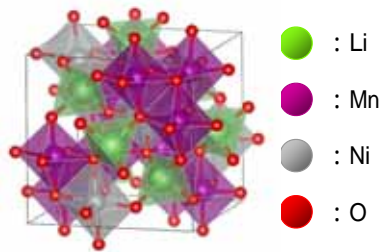


# リチウム電池スピネル型正極材料の 電子構造・結晶構造解析

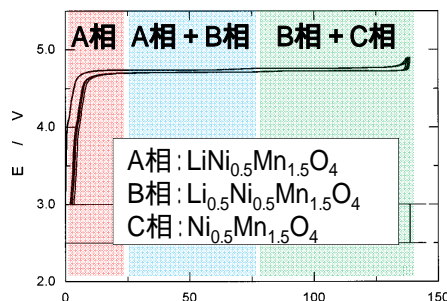
下西 裕太、伊東 真一、清水 皇、浅井 英雄、佐藤 吉宣、小峰 重樹  
株式会社デンソー

## 背景・経緯

正極材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$



$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電機構 = 2相共存反応



2相の格子定数の差異

- ・A相-B相: 約0.92 %
- ・B相-C相: 約1.08 %

我々は結晶相間に存在する格子ミスマッチがサイクル劣化の一因と推察

Ti置換によるサイクル特性向上は格子ミスマッチ低減によると仮説

TiによるMnサイトの部分置換で  
サイクル特性が向上するが要因が未解明

K. Ariyoshi et al., J. Electrochem. Soc., 151, A296 (2004)

Ti置換によるサイクル特性向上が格子ミスマッチ低減によるという仮説を検証する為に、BL5S1、BL5S2を用いて、in-situ XAFS/XRD測定により充放電過程における結晶構造変化を解析し、考察を行なった

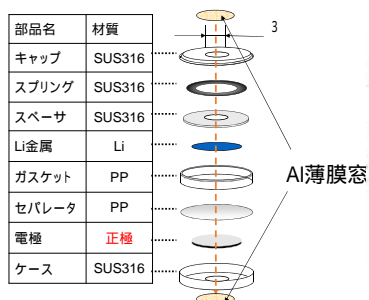
## 実験

正極材料

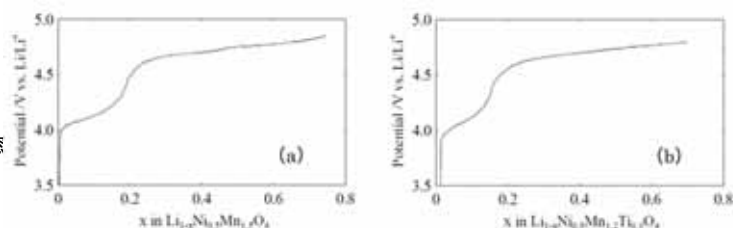
- ・ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
- ・ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$

固相法で合成

In-situ測定用セル



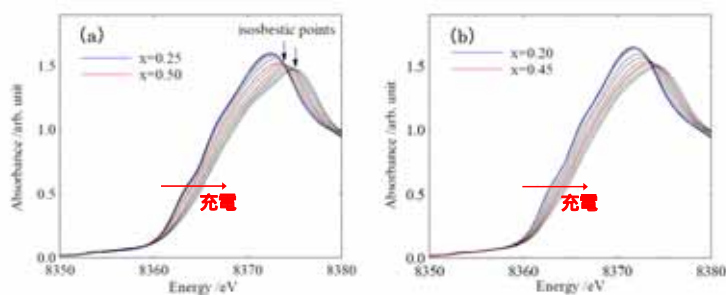
キャラクターゼーション(充放電曲線)



(a)  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ の充電曲線

## 結果

in-situ XAFS測定

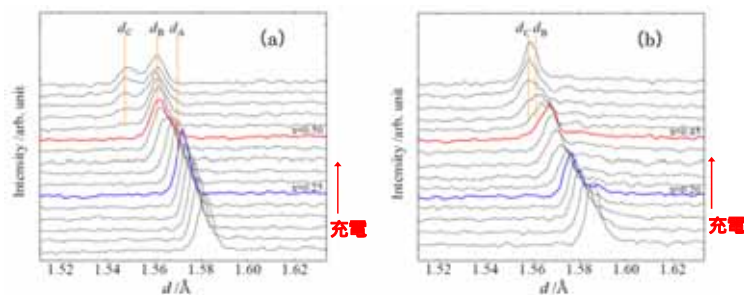


(a)  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ のNi K吸収端XAFSスペクトル

Ti置換に伴い、等吸収点が消滅する傾向を確認

in-situ XRD測定

波長: 0.6  
空間群:  $Fd-3m$



(a)  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ の(333)ピーク

d値の差異	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$
$d_A - d_B / d_A$	0.64 %	-
$d_B - d_C / d_B$	0.77 %	0.21 %

Ti置換による2相共存反応域における結晶相間の格子ミスマッチ低減をXRDおよびXAFS測定結果から確認した。Ti置換は、サイクル中の格子ミスマッチに起因するサイクル劣化の抑制に有効に働いている可能性が考えられる。

## 今後の課題

今回の取り組みによって、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ の充放電機構を定性的に理解でき、Tiの部分置換に伴うサイクル特性向上要因を明らかにできた。但し、定量的な考察が不十分である為、今後は結晶格子ミスマッチのTi量依存性などを定量的に確認する予定である。