

リチウム過剰マンガン酸リチウム正極物質の結晶構造

Crystal structure of lithium-rich
lithium manganese oxide cathode material茂筑 高士¹⁾ 土屋 佳則¹⁾ 小澤 清¹⁾ 井川 直樹²⁾

Takashi MOCHIKU Yoshinori TSUCHIYA Kiyoshi OZAWA Naoki IGAWA

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾原子力機構

(概要)

Li を過剰に添加し、レアメタルの含有量を低減して、高い容量とサイクル耐久性を実現した正極物質リチウム過剰マンガン酸リチウム $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系の結晶構造を中性子回折により解析した。その結果、この物質は、 Li_2MnO_3 型構造を持つ相を主相とし、 LiMn_2O_6 層上に不規則な原子配列が存在していることが明らかになった。

キーワード : リチウムイオン二次電池、正極物質、結晶構造、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3

1. 目的

リチウムイオン二次電池の産業応用上重要な点は、高容量化、サイクル耐久性の向上等の基本性能の改善だけでなく、安価に製造できることである。したがって、正極物質としては、現在主流となっている $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 系よりもレアメタルである Ni や Co をできるだけ含まない LiMnO_2 を基礎とする系が望まれるが、 LiMnO_2 自体の電池特性は高くはない。我々は、Li を過剰に添加して、レアメタルの含有量を低減したリチウム過剰マンガン酸リチウム $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系が既存の $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 系よりも高い容量とサイクル耐久性を実現していることを見いだした。本課題では、特性改善のメカニズムを解明するために、リチウム過剰マンガン酸リチウムの結晶構造を決定することを目的とする。

2. 方法

リチウム過剰マンガン酸リチウムは、 LiMnO_2 に過剰の Li を添加するとともに、Mn サイトに Co を若干量置換した $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ なる組成を持つ。Co 置換なし ($x = 0$) では 30 mAh/g 程度の容量であるが、 $x = 0.1$ 付近で 260 mAh/g 程度の高い容量を持つとともに充放電の繰り返しによる劣化もほとんどない。試料は固相反応法により合成され、高分解能粉末中性子回折装置 HRPD により室温において 2 試料 ($x = 0, 0.1$) の中性子回折データを収集し、Rietveld 解析プログラム RIETAN-FP[1]により結晶構造を解析した。

3. 研究成果

$\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型(層状岩塩型)構造(六方晶)を持つ $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 系と異なり、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系の中性子回折データには $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造以外の Li_2MnO_3 型構造(単斜晶)に由来する反射が観測された。Rietveld 解析の結果(図 1)によると、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系は Li_2MnO_3 型構造(図 2)を持つ相と若干の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造(図 3)を持つ相の 2 相から構成されていて、その重量比はおよそ 95 : 5 であった。特に、Co を置換した試料 ($x = 0.1$) では、 LiMn_2O_6 層上の Li サイトに Mn あるいは Co が 10%置換し、 LiMn_2O_6 層上には不規則な原子配列が存在している。

4. 結論・考察

Co を置換することにより特性を改善した $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系は、従来不活性であるとされていた Li_2MnO_3 型構造を持つ相と、若干の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を持つ相の 2 相から構成されることがわかった。しかしながら、 Li_2MnO_3 型構造を持つ相は置換により LiMn_2O_6 層上に不規則な原子配列が導入され、これが特性改善と関連している可能性が高い。

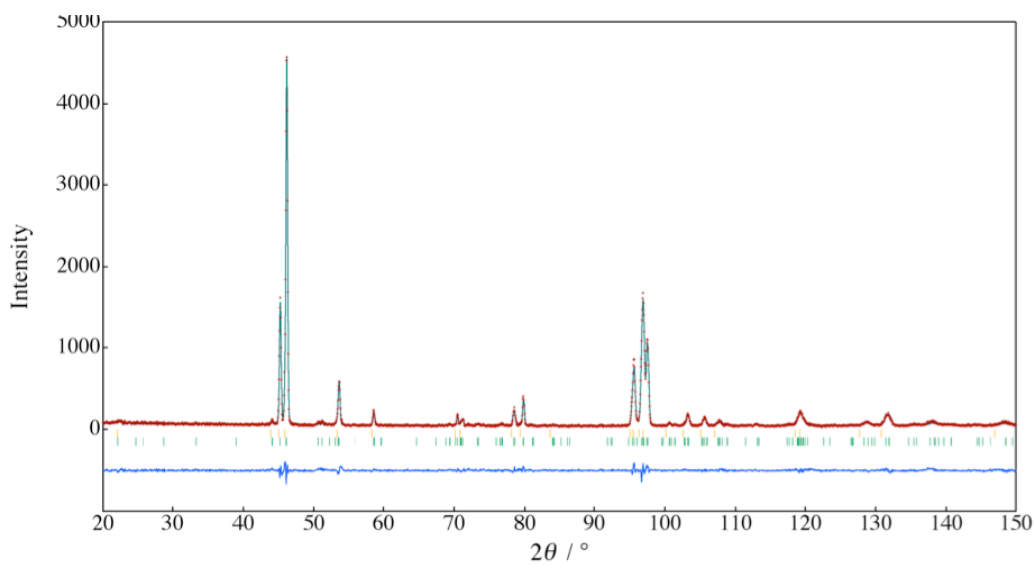


図1 $\text{Li}(\text{Li},\text{Mn})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系($x = 0.1$)のRietveld解析結果

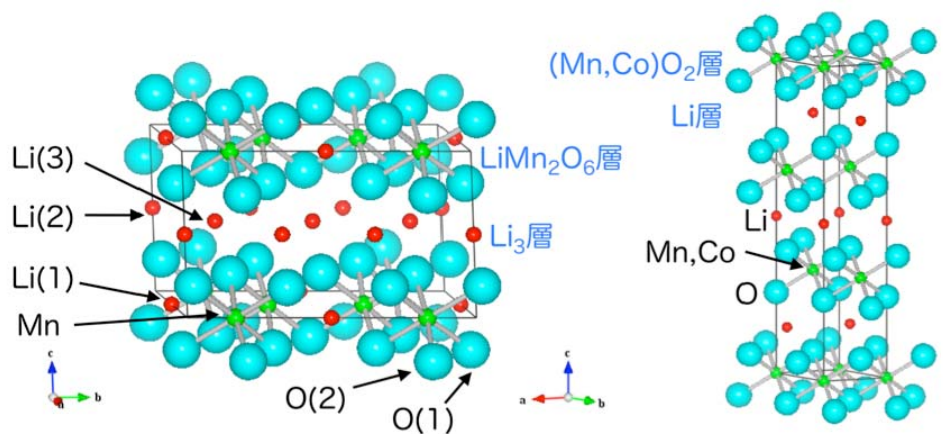


図2 Li_2MnO_3 型構造

図2 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造

5. 引用(参照)文献等

[1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15.