相関係、物性、電気化学特性について調べてきた。その結果、ルテニウムの固溶は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  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、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  及び  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  の中で比較的良好な電気化学特性を示した  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  について、X線吸収分光 (XAFS) 法により、リチウムの脱挿入反応について調べることを目的とする。

**実験:**  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  及び  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  は通常の

固相法により合成した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  を原料に用い、1473K ( $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ ) 及び 1173K ( $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ ) で、それぞれ計6時間の焼成を行った。得られた試料を正極に用いて 2032型コイン電池を作製し、定電流充放電測定を行った。所定の電位にて充放電を停止した後、グローブボックス内にて電池を解体し、測定試料を得た。得られた試料を用いて、立命館大学SRセンター BL-10にて、RuのL吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶は Ge(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) 及びシリコンドリフト検出器による蛍光収量法 (PFY) にて行われた。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  の初回から 2 回目の放電までの充放電曲線を示す。初期充放電容量はそれぞれ約 270 mAh/g と約 160 mAh/g であった。1 サイクル目の充電過程において、4.25 V 付近にプラトー領域が観測された。また、1 サイクル目と 2 サイクル目では充電曲線の形状に大きな違いが見られた。図中に矢印で示した点で測定を停止した後、セルを解体し測定試料を得た。Fig. 2 に充放電測定前後での  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$

のRuのL吸収端XANESスペクトル (TEY) を示す。Ru<sup>4+</sup>をとるLi<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>及びRuO<sub>2</sub>とのピークトップ位置の比較からLi<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>でも構造中のRuは4価をとることが確認された。充電に伴いピーク位置が高エネルギー側に、放電に伴いピーク位置が低エネルギー側にシフトしており、放電後のピーク位置は充電前の初期状態の位置まで戻っていることが確認された。PFY法で測定されたRuのL吸収端XANESスペクトルについても調べたところ、基本的にはTEY法で測定した結果と同様の結果が得られた。このことは、バルクと表面で同じレドックス反応が進行していることを意味している。

Fig. 3 に充放電測定前後での Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> 及び Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> の Ru の L 吸収端 XANES スペクトル (TEY) を示す。Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> では構造中にレドックス元素として Ru のみを含有しているが、充放電測定結果より約 4.2V まで充電することで構造中から約 1.5mol の Li を脱離することが分かった。このことは、充電に伴い Ru の価数が 4+ から 5.5+ の高価数まで変化することを意味している。Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> で 4.8V まで充電したスペクトルのピークトップ位置が、Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> の 4.2V まで充電したピークトップ位置ほぼ等しいことから、Ru の価数が 5.5+ まで酸化されていると考えられた。

以上の結果から、Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> では充放電反応は主に Ru のレドックス反応を利用していることが明らかになった。

文献

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

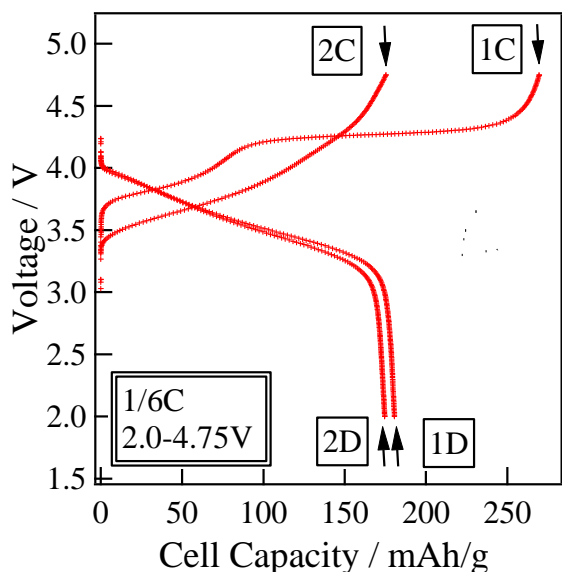


Fig. 1. 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> charge and discharge curves for Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>

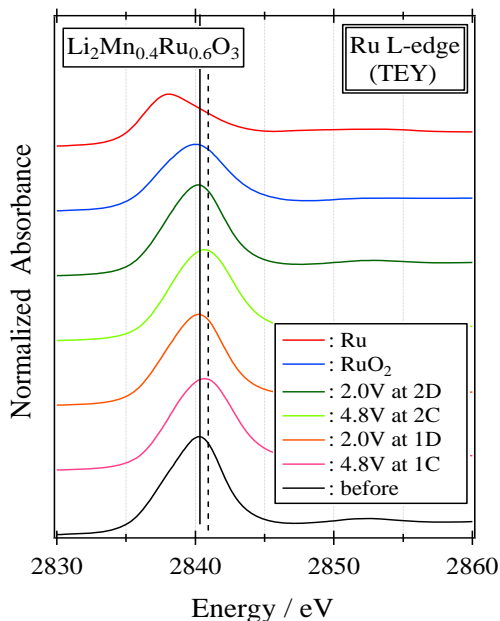


Fig. 2. Observed Ru L-edge XANES spectra for Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> (TEY)

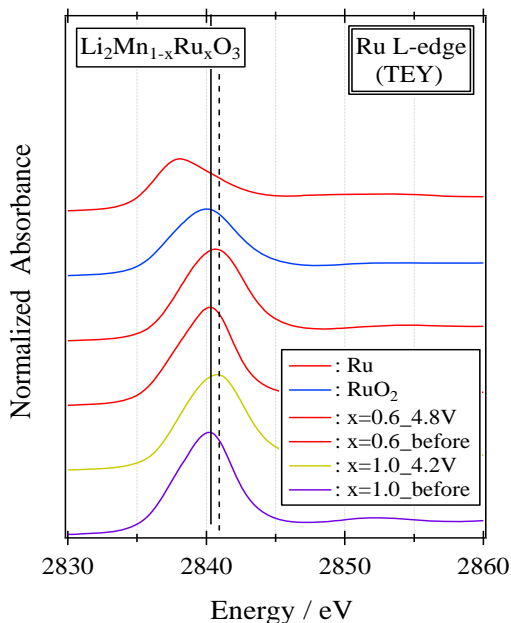


Fig. 3. Observed Ru L-edge XANES Spectra for Li<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0.6 and 1.0) (TEY)