

放射光 X 線回折測定を用いた高性能新規マンガン系電極材料の
結晶構造と相変化挙動の解明
Study on Crsytal Structure and Phase Transiton of Mn-based High-Capacity
Electrode Materials by Synchrotron X-ray Diffraction

藪内 直明^a, 佐藤 貴仁^b, 藤井 康浩^c
Naoaki Yabuuchi^a, Takahito Sato^b, and Yasuhiro Fujii^c

^a横浜国立大学, ^b東京電機大学, ^c(株)東ソー
^aYokohama National University, ^bTokyo Denki Univeristy, and ^cTosoh. Co. Ltd.

放射光 X 線回折測定を用いて、準安定相である高性能新規マンガン系電極材料の結晶構造と相変化挙動について詳細に調べた。初回充放電サイクルにおいて高い結晶性を有するジグザグ層状を基本とした試料は初回充電時に低結晶性の構造へと相変化し、さらに、サイクルを重ねると別の層状構造が結晶成長することが確認された。このような充放電時の相変化が新規マンガン系酸化物材料が高い可逆容量を示す一因であると考えられる。

キーワード： マンガン酸化物、リチウムイオン電池、準安定相

背景と研究目的：

現在、電気自動車用のリチウムイオン電池にはニッケル系の高容量材料が広く用いられている。しかし、今後、さらなる電気自動車の普及が進めば、ニッケルの資源の枯渇に繋がると言われている。そこで、我々のグループでは、資源が豊富なマンガンをベースとした次世代のリチウムイオン電池用正極材料の開発を進めている。本研究課題では研究室で発見した新規マンガン系正極材料について、充放電時の相変化挙動と熱処理における結晶構造変化について放射光 X 線回折測定を用いた詳細に調べた。

実験：

材料の前駆体としてジグザグ層状構造を有する LiMnO_2 の合成を行った。さらに、得られた LiMnO_2 をメカニカルミリング処理を行うことで、準安定相であるナノサイズの岩塩型 LiMnO_2 を合成した[1]。さらに、岩塩型 LiMnO_2 を熱処理することで、目的とする準安定相である LiMnO_2 を得た。得られたマンガン系高性能材料 (LiMnO_2) のリチウム脱離過程および熱処理過程における相変化挙動は X 線の波長を 0.5 \AA として放射光 XRD 測定を用いて詳細に観察を行った。試料は 2 極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験を行った後、合剤電極を回収・洗浄し、Ar 雰囲気下でガラスキャピラリーに封入後、放射光 XRD 測定を行った。測定時間は 3 分として観察を行った。また、昇温時の相変化挙動は窒素吹付け型装置を用いた加熱を行いながら、放射光 XRD 測定を行った。

結果および考察：

岩塩型 LiMnO_2 を熱処理することで得られた LiMnO_2 の充放電過程における結晶構造変化調べるため、放射光 XRD 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。測定箇所は充放電前、初回満充電時、初回満放電時、5 サイクル放電後、10 サイクル放電後である。Fig. 1 top に示した、充放電時における準安定相 LiMnO_2 の放射光 X 線回折図形より、初回充電時には試料は低結晶性な状態に変化するものの、 LiMnO_2 は放電時は 5 サイクル目でも高い結晶性を維持していることが確認された。しかし、10 サイクル目の放電時には低結晶性の試料へと変化しており、これは充放電中に低結晶性の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層状構造に類似する相へと変化していることを示す結果である。このような充放電時の相変化が新規マンガン系酸化物材料が高い可逆充放電容量を示す一因となっていると考え

られる。

また、前駆体に用いた岩塩型 LiMnO_2 試料を用い、放射光高温 XRD 測定により準安定相の LiMnO_2 の結晶化過程についても詳細な測定を行った。室温から 600°C まで 50°C ごと温度を上昇させて放射光 XRD 測定を行った際の結果を Fig. 1 bottom に示す。得られた放射光 XRD 図形から、 350°C においてこれまでは知られていなかった準安定相の存在が確認され、さらに、 450°C まで加熱すると目的とする準安定相が形成することが確認された。これらの知見は今後、さらに高性能な材料を合成する際の熱処理条件を詳細に検討する上で大きな指針になると考えられる。

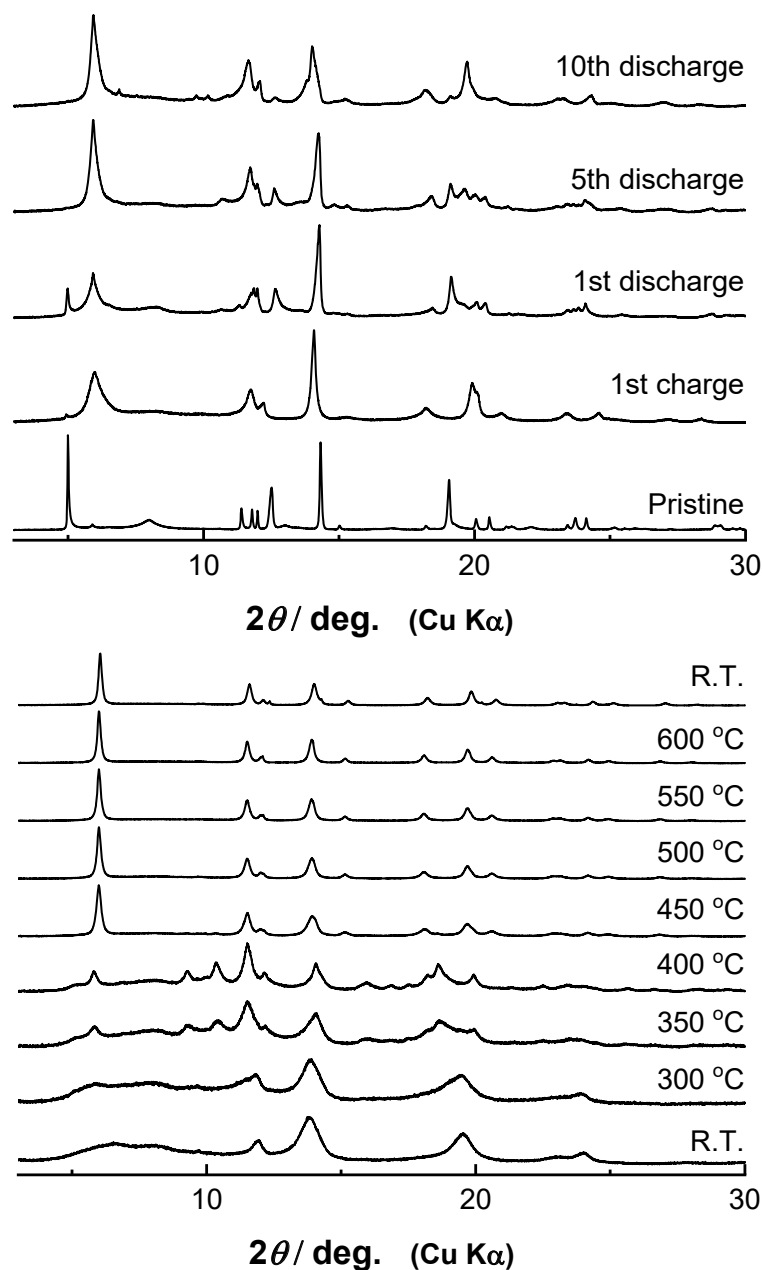


Fig.1 (top) Synchrotron X-ray diffraction patterns of a metastable phase of LiMnO_2 during charge/discharge. (bottom) High-temperature synchrotron X-ray diffraction patterns of rocksalt-type LiMnO_2 during heating. Wave length of synchrotron X-ray was set to be 0.5 \AA , which was calibrated by using a CeO_2 standard.

参考文献：

- [1] T Sato, K Sato, W Zhao, Y Kajiya, N Yabuuchi, *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 13943-13951 (2018).