

Li イオン電池正極材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ の電極特性 および充放電過程の平均・局所構造および電子構造のレート依存

Investigation of Rate Dependence, Electrochemical Performance, and Average, Local and Electronic Structure of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}$ $0.5\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石橋 千晶^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Chiaki Ishibashi^a, Yasuhiro Harada^b, Tetsuya Sasakawa^b

^a 東京理科大, ^b(株)東芝
^a Tokyo University of Science, ^b Toshiba Co., Ltd.

リチウムイオン電池の正極材料として $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ を合成し、0.1C、1C、3C レートによる充放電過程における正極特性を調べるため放射光 X 線回折測定を実施し、Rietveld 解析を行った。その結果、充放電試験後の電極試料に対して占有率を精密化することで、0.1C のような低レート条件下では遷移金属層の結晶構造の歪みが確認された。最大エントロピー法により電子密度分布を解析した結果、遷移金属-酸素間の結合が弱くなりサイクル特性が劣化することが明らかになった。

キーワード：回折、リチウムイオン電池、正極材料、結晶・電子構造

背景と研究目的：

エネルギー問題・環境問題が喫緊の課題となっており、大型蓄エネルギーシステムを用いた低炭素化社会の実現が重要課題の 1 つになっている。特に、これまで小型ポータブル機器の電源として用いられてきたリチウムイオン電池の大型化に対する社会的需要は高く、車載用、定置用電源として精力的に研究開発が進められている。一方、既存のリチウムイオン電池よりも安価で安全性に優れ、高エネルギー密度・高出力密度を有する次世代リチウムイオン電池の創製が必要不可欠である。特に、Li を遷移金属層に含む Li_2MnO_3 と層状構造を有する $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を固溶させた、Li 過剰正極材料である層状構造 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ は高電圧充電で 250 mAh/g 以上の非常に高い容量を発現する。しかし、その充放電に伴う正極特性の劣化機構は非常に複雑で現在でも未解明な部分が多い。また、初期充電時の Li_2MnO_3 ドメインからの酸素脱離に伴う大きな不可逆容量や、サイクルが進むにつれて起こると考えられるスピネル相の形成に起因する放電電位の低下や低レート特性といった問題点もある。そこで、これらの要因を明らかにするためには、金属組成と電池特性の複雑な相関を調べる必要があり、組成の異なる試料について高強度な放射光 X 線回折を用いた系統的な解析を行うことで、充放電機構を明らかにすることが期待できる。

本研究では、金属組成の異なる $w\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-(}1\text{-}w\text{)Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ に着目し、遷移金属 Mn, Ni, Co の組成が異なる試料を合成した。これらの試料について異なるレート条件下で充放電を行い、正極特性のレート依存性を評価するとともに、放射光 X 線回折測定を実施して結晶構造と電子密度分布（電子構造）を明らかにした。これまでに当研究グループは、リチウムイオン電池正極材料について Rietveld 法と最大エントロピー法（MEM）により結晶構造と電子構造を解析して、正極特性との関係を検討してきた[1]。本申請も同様の手法で、特に高いサイクル特性を示す固溶比 $w = 0.5$ である $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ について、0.1C、1C および 3C レートにおける初回充放電後と 5 サイクル、10 サイクル充放電試験後における結晶・電子構造解析を行い、充放電過程における結晶・電子構造のレート依存性とサイクル特性の関係についての知見を得ることを目的とする。

実験：

金属組成比の異なる層状構造の $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ は、共沈法で原料を調整した後、焼成することで合成した。各試料は、事前に実験室系の X 線回折測定により相の同定を行い、ICP-AES により金属組成を評価した。また、各物質を正極活物質としてグローブボックス内で二極式の電池を作製し、定電流充放電試験を実施した。なお、充放電特性と結晶・電子構造の関係を詳細に検討するため、充放電過程の正極を放射光 X 線回折測定用に準備した。これらの試料を十分に粉碎した後、リンデマンガラス製のキャピラリー(0.3 mm φ)に充填し、室温で放射光 X 線回折パターン(BL19B2)を測定した。放射光 X 線の波長は 0.5\AA とした。得られた回折パターンを用いて Rietveld 法と MEM により結晶・電子構造を解析した。なお、Rietveld 解析については中性子回折パターンの相補利用を行った。

結果および考察：

$0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ について充放電試験を行ったところ金属組成比が $x:y:z = 10:7:7$ において特に優れたサイクル特性を示すことが示唆された。そこで、この金属組成比を有する $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_{10/24}\text{Ni}_{7/24}\text{Co}_{7/24})\text{O}_2$ (空間群 $C2/m$) について放射光 X 線回折パターンおよび中性子回折パターンを用いた Rietveld 解析を行った。その結果を Fig. 1 に示す。結晶構造解析の結果、Li 層である $2c$ サイトと $2h$ サイトに Ni 原子のミキシングが確認された。更に、Fig. 1 で示した試料に対して 0.1C、1C、3C レート条件下で充放電(10 サイクル)した電極の Rietveld 解析を行った。Fig. 2 に特にサイクル特性が良い 1C レート条件下で充放電した電極の Rietveld 解析の結果を示す。Fig. 2 に示す解析の結果、1C レート条件下の電極試料は遷移金属層の歪みパラメータが小さく、逆に、低レートである 0.1C レート条件下では大きいことが明らかになった。また、Rietveld 解析の後、MEM により電子密度分布を推定して陽イオンと酸素間の共有結合性を評価した。その結果、0.1C レート条件下の 10 サイクルの充電後電極ではホスト構造の結合に寄与する $2b\text{-}4i$ サイト間の電子密度が低く結合が特に弱いことが明らかになった。したがって、0.1C レートのような低レートでは容量が劣化することが示唆された。以上のことから、層状構造 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_{10/24}\text{Ni}_{7/24}\text{Co}_{7/24})\text{O}_2$ に対して異なるレート条件下で充放電を行った結果、0.1C のような低レートでは特に遷移金属層の結晶構造が歪み、結合が弱くなるためにサイクル特性が劣化してしまうことが明らかになった。

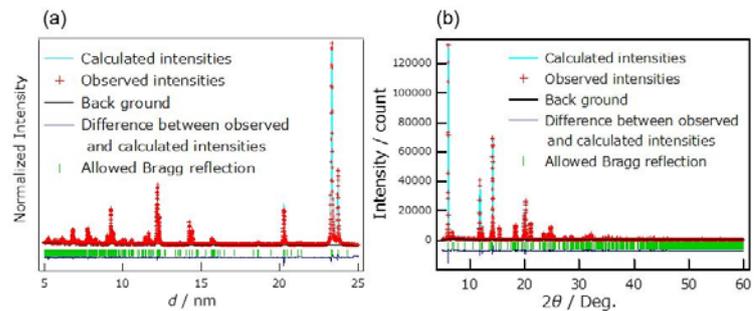


Fig.1 Rietveld refinement patterns for the $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_{10/24}\text{Ni}_{7/24}\text{Co}_{7/24})\text{O}_2$ using (a) neutron diffraction patterns and (b) synchrotron X-ray diffraction patterns.

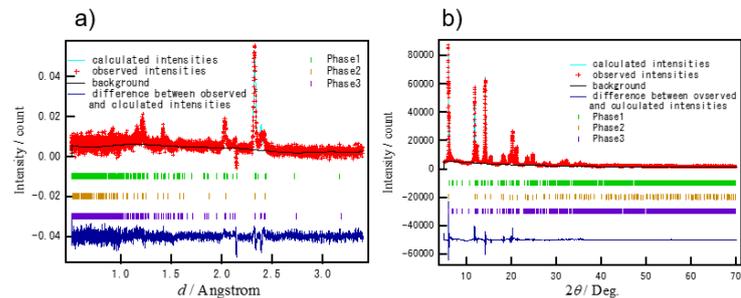


Fig.2 Rietveld refinement patterns for the $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{Li}(\text{Mn}_{10/24}\text{Ni}_{7/24}\text{Co}_{7/24})\text{O}_2$ after 10th charge with 1C rate using (a) neutron diffraction patterns and (b) synchrotron X-ray diffraction patterns.

参考文献：

[1] Noriko Kasai, Ryota Fujishima, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto, *Electrochemistry*, **89**, 148 (2021).