



高容量リチウムイオン電池正極の粉末 XRD 解析(2)

折笠 有基¹, 渡辺 有人², 山本 健太郎², 内本 喜晴²
 1 立命館大学生命科学部, 2 京都大学大学院人間・環境学研究科,

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、遷移金属の酸化還元と酸素の酸化還元を組み合わせた新たな正極材料の設計指針が提示されつつある¹⁾。また、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²⁾。我々はこれまでに 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 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni,Co,Ru})\text{O}_2$ を合成し、高容量正極の可能性を検討してきた³⁾。本研究では合成した正極材料の充放電過程における粉末 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。充放電反応後のセルをグローブボックス内で解体し、電極試料を $\phi 0.3$ mm のガラス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 0.7 Å、検出器は PILATUS 100K を用いて測定した。

3. 結果および考察

得られた XRD パターンを解析したところ、Fig.1 に示すように、いずれの回折線も空間群 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。充電過程では格子の収縮、放電過程では格子の膨張が連続的に進行していたが、満充電状態では、相分離している可能性が示された。また、充放電反応によって、結晶構造は可逆的に変化していることが示され、この材料系では比較的良好なサイクル特性が実現できる。詳細な結晶構造解析は現在進めているところであり、出力特性およびサイクル特性の結果とあわせて議論することで、次世代正極材料の高機能化の指針が得られるものと期待される。

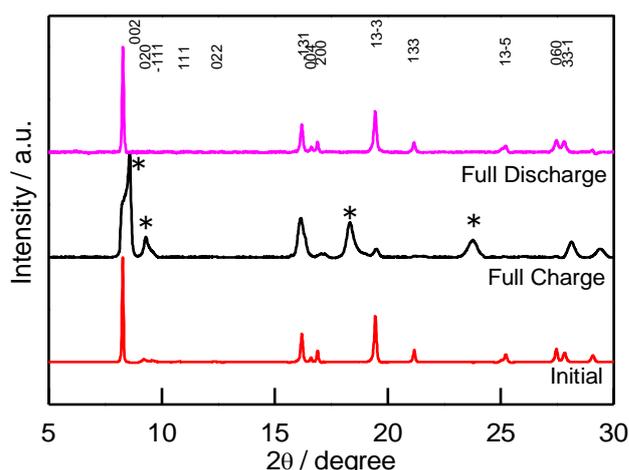


Fig. 1 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni,Co,Ru})\text{O}_2$ の充放電前後の XRD パターン

4. 参考文献

1. N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, T. Ohta, *Nat. Comm.*, **7**, 13814 (2016).
2. M. Sathiyaraj, 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).
3. 渡辺、折笠、中西、吉成、森、山本、西島、橋本、木下、内本、第 57 回電池討論会、2A23