

## リチウム過剰系層状酸化物正極における遷移金属比と原子配列の変化

## Transition-metal-concentration dependence of atomic configuration

## in Li-rich layered materials

島根大材エネ<sup>1</sup>, 徳島大理工<sup>2</sup> °廣井 慧<sup>1</sup>, 小林 健太郎<sup>1</sup>, 尾原 幸治<sup>1</sup>,濱本 楽<sup>2</sup>, 中塚 海斗<sup>2</sup>, 乙倉 悠人<sup>2</sup>, 大石 昌嗣<sup>2</sup>Shimane Univ.<sup>1</sup>, Tokushima Univ.<sup>2</sup>

E-mail: s\_hiroi@mat.shimane-u.ac.jp

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$  (Me = Ni, Co, Mn) で記述される Li 過剰系層状酸化物 (Li-rich layered oxides, LLO) は、250 mAh/g 以上の充放電容量を示すことから、次世代のリチウムイオン二次電池正極の有力な候補として期待されている。我々のグループでは、atomic pair distribution function (PDF) を利用した結晶構造解析を通じて、Mn rich となる LLO において充電状態でも結晶相の崩壊を防ぐメカニズムである「アダプティブピラー」を提唱した<sup>[1]</sup>。本研究では、Co または Ni rich LLO に対しても同様に X 線全散乱測定を行い、PDF を詳細に解析することによって、LLO の高い電池特性を実現する遷移金属元素の機能の解明を試みた。

測定対象の LLO 試料は、前駆体の遷移金属炭酸塩を液相法にて作製し、得られた前駆体と Li 源を固相法により合成し、900 °C または 950 °C で熱処理をした。試料の仕込み組成はそれぞれ、 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$  (Co rich) および  $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$  (Ni rich) である。充放電による影響の評価を目的として、各試料の pristine のほか、20 回充電/放電試料を用意した。各試料の PDF を得るために、SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 にて X 線全散乱測定を実施した。Figure 1 に、X 線全散乱測定によって得られた各試料の構造因子  $S(Q)$  を示す。Co rich および Ni rich ともに、 $S(Q)$  より空間群  $R3m$  と思われる結晶相由来の Bragg ピークプロファイルが確認された。講演では、得られた  $S(Q)$  を基に結晶 PDF 解析を実行し、電池特性に寄与する原子配列についての議論を予定している。

[1] S. Hiroi et al., *Small* **18**(42), 2203412 (2022).

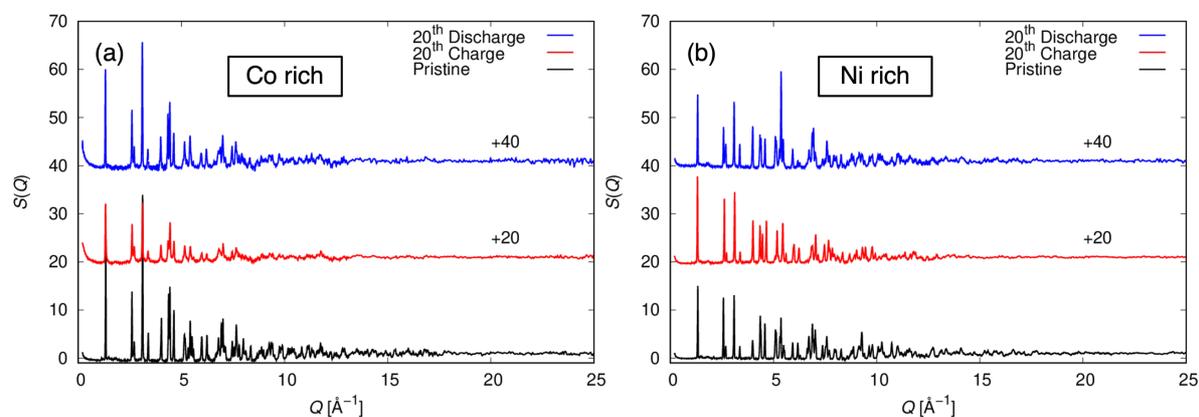


Fig. 1 X 線全散乱測定から得られた構造因子  $S(Q)$ 。(a) Co rich 試料。(b) Ni rich 試料。