



高容量 Li-Mn-O 系正極材料の充放電過程における結晶構造変化の ex-situXRD 解析

片岡理樹

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，Mn 酸化物，結晶構造解析，正極活物質

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とが課題としてあげられる。通常、 Li_2MnO_3 は層状型構造が安定であるが、我々はこの材料をメカニカルミリング処理することにより NaCl 型構造に相変化させることで電極特性が改善することを見出した⁽¹⁾。本課題では、NaCl 型構造に変化した Li_2MnO_3 の充放電過程における構造変化を調べることを目的とする。

2. 実験内容

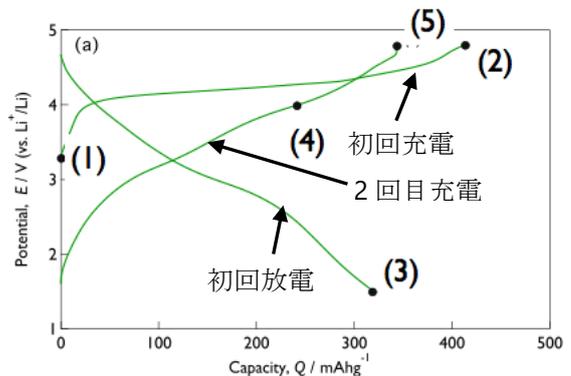
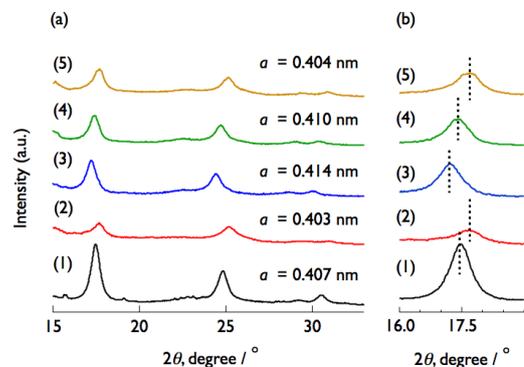
層状構造を有する Li_2MnO_3 を遊星ミルにて 500 rpm、86 h 処理することで NaCl 型 Li_2MnO_3 試料を得た。得られた試料を作用極に対極を Li としたセルを作製し、充放電を行った。各充放電状態でセルを解体しあいち SR BL5S2 を用いた放射光 XRD(波長 0.062 nm)にて、各充放電状態における NaCl 型 Li_2MnO_3 相の変化を調査した。

3. 結果および考察

図 1 に NaCl 型 Li_2MnO_3 試料の初回充放電および 2 回目の充電曲線を示す。初期充電において 420mAh/g の容量を示し、副反応が起こっていないと仮定すると、1.82mol 分の Li が脱離したことになる。続く放電・充電にて、約 1.4mol 分の Li が再挿入・脱離されていることがわかった。また、図中に示した各充放電状態において、電極をセルから取り出して放射光 XRD 測定を行った。図 2 には図 1 に示した各充放電状態の試料の XRD プロファイルを示す。充放電前の初期状態において、NaCl 型構造に帰属される相(NaCl 相)が確認された。また、図 2(b)には、NaCl 型構造の 200 面に帰属されるピーク部分を拡大した図を示す。各充放電過程における XRD プロファイルからも NaCl 相が観察され、充放電過程で構造を維持していることが確認された。また、図中に示した各充放電状態における NaCl 相格子定数の計算結果から、充放電により約 3%の格子定数の変化が確認され、また、可逆的であることが確認された。

4. 参考文献

1. R. Kataoka et. al. *J. Electrochem. Soc.*, submitted.

図 1 NaCl 型構造の Li_2MnO_3 の充放電曲線図 2 (a)各充放電過程における NaCl 型 Li_2MnO_3 の XRD プロファイル、(b) 200 ピークの拡大図