

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810137

研究課題名(和文)新規Li<sub>2</sub>M<sub>03</sub>型リチウム二次電池高容量正極材料の高圧合成と電極反応機構の解明研究課題名(英文)High-pressure synthesis and mechanistic study of Li<sub>2</sub>M<sub>03</sub>-type oxide as cathode materials for Li secondary batteries

研究代表者

森 大輔 (Mori, Daisuke)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：00432021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではリチウム二次電池の正極材料として高容量が期待されるLi<sub>2</sub>M<sub>03</sub>型酸化物について、高圧合成により新規酸化物の探索を行った。その結果、新規相の生成は見られたが、単相試料は得られなかった。また、Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>について、電気化学測定、X線回折測定およびX線吸収分光測定を行い、充電終止電圧がサイクル特性に与える影響およびLiの脱挿入に伴う構造と電子状態の変化について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of novel Li<sub>2</sub>M<sub>03</sub>-type oxides was examined using high-pressure synthesis as a candidate of high capacity cathode materials for Li secondary batteries. Although a new Li<sub>2</sub>M<sub>03</sub>-type phase was synthesized under high pressure, the single-phase sample could not be obtained. Electrochemical measurements and powder XRD and XAFS studies for Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> revealed the influences of cut-off voltage on cyclic properties and the charge-discharge mechanism in terms of structure and electronic state.

研究分野：固体化学

キーワード：セラミックス リチウム電池 高圧合成

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) リチウム二次電池正極材料について

モバイル機器などで広く使われてきたリチウム二次電池は、高エネルギー密度、高出力密度という利点から、近年では電気自動車の電源や風力等の自然エネルギーによる発電との系統連携など大型用途への展開が進められており、高エネルギー化、高容量化が求められている。現行の正極材料は、電極内への Li のインターカレーション反応を利用しており、構造中に可逆的に脱離、挿入が可能な Li の数により充放電容量が規定される。次世代高容量電池として、インターカレーション反応を用いないリチウム-空気電池やリチウム-硫黄電池の研究がさかんに進められているが、発生電位やサイクル特性、安定性の面では、インターカレーション材料の方が優位性が高い。リチウム二次電池の高容量化のために、近年では現行の正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  と類似の層状構造を持ち、構造内に Li を二つ含む  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  やリチウム過剰系と呼ばれる  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 固溶系に注目が集まっている。

(2)  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型正極材料の研究状況

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は全ての Li が反応に使われた場合、約  $460 \text{ mAh g}^{-1}$  と高い理論容量を持つ。しかし、実容量は低く、化学処理や微粒子化により初期容量の大幅な改善が見られているが、サイクル特性に問題がある。そこで、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と層状岩塩型の  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) との固溶系の研究が進められており、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  系が約  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  と非常に大きな初期容量を示すことが報告されている。

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  やその固溶系では、初期充電時に約  $4.6 \text{ V}$  で特徴的なプラトー領域が観測され、大きな不可逆容量を生じる。初期充電に伴う構造変化が、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系の高容量の発現およびサイクル特性の向上に密接に関与していると考えられているが、その詳細は明らかでない。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  については、電気化学的に活性な試料は結晶性が低く構造が不安定である。また、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$  固溶系では端成分の構造が異なるため完全には固溶せず、 $\text{LiMO}_2$  型構造を持つドメインとナノスケールで複合化している。これまでに  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系の初期充電過程で見られるプラトー領域での反応について、X 線、中性子回折による構造解析の結果、Li の脱離に伴いカチオンの移動が生じることなど様々な議論がなされているが、解析は  $\text{LiMO}_2$  型の平均構造を基にしているなど、まだ検討の余地があり、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  型酸化物が持つ本来の特性や構造と電気化学反応との相関は未だ明らかではない。

これまでに我々は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  について優れた電極特性を引き出すこと、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  型構造

を持つ酸化物のリチウム脱離機構の詳細な検討を行うことを目的として、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と類似のハニカム型の面内配列と層状構造を持つ  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  との新規固溶系を合成し、電気化学特性について調べた。 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  は良好なサイクル特性、 $10 \Omega \text{ cm}$  と低い電気抵抗率を示し、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と相補的な性質を持つ。 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  は Ru 固溶量の増大に伴い、電気伝導度が 5 桁以上向上し、 $x = 0.6$  では約  $190 \text{ mAh g}^{-1}$  の初期放電容量と良好なサイクル特性を示した。

現行の  $\text{LiMO}_2$  系では組成、構造、電気化学特性との相関を基に、充放電反応や劣化機構が詳細に調べられており、 $\text{Li}_2\text{MO}_3$  系正極についても、特に 3d 遷移金属を含む広い組成範囲で、 $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物の構造と電気化学特性との相関を明らかにすることで、充放電機構を明らかにすることができると考えられる。しかし、常圧下では 4 価が安定な Mn と Ti でしか  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物は得られていない。そこで本研究では高圧合成により  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物の探索を行う。高圧合成は密封系であり、酸素雰囲気下での合成により、遷移金属の 4 価を安定化することができると期待される。また、3d 遷移金属ではリチウムと交互に積層した層状構造をとりやすいが、圧力下ではカチオンのサイズが変化することで、リチウム-遷移金属層を安定化することができると考えられる。

## 2. 研究の目的

高容量正極材料として期待されている  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物について、高圧合成を用いて新規  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物の探索を行う。また、これまで得られている  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物について、充放電反応前後での構造、電子状態について検討し、電極反応機構について明らかにする。組成、構造と電気化学特性との相関を系統的に明らかにし、高容量二次電池正極材料の設計指針に関する知見を得る。

## 3. 研究の方法

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  固溶系について、試料の合成は通常の高圧法により行った。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  を原料に用い、所定の比に秤量、混合後、酸素気流下で  $1000$ - $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、6 時間焼成を行った。 $\text{Li}_2\text{MO}_3$  系酸化物については、高圧合成により試料の合成を行った。リチウム源として  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_2\text{O}_2$  を、酸素発生剤として  $\text{KClO}_3$  を用いた。原料と  $\text{KClO}_3$  を所定の比に秤量、混合後、金または白金カプセル中に封入し、キュービックマルチアンビル型高圧発生装置を用いて、 $3$ - $7.5 \text{ GPa}$ 、 $700$ - $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、30 分で合成を行った。得られた試料は粉末 X 線回折測定により相の同定を、SEM-EDX 測定により組成分析を行った。

電気化学特性は 2032 型コイン電池を作製して評価した。試料を導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリフッ化ビニ

リデンと混合し、Al 箔上に塗布し、正極とした。負極にはリチウム金属を用いた。測定は C/10 の定電流で、2-4.8 V の電位範囲で行った。また、所定の電位、サイクルで測定を停止した後、Ar 雰囲気グローブボックス内において電池を解体し、取り出した電極を洗浄、乾燥し、X 線回折測定および X 線吸収分光測定を試料とした。

合成した試料および充放電測定後の試料について、SPRING-8 の BL02B2 のデバイ・シェラー型粉末 X 線回折計を用いて放射光 X 線回折測定を行った。得られたデータについて、RIETAN-FP を用いてリートベルト法による構造の精密化を行った。また、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL9C および立命館大学 SR センターの BL10 において、透過法または電子収量法により X 線吸収分光測定を行った。

#### 4. 研究成果

$\text{Li}_2\text{MO}_3$  型正極材料の電極反応機構を明らかにすることを目的として、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  と  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  について、充電終止電圧がサイクル特性に与える影響および Li の脱挿入に伴う構造と電子状態の変化について調べた。 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  の充電終止電圧を 4.2 V としたときの 50 サイクル後の容量と平均放電電位は、初回と比べてそれぞれ 40% と 87% まで低下し、容量劣化および平均放電電位の低下は 4.8 V のときの 76% と 95% より大きかった。一方で、初回の不可逆容量については充電終止電圧による大きな違いは見られなかった。また、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  では充電終止電圧を 4.2 V と 4.8 V として、サイクル試験を行ったところ、どちらの終止電圧についても 40 サイクル後の容量と平均放電電位は 76% と 95% 程度となり、終止電圧の違いによる大きな違いは見られなかった。充電後の  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  と  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  について、Ru の L 吸収端の X 線吸収分光測定を行った。図 1 に得られた XANES スペクトルを示す。どちらの試料についても、4.2 V までの充電に伴い高エネルギー側へのピークシフトが見られた。これは Ru の価数の増加に対応する。また  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  では、4.2 V までの充電に伴いピーク幅の顕著な増加が見られた。ピークの形状変化は Ru 周辺の局所構造の変化に起因することから、4.2 V までの充電に伴い  $\text{RuO}_6$  八面体の歪みが増加することがわかった。さらに 4.8 V まで充電すると、ピーク形状は充電前のものに近づいた。これはプラトリー領域での酸素の脱離やカチオン配列の変化に伴い、 $\text{RuO}_6$  八面体の歪みが減少したためと考えられる。一方、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  では充電の前後でスペクトルの形状変化は見られなかった。以上のことから、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  および  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  について、充電に伴う  $\text{RuO}_6$  八面体の歪みの増加が、容量や平均放電電位などのサイクル特性を低下させていることが分かった。

初回および 2 サイクル目の充放電前後の試

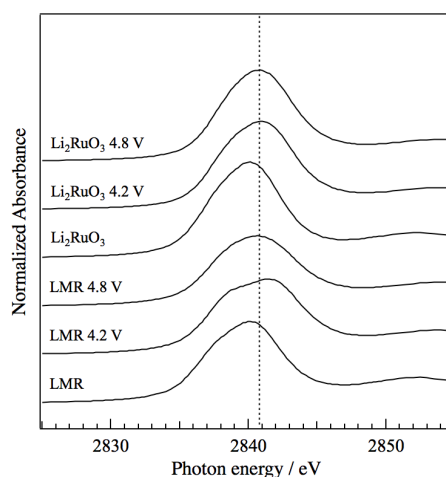


図 1 充電前後の  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  と  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  の Ru の L 吸収端 XANES スペクトル。

料について、放射光 XRD 測定および Mn の K 端と Ru の L 端について X 線吸収分光測定を行った。 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  の XRD 測定の結果、充電に伴い低角度側へのピークのシフトが見られた。また、4.2 V までの充電により、空間群  $C2/m$  やその超格子では指数付けできない反射が見られ、構造が変化することが分かった。4.8 V まで充電した後も 020, 110 反射が見られ、面内のカチオン配列は維持されていることが分かった。これは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  -  $\text{LiMO}_2$  系とは異なる。放電に伴い充電中の構造変化により現れた反射は消失した。2 サイクル目は XRD パターンの可逆的な変化が見られた。リートベルト解析の結果、放電後は格子定数  $a$  と  $b$  の減少が見られ、 $c$  軸については大きな変化はなかった。面内の Mn と Li の不規則配列が増加し、Li 層内への Mn の移動、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪みに対応する  $\text{MnO}_6$  八面体内の Mn のシフトが観測された。充電に伴う  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みの増加については X 線吸収分光測定でも観測された。また、充電に伴い酸素欠損が生じていることが明らかとなった。以上のことより、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  は充放電に伴い、不可逆な構造変化を示すことが明らかとなった。また、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  の XRD 測定の結果、充電と放電の過程で、XRD パターンの変化の過程が異なること、充電に伴い著しい反射のブロードニングが生じることが分かった。これらのわずかな構造の変化が、初回と 2 サイクル目の充放電挙動の違いに起因すると考えられる。

Ru の L 端の X 線吸収分光測定の結果、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  は 4.2 V、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  は 3.8 V までの充電に伴い高エネルギー側へのピークのシフトが見られた。一方、4.8 V まで充電すると低エネルギー側へのシフトが見られた。一般に低エネルギー側へのシフトは Ru の還元に対応することから、これらの挙動について詳細に調べた。Ru の L 吸収端のピークは 2p 軌道から 4d 軌道への遷移に起因することから、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道への遷移に対応する 2 つのピークを用いてフィッティングを行

った。その結果、 $e_g$  軌道に対応するピークは  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  は 4.2 V、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  は 3.8 V までの充電に伴い高エネルギー側へシフトし、4.8 V までの充電により低エネルギー側へシフトした。一方、 $t_{2g}$  に対応するピークは、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  は 4.2 V、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  は 3.8 V までの充電に伴い高エネルギー側へシフトした後、4.8 V まで変化が見られなかった。価数が増える場合には  $e_g$ 、 $t_{2g}$  軌道のエネルギーとも変化すると考えられる。また、充放電測定の結果、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  の 4.2 V、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  の 3.8 V までの充電容量はそれぞれ  $120 \text{ mA g}^{-1}$  と  $140 \text{ mA g}^{-1}$  であった。これらの容量はそれぞれ 0.6Li と 1Li に対応する。よって、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  は 4.2 V、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  は 3.8 V までの充電に伴い、Ru は 4 価から 5 価へと酸化され、その後の充電に Ru は関与していないことが明らかとなった。また、 $e_g$  軌道の低エネルギー側への変化は  $\text{RuO}_6$  八面体の歪みの変化に対応する。

以上の結果より、 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  と  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  の充放電機構を考察した。 $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  の充電曲線では 3.65 V と 3.8 V でプラトーが見られた。これらは構造相転移に伴い 2 相で反応が進行することに起因する。充電初期は Ru が 5 価へと酸化される。その後は 0.24 電子分の酸素の酸化が充電に関与していると考えられる。放電に伴い構造相転移が起こるが、転移の過程は充電の際とは異なった。 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  について、反応機構の模式図を図 2 に示す。4.2 V までの充電に伴い、Ru は 4 価から 5 価へと酸化される。一方で Mn はほとんど充電に関与しない。充電に伴い不可逆の構造変化が起こり、 $\text{MnO}_6$  と  $\text{RuO}_6$  八面体の歪みが増加する。プラトー領域ではカチオンの再配列、Li 層への移動、酸素の欠損が生じ、それらに伴い  $\text{RuO}_6$  八面体の歪みが減少する。Ru は 5 価のまま変わらず、約 0.21 電子分の酸素の酸化が充電に寄与していると考えられる。不可逆容量は主に充電中に脱離した酸素に起因すると考えられる。放電に伴い、Ru は 4 価に還元され、 $\text{MnO}_6$  八面体の歪みは減少するが、局所構造は充電前の状態には戻らない。不可逆な局所構造の変化は初回と 2 サイクル目の充電曲線の大きな形状変化を引き起こしていると考えられる。以上

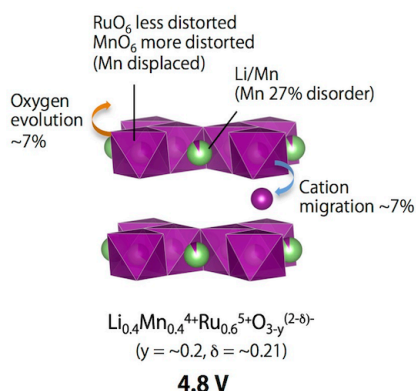


図 2  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  の充電機構の模式図。

のように、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  と  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  について、充電終止電圧がサイクル特性に与える影響および Li の脱挿入に伴う構造と電子状態の変化について明らかにした。

新規  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  型酸化物の探索においては、Fe 系試料と Mn-Fe 系、Mn-Ni 系試料について合成を試みた。Fe 系試料については 4 GPa、900 °C の条件で  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  相が得られたが、不純物も多く見られた。そこで 4 GPa、1100 °C で合成したところ、 $\text{Li}_2\text{MO}_3$  相は消失し岩塩相が現れた。また圧力を 7.5 GPa としたところ、700 °C 以上で  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  相が生成したが、単相は得られなかった。Mn-Fe 固溶系について、合成の結果、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相と  $\text{LiFeO}_2$  相が見られ、固溶に伴う有意な反射のシフトは見られなかった。 $\text{KClO}_3$  を用いて酸素圧雰囲気下での合成を試みたが、固溶は起こらなかった。Mn-Ni 系については、X 線回折測定の結果、 $\text{Li}_2\text{MO}_3$  相と考えられる反射が観測された。一方で端成分と比べて、反射の強度比や分裂の大きさに違いが見られた。明らかな不純物は観測されなかった。しかし、SEM-EDX 測定の結果、Mn が多い相と Ni が多い相への相分離が見られた。出発物質を変更して合成を行ったが、単相は得られなかった。今後は沈殿法やゾルゲル法で前駆体を作成するなど、合成条件だけではなく合成プロセスを検討する必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

1. Daisuke Mori, Hironori Kobayashi, Toyoki Okumura, Hiroaki Nitani, Yoshiyuki Inaguma, "XRD and XAFS study on structure and cation valence state of layered ruthenium oxide electrodes,  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ , upon electrochemical cycling", *Solid State Ionics*, 285 (2016) 66-74, 10.1016/j.ssi.2015.09.025, 査読有.
2. Daisuke Mori, Hironori Kobayashi, Toyoki Okumura, Yoshiyuki Inaguma, "Relationship between cyclic properties and charge-discharge condition for  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ ", *Electrochemistry*, 83 (2015) 1071-1076, 10.5796/electrochemistry.83.1071, 査読有.

〔学会発表〕 (計 6 件)

1. 森 大輔、小林 弘典、仁谷 浩明、開康一、高橋 利宏、稲熊 宜之、層状マンガ氧化物  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  の合成と構造、磁性、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 6 日、信州大学 (長野県・長野市)
2. 森 大輔、小林 弘典、奥村 豊旗、仁

谷 浩明、稲熊 宜之、ルテニウム含有  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の構造と充放電特性、第 54 回電池討論会、2013 年 10 月 8 日、大阪国際会議場（大阪府・大阪市）

3. Daisuke Mori, Hironori Kobayashi, Toyoki Okumura, Yoshiyuki Inaguma, Cyclic properties and structural studies for ruthenium-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . The 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2014), 2014 年 6 月 10 日, Villa Erba (Como・Italy)
4. 森 大輔、小林 弘典、奥村 豊旗、稲熊 宜之、X 線吸収分光法を用いた  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  の充放電機構の検討、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 19 日、京都国際会館（京都府・京都市）
5. 森 大輔、小林 弘典、奥村 豊旗、稲熊 宜之、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  の充放電反応に伴う構造と電子状態の変化、粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季講演大会、2015 年 5 月 27 日、早稲田大学（東京都・新宿区）
6. 森 大輔、小林 弘典、奥村 豊旗、稲熊 宜之、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_3$  の合成、構造および電気化学特性、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 11 日、ウインク愛知（愛知県・名古屋市）

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

森 大輔 (MORI DAISUKE)  
学習院大学・理学部化学科・助教  
研究者番号：00432021

##### (2) 研究協力者

稲熊 宜之 (INAGUMA YOSHIYUKI)  
学習院大学・理学部化学科・教授  
研究者番号：00240755

小林 弘典 (KOBAYASHI HIRONORI)  
産業技術総合研究所・電池技術研究部門  
蓄電デバイス研究グループ・グループ長  
研究者番号：30357016