



酸化物系バルク型全固体二次電池材料の結晶構造解析

山本 貴之, 佐藤 盛広, 入山 恭寿
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：全固体リチウム二次電池, 正極材料

1. 背景と研究目的

スマートフォンやノートパソコンといったポータブルデバイスが広く普及している現在の我々の生活において、さらには近い将来訪れる電気自動車の本格普及を見据え、その動力源となるバッテリーの性能向上に対する需要が高まっている。電池のエネルギー密度を向上させるためには、高容量の電極を使用する、もしくは電池の作動電圧を高くすることが基本的な戦略となる。Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNM)は4.8 V付近でニッケルの酸化還元反応を起こす高電位正極材料として注目されている。しかし充放電反応にともなう結晶構造相転移の際の体積変化が大きく、繰り返し充放電を行うことで電池性能が劣化するという課題をかかえている。本研究では化学的にリチウム組成を制御したLNMの結晶構造を粉末X線回折(PXRD)測定により調べることを目的とした。

2. 実験内容

株式会社豊島製作所製のLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を出発原料とし、*n*-ブチルリチウムで処理を行うことで化学的にリチウムを挿入した試料を合成した。PXRD測定はあいちSR BL5S2ビームラインで行い、入射光には波長1.033 Åのシンクロトロン光、検出器には二次元半導体検出器PILATUS 100K 4連装を用いた。試料粉末はソーダガラスキャピラリー(φ0.5 mm)に封入し、室温で測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1にPXRD測定結果を示す。出発原料であるLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄は $Fd-3m$ の空間群に属する不規則相の構造を有することが分かった。一方、化学的にリチウムを挿入した試料では $I4_1/amd$ の空間群に属するLi₂Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄由来のピークが観測された。しかし、もとのLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄由来のピークも観測されたことから、これらの混合物として存在していることが分かった。今後はリートベルト解析によりそれぞれの相の比率を求め、充放電測定の結果と合わせることで試料の放電状態と結晶構造変化について議論する予定である。

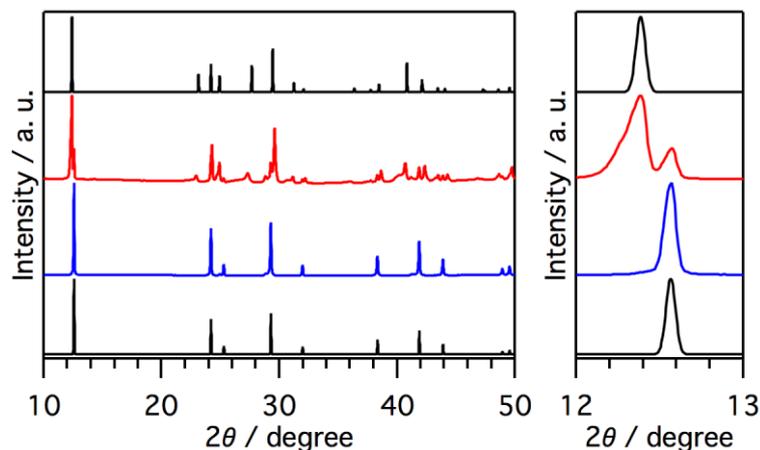


Fig. 1. PXRD patterns of the pristine (blue) and Li-doped LNM (red) using synchrotron radiation of $\lambda = 1.033 \text{ \AA}$ at Aichi SR BL5S2. The upper and lower black curves denote simulated patterns for Li₂Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ ($I4_1/amd$) and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ ($Fd-3m$), respectively. The right figure shows an enlarged figure of the left one.