



高容量リチウムイオン電池正極の粉末 XRD 解析

渡辺 有人¹, 折笠 有基², 山本 健太郎¹, 内本 喜晴¹

1 京都大学大学院人間・環境学研究科, 2 立命館大学生命科学部

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池は、大型の電力貯蔵用蓄電池や電気自動車用電池などへの応用を実現するべく、エネルギー密度の飛躍的な向上が必須である。しかしながら、既存の材料系では理論的な限界に近づいているため、新たなコンセプトに基づいた材料設計を行う必要がある。近年では、これまで用いられてきた $3d$ 遷移金属に加えて、 $4d$ 遷移金属を使った材料の報告がなされている¹。本研究では高容量かつ高サイクル特性を有する材料設計を実現するために、層状岩塩型構造をベースとして、リチウム過剰組成の適用および、 $3d$ および $4d$ 遷移金属を電荷補償の元素とすることを目的として、正極材料 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Ru})\text{O}_2$ の合成を行った。合成した正極材料の粉末 XRD 測定を行い、結晶構造解析を行った。

2. 実験内容

正極材料は錯体重合法によって合成し、作製した粉末をあらかじめ実験室にて X 線回折測定(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。充放電測定を行うため、アルミニウム箔上に得られた粉末、導電助剤と結着剤を重量比 8 : 1 : 1 で混合させたスラリーを塗布し、合剤電極を作製した。リチウム箔を対極とした二極式セルを作製し、電解液として 1 mol/L $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{EMC}=3:7)$ を用いて充放電試験を実施した。合成した粉末試料を $\phi 0.3$ mm のキャピラリーに封入して、あいち SR のビームライン BL5S2 にて XRD 測定を行った。デバイシェラー光学系にて、波長 0.7003 Å、検出器は四連装 PILATUS100K を用いて測定した。

3. 結果および考察

得られた材料の粉末 XRD パターンを Fig. 1 に示す。回折線は空間群 $C2/c$ として、帰属可能であり、層状岩塩型構造を有していることが明らかになった。より精密な構造解析は現在進めているところである。また、SEM の結果よりサブマイクロオーダーの粒径を有していることが判明した。充放電測定の結果より、初回充電時に $3d$ 遷移金属のみを用いるリチウム過剰系材料で見られる酸素脱離による反応が見られず、不可逆な反応を抑制することに成功した。また、比較的単調な傾きを有する充放電曲線であることと、分極が小さいことが判明した。得られた容量は 200 mAh/g を超え、サイクル特性も比較的優れている。 $3d$ と $4d$ 遷移金属元素を含む層状岩塩型構造は高容量正極として有望であることを示した。

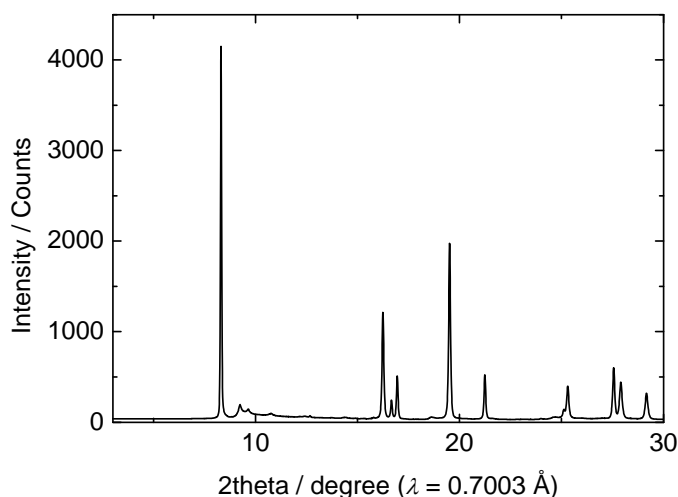


Fig. 1 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Ru})\text{O}_2$ リチウムイオン電池正極材料の粉末 XRD パターン

4. 参考文献

1. M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M.-L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **12**, 827–835 (2013).