

放射光 X 線回折法を用いたリチウムイオン蓄電池用超高性能
貴金属酸化物系正極材料の充放電機構の解明
Study on Reaction Mechanisms of Noble Metal Oxides as High
Performance Electrode Materials for Advanced Lithium-ion Batteries by
Synchrotron X-ray Diffraction

藪内 直明^a, 松崎 魁斗^a, 政広 泰^b
Naoaki Yabuuchi^a, Kaito Matsuzaki^a, and Yasushi Masahiro^b

^a 横浜国立大学, ^b 田中貴金属工業(株)
^a Yokohama National University, ^b Tanaka Kikinzoku Kogyo Co., Ltd.

放射光 X 線回折測定を用いて、高温・低温環境下でも安定に動作する高性能貴金属 Li_2RuO_3 系層状電池材料の結晶構造と相変化挙動について詳細に調べた。初回充放電サイクルにおいて高い結晶性を有する O3 型層状酸化物である試料は、充電後に積層欠陥を有する O1 型構造へと相変化し、放電後も積層欠陥を有するものの充放電前の結晶構造に戻ることが確認された。また、リチウムを完全に脱離させた RuO_3 においても優れた熱安定性を示すことが確認され、このような構造安定性が高温環境下でも安定に電池材料として動作する理由であるといえる。

キーワード： ルテニウム酸化物、リチウムイオン蓄電池、熱安定性

背景と研究目的：

リチウムイオン蓄電池は現在、スマートフォン等の電子機器や電気自動車の電源として広く利用されているが、近年、IoT 技術の進化により、更に小型・高性能電源への要求も増加している。また、このような IoT 装置は過酷な環境で利用されていることも想定されることから、電池に対する要求も高エネルギー密度ということに加え、高温・低温下での高い動作性も求められている。現在、ニッケル・コバルト系酸化物系リチウムインサージョン材料が電気自動車用途などに利用されているが、高温でのサイクル寿命は不十分であり、高温動作が可能な電池材料の実現が求められている。本研究課題では既存のニッケル・コバルト系材料では実現不可能な、高温・低温環境下でも安定に作動する高性能貴金属系電池材料である Li_2RuO_3 [1]について放射光 XRD 測定を行うことで結晶構造変化の観点から充放電機構の解明を目的としている。

実験：

固相法を用いて Li_2RuO_3 の合成を行った。得られた O3 型層状酸化物系材料の結晶構造を X 線の波長を 0.62 \AA として放射光 XRD 測定を用いて詳細に観察を行った。試料は 2 極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験を行った後、合剤電極を回収・洗浄し、Ar 雰囲気下でガラスキャピラリーに封入後、放射光 XRD 測定を行った。測定時間は 3 分として観察を行った。また、準安定相酸化物の昇温時の結晶構造の変化に関しても窒素ガス吹き付け型装置を用いた高温 *in situ* XRD 測定により詳細な検討を行った。加熱は 100°C ごとに 5 分間で昇温させ、2 分間保持した状態で測定を行った。

結果および考察：

層状酸化物 Li_2RuO_3 の充放電過程における結晶構造変化を調べるため、放射光 XRD 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。Fig.1 より充放電前の Li_2RuO_3 は O3 型層状酸化物であることが確認された。しかし、リチウム脱離後は O3 型構造由来の回折線は消失し、積層欠陥を有する O1 型構造由来の回折線が確認された。満放電後では、積層欠陥を有するものの充放電前の O3 型構造に戻ることが確認された。また、充電することで得られた準安定相酸化物 RuO_3 の高温放射光 X 線回折

測定を行った。室温から 400°Cまで 100°Cごと温度を上昇させて放射光 XRD 測定を行った際の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、準安定相の Li_2RuO_3 は昇温温度 300°Cから 400°Cにおいて明確に結晶構造が変化し、 RuO_2 が生成していることが確認された。200°Cでは完全に室温下と同様の結晶構造を示しており、これは既存のニッケル・コバルト系材料と比較して、優れた熱安定性を示す結果であるといえる。このような Ru-O の高い共有結合性と化学的安定性により優れた電池材料となることが確認された。これらの知見は今後、高温環境下でも安定に作動する高性能な電池材料を設計するにあたって大きな指針になると考えられる。

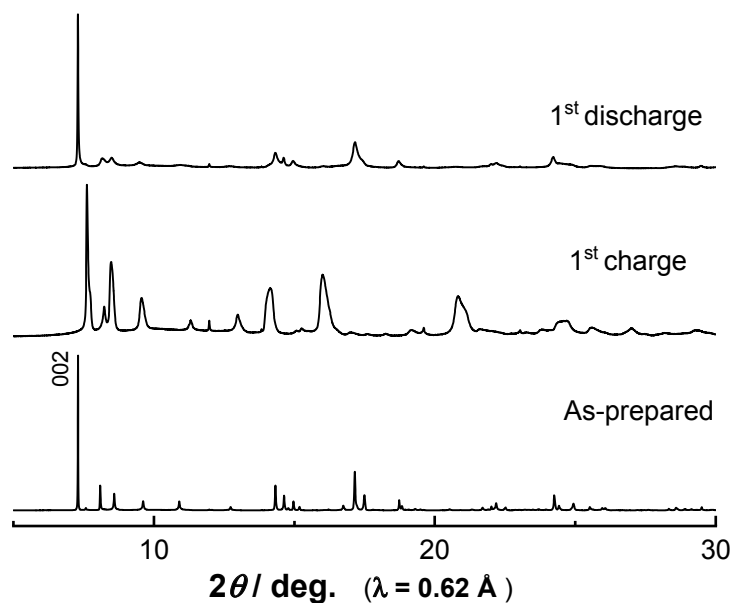


Fig. 1. Synchrotron X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_{2-x}\text{RuO}_3$ on charge/discharge processes.

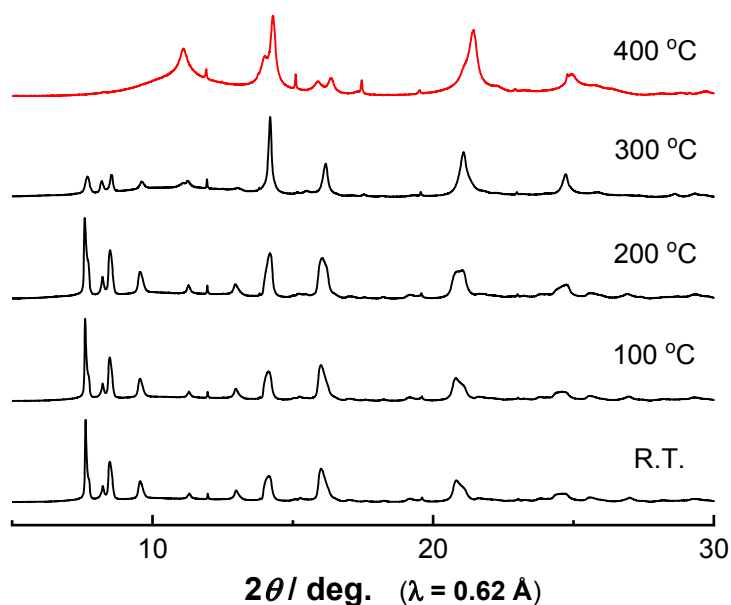


Fig. 2. Changes in high temperature synchrotron X-ray diffraction patterns of RuO_3 obtained by electrochemical oxidation.

参考文献

[1] N Yabuuchi, *Chemical. Rec*, **19**, 692 (2019).