Li 過剰系正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me = Ni, Co, Mn)に対する構造解析

Structural analysis for Li-rich Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me = Ni,Co,Mn) cathode material

高輝度光セ [1]，徳島大 [2]　○(PC)廣井 慧 [1]，和泉 匡哉 [2]，大石 昌嗣 [2]，尾原 幸治 [1]

JASRI [1], Tokushima Univ [2], °(PC)Satoshi Hiroi[1], Masaya Izumi[2], Masatsugu Oishi[2], Koji Ohara[1]

E-mail: s_hiroi@spring8.or.jp

Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (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、次世代のリチウムイオン二次電池の正極材料の有力な候補として期待されている。Li_2MnO_3-$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（LMO-NCM）複合材料は 250 mAh/g 以上の放電容量を示し、従来の層状酸化物正極よりも高い容量を示すことから注目されており、活発な研究が続けられている[1,2]。LLO は初期充電過程に電位平坦部が生じるが、以後の充放電過程では平坦部が消失することから、初期充電によって不可逆的な構造変化が伴っていることが示唆される。初期充電過程での構造再配列することで高容量を発現することから、この構造変化を理解し制御することによって、LMO-NCM 複合材料の耐久性・充放電容量の向上に寄与すると期待できる。

本研究では、LLO で見られる初期充電過程の不可逆的な構造変化の理解を目的として、LMO-NCM 複合材料を対象とした atomic pair-distribution function(PDF)による局所構造解析を行なった。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た。本材料の 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。本材料の充放電過程に伴う構造変化の追跡を目的として、pristine, 1st charge, 1st discharge, 20th charge, 20th discharge のほか、初期充電の電位平坦部が現れる前の half charge の 6 状態に対する測定を行なった。得られた PDF を使用した局所構造解析を行うために、*R*-3*m*, *C*2/*m* の結晶構造を基準とした結晶 PDF 解析を実行した[3]。Figure 1 は短距離領域における pristine, 1st charge, 1st discharge の PDF の比較を示したものである。Pristine, 1st discharge では計算と測定値間の良好な一致が得られているものの、1st charge では第一、第二近接 Me-O に対応する 1st, 3rd ピークに乖離が見られ、金属サイト近傍での局所構造に代表される特徴的な変化が生じていることを示している。講演では half charge の解析結果を交え、初期充放電過程に伴う不可逆的な構造変化に焦点を当てた議論を展開する。

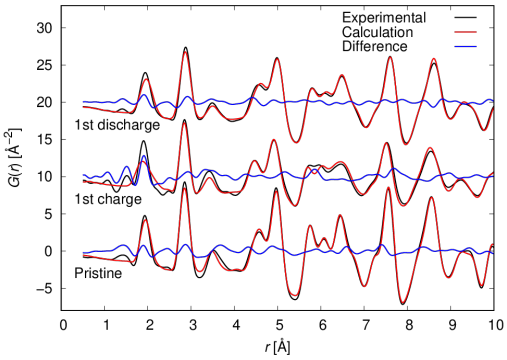

Figure 1 PDF の測定値と計算値の比較。

[1] M. Oishi et al., *J. Phys. Chem. C* 124, 24081 (2020).

[2] M. Oishi et al., *J. Power Sources* 222, 45 (2013).

[3] S. Hiroi et al., *Chem. Mater* 33, 5943 (2021).

© 2022年 応用物理学会