



放射光 XRD を利用した次世代二次電池用電極材料の カチオン挿入脱離過程における構造変化の解析

片岡理樹、竹市信彦
国立研究開発法人 産業技術総合研究所

キーワード：Li 二次電池，正極材料，酸化物，XAFS

1. 背景と研究目的

Li_2MnO_3 は高容量リチウム二次電池用正極材料として注目されているが、導電性が低く、また初期充電時に必要となる活性化処理の反応性に乏しい。これまでに、 Li_2MnO_3 は安定相である層状型構造から NaCl 型構造に相変化させることで上記課題が改善することを報告しているが、充放電サイクル特性が十分ではなかった⁽¹⁾。そこで、NaCl 型 Li_2MnO_3 とスピネル型構造を有する LiMn_2O_4 (以下 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$) の複合化を試みた所、サイクル特性が改善することを見出した⁽²⁾。本課題では、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ の複合化が、充放電サイクル過程における結晶構造変化におよぼす影響を ex situ XRD (BL5S2) を用いて評価した。

2. 実験内容

層状構造を有する Li_2MnO_3 とスピネル型構造を有する $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ を所定のモル比で混合し、遊星ミルにて 500 rpm、60 h 処理することで複合体試料を得た。得られた試料を作用極に対極を Li としたセルを作製し、充放電を行った。各充放電状態でセルを解体しあいち SR BL5S2 を用いた放射光 XRD (波長 0.07 nm) にて、各充放電状態における複合体の格子定数の変化を調査した。

3. 結果および考察

Fig.1 に複合体試料(混合比 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 : \text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2 = 1 : 1$) の初回充放電、2 回目の充電後および 10 サイクル後の XRD プロファイルを示す。また Fig.1 の右図は 19° 近傍で確認されたミラー指数 220 に帰属されるピークを拡大した図である。図より、充放電に伴い、ピークシフトは確認されたが全ての SOC において NaCl 型構造を維持していることが確認された。混合比の異なる複合体の充放電に伴う格子定数の変化を図 2 に示す。複合化していない試料は(混合比 1 : 0)、サイクル初期においては、他の複合体と同様の格子変化を示していたが、10 サイクル後には、他の試料と比べ、格子が大きくなっている。一方、複合体は 10 サイクル後においても、格子の変化がほとんど変化していなかった。このことから、複合化によって NaCl 構造が安定化されサイクルによる格子サイズの変化が抑制されたことで、サイクル特性が改善したと考えられる。

4. 参考文献

1. R. Kataoka et. al. J. Electrochem. Soc., **165** (2018) A291.
2. 片岡ら、第 58 回電池討論会 講演要旨集 2A02.

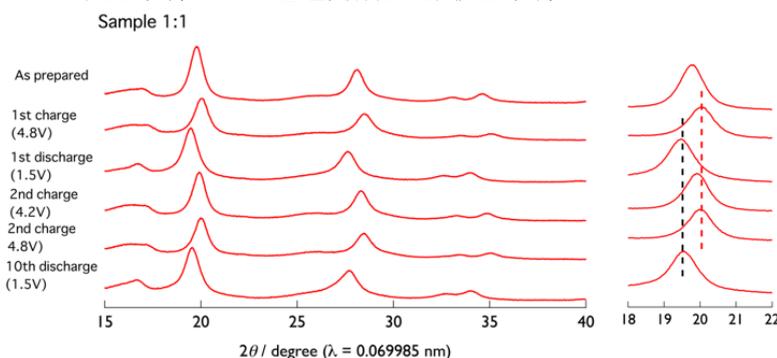


Fig.1 混合比 1 : 1 ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 : \text{LiMn}_2\text{O}_4$) の各充放電状態における XRD プロファイルの変化

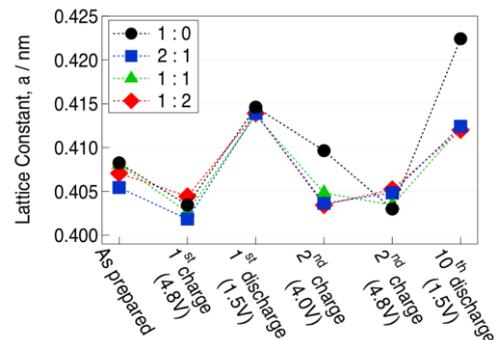


Fig.2 各複合体の充放電に伴う格子定数の変化