

リチウム過剰系層状酸化物正極の遷移金属元素が果たす機能と電池特性

Role of transition metal elements in lithium-rich layered oxide cathodes

and the battery performance

島根大材エネ¹, 徳島大理工² ○廣井 慧¹, 尾原 幸治¹,

濱本 楽², 中塚 海斗², 乙倉 悠人², 大石 昌嗣²

Shimane Univ.¹, Tokushima Univ.²

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、高確度で結晶中のサイト占有率を決定できる「atomic pair distribution function (PDF) を利用した結晶構造解析法 (結晶 PDF 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^[1]。本研究では、Ni, Co-rich LLO に対して同様の結晶 PDF 解析を行い、充放電に伴う遷移金属元素の機能可視化を試みた。

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 以上で熱処理をした。試料の組成は $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=0.87$) であり、 x, y, z のいずれかを 0.50 とした試料を Me-rich LLO とした。充放電による影響の評価を目的として、試料に対して 20 回充電/放電を施した。充放電試験の結果、Ni-rich LLO は低容量高耐久、Co-rich LLO は高容量低耐久、Mn-rich LLO は高容量高耐久であることが確認された。各試料の PDF を得るために、SmartLab(Rigaku)による Ag 線源を使用した X 線全散乱測定を行った。

結晶 PDF 解析の実行により、pristine の他、20 回充電(20d)、20 回放電(20c)試料に対しても構造精密化に成功した。Ni, Mn-rich では充放電状態に関わらず単相であるものの、Co-rich LLO にのみ 20c に第 2 の結晶相の形成が認められた。しかし、20d では単相に戻るため、充放電に伴う第 2 の結晶相の可逆的形成が耐久性低下に寄与すると示唆された。Figure 1 は Ni, Co, Mn-rich LLO の遷移金属元素占有比率の充放電に対する変化を示す。大半が Me 層を占有する Ni-rich LLO とは対照的に、Co, Mn-rich LLO では充放電に伴う Me 層と Li 層との間の遷移金属移動が確認された。Ni-rich LLO では遷移金属元素の Li 層への移動が制限されるため、骨格を支える Li 層の遷移金属元素が不足し、十分な Li イオン脱離量が得られないと考えられる。また、容量・耐久性双方に優れる Mn-rich LLO では、過去の報告通り 20c において Li 層中の四面体サイトを占有する遷移金属元素が増加した。

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

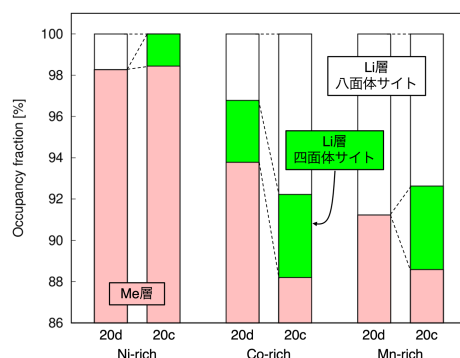


Fig. 1 各 LLO の充放電による遷移金属元素占有率の変化。