

球状前駆体粒子を用いたリチウム二次電池用高容量新規電極材料の 結晶構造解析

Crystal Structural Analysis on New Electrode Materials for Li-secondary Batteries by Use of Spherical Precursor

荒地 良典^a, 秋山 真也^a, 梅川 侑士^a, 戸田 徳^b
Yoshinori Arachi^a, Shinya Akiyama^a, Yuushi Umekawa^a, Megumu Toda^b

^a関西大学, ^b関西触媒化学(株)
^aKansai University, ^bKansai Catalyst Co. Ltd.

Li イオン二次電池用正極材料として高容量 Li 過剰 Li_2MnO_3 - LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) 固溶体が広く研究されている。一方、我々は固溶ではなく Li_2MnO_3 を CuO と二相共存させることによって新しい電気化学活性が引き出されることを見出した[1]。本研究課題では、この活性発現の一つの原因を明らかにする目的で、リートベルト法によって精密化された結晶構造からその解釈を試みた。その結果、 Li_2MnO_3 内の Li と Mn の占有率と電池容量に一定の関係があることを新たに見出すことに成功した。

キーワード： リチウム二次電池、正極活物質、結晶構造解析、リートベルト法、イオン分布

背景と研究目的：

近年、蓄電デバイスであるリチウムイオン二次電池は携帯機器電源のみならず電気自動車の動力源としても期待され、研究開発が活発である。しかしながら、この自動車のさらなる普及に向け、この電池の高容量、高エネルギー密度化が求められているが、構成材料である負極材料に比べ正極材料の高容量化が遅れているのが現状である。我々は既存材料による改良ではなく、物質探索を通じた高容量正極材料の開発に取り組んでいる。現在、主な正極材料として LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 などが優れた電池特性を示し実用化されている。しかしながら、充放電容量は 250 mAhg^{-1} 程度に留まり、また希少金属を含んでいる。一方、最近、我々は世界で初めて Li_2MnO_3 を CuO と共存させることによってその初期充電・放電容量がそれぞれ約 300 mAhg^{-1} 、 200 mAhg^{-1} と高容量を示すことを見出した。このような Li_2MnO_3 の高容量発現効果はこれまで全く報告がない。このコンポジット電極は新しい電池材料としての可能性があることに加え、新しい高容量正極材料の材料設計の指針にも繋がるのが期待される。そこで、本研究課題では種々の CuO 量を含む Li_2MnO_3 について結晶構造からその発現機構の解釈を試みることを目的とした。とくに、リートベルト法によって精密化された結晶学的原子位置における各元素のイオン分布を検討した。

実験：

測定試料は種々の CuO 量含有 Li_2MnO_3 について異なった条件にて調製したものを用いた。ビームライン BL19B2 に備えられた大型デバイシャカメラ(カメラ半径：286.48 mm)を用い、イメージングプレートにて波長 $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ の X 線による粉末 X 線回折測定を行った。キャピラリーは $\phi = 0.3$ および 0.4 mm の Hilgenberg 製 Lindemann にて 16~130 min 露光し、室温~800 K にて回折強度データを得た。得られた回折角度 2θ と回折強度 I をリートベルト法および MEM(最大エントロピー法)によって結晶構造解析を行った。

結果および考察：

得られた粉末 X 線回折パターンは、 CuO と Li_2MnO_3 由来ピークが明確に現れ、2 相共存状態であることを確認した。また、 CuO 含有量とともに両相の相対強度も規則的に変化した。そこで、まず、室温の強度データを用い、 Li_2MnO_3 相を中心にリートベルトおよび MEM 解析を行った。その結果、空間群 $C2/m$ を用いた構造モデルで良好な解析を行うことができた(図 1)。次に、すべて

の試料について得られた各結晶学的原子位置におけるイオン分布をまとめた結果を図 2 に示す。 Li_2MnO_3 結晶構造は Li および Li と Mn 層が交互に酸化物イオンを介し積層した層状構造をとっている。その後者の層である Wyckoff 記号にて $2b$ サイトにおける Li および Mn の占有率が CuO 含有量に依存して変化した。つまり、CuO 相共存によって Li_2MnO_3 結晶構造に変化が生じ、Li と Mn の無秩序化が進行する傾向を示した。この結果を電池特性と照合したところ、無秩序化が進むほど電池容量は増加し、両者に相関があることが明らかになった。この新しい知見は、本コンポジットの高容量発現機構を解釈するうえで、大変意義のあるものと考えられる。さらに、温度を変化させると、CuO 相を含まない試料と本コンポジット試料における酸素の温度因子に特異点が見られた。積層欠陥との関連を検討している。別に観察した TEM による電子回折パターンによると、その欠陥には明確な違いが見られていた。これらの結果より、本コンポジットは CuO との共存により電気化学的に活性な結晶構造を有した Li_2MnO_3 を形成したと解釈できる。今後は、MEM 解析結果を踏まえ、CuO 共存によって Li_2MnO_3 結晶構造内の電子密度の変化を明らかにしていく予定である。

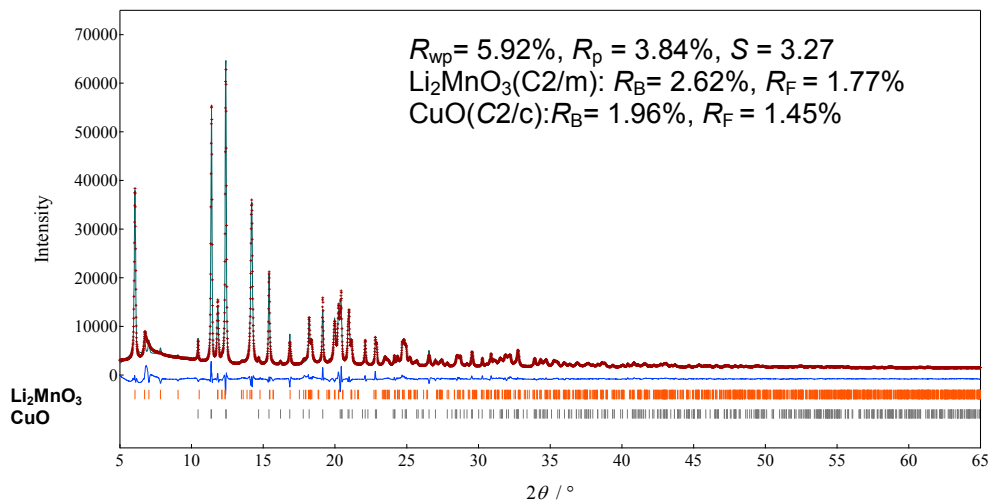


図1. $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{CuO}$ のリートベルト解析結果

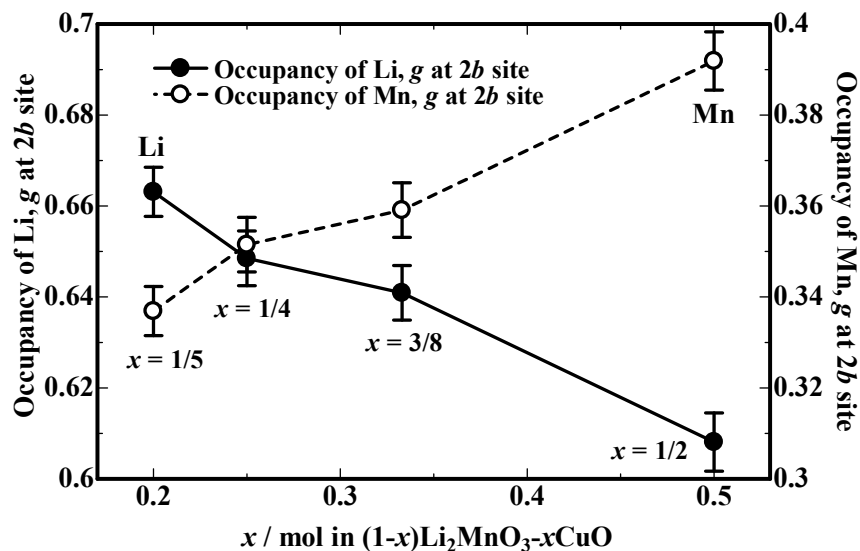


図2. $2b$ サイトにおける Li および Mn の占有率と CuO 量との関係

参考文献：

[1] Y. Arachi *et al.*, *ECS Transactions*, **41**(29), 1-7 (2012).