

大容量および高出力型二次電池正極材料の放射光粉末 X 線回折 A Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study of Cathode Materials for Large Capacity and High Power Secondary Batteries

細野 英司, 朝倉 大輔
Eiji Hosono, Daisuke Asakura

(独)産業技術総合研究所
AIST

Li イオン電池等二次電池材料において、結晶構造は電池特性と密接な関係があることから、二次電池材料の放射光 X 線回折を行った。スピネル系の Li イオン電池正極材料を中心に、作製した電極活物質材料の粉末、もしくは導電助剤および結着剤と混合し充放電を行った後の試料をキャピラリーに詰めて測定を行い、少量のサンプル量においても解析に十分な強度のデータを得ることができた。

キーワード： Li イオン電池、正極材料、スピネル、粉末 X 線回折

背景と研究目的：

持続的発展可能な社会の実現に向けて、環境・エネルギー問題への取り組みが活発化している。

特に低炭素社会の実現に関しては、二酸化炭素の排出量を削減するための各種技術開発が取り組みられ、自動車等のエネルギー源をガソリンなどの燃料から電気エネルギーによって代替することによる大幅な二酸化炭素の排出量の削減が期待されている。電気自動車やプラグインハイブリッド自動車の普及のために欠くことができないデバイスとして高性能二次電池開発が注目を集めている。高エネルギー密度かつ高出力特性を併せもつ二次電池が強く望まれる中、高出力特性の向上についてはナノ構造制御が期待されている[1]。これは、ナノ材料を用いることにより Li イオン等の拡散距離が低減されることに加えて、高表面積材料を用いることで界面反応場が増大することから高出力特性に有利であるためである。一方、界面反応場が大きくなったことによる電解液との反応によるサイクル特性の劣化については、ナノ材料の重大な問題として挙げられ、克服すべき課題である。

また、高エネルギー密度化についても、様々な研究開発が行われており、金属酸化物系からポリアニオン系まで幅広い材料探索が行われ、容量の大きな材料探索に加えて、高電位系の材料開発も行われている。例えば、一般に利用されている LiCoO_2 が 4 V 領域での充放電電位を示すのに対し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は 5 V に近い領域での充放電電位を示し、高いエネルギー密度を示すとして期待されている[2]。

我々は、材料探索と合わせてナノ構造制御による特性向上を目指して材料開発を行い、得られた材料についての放射光(X 線回折、硬 X 線吸収、軟 X 線吸収・発光)を用いた解析を行ってきた。今回の測定では、Li イオン電池等の特性と密接な関係を示す結晶構造の評価のため、放射光 XRD を用いての解析を行った。主に測定したサンプルとしては LiMn_2O_4 および $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ のスピネル系正極材料であり、Al をドーピングすることによるサイクル特性の改善について結晶構造と他ビームラインでの放射光測定での電子状態解析とを併せて議論することを目的とした。

実験：

作製した正極材料の粉末をキャピラリーに詰めて測定を行った。さらに、電極活物質である正極材料と導電助剤であるカーボンおよび結着剤を混合してペースト状にし、これを金属メッシュに貼り付けて Li イオン電池の正極(作用極)とし、対極および参照極には金属リチウムを用いた三電極セルによる Li の脱挿入(充放電)を行った後に、ペーストをメッシュから剥がし、キャピラリーに詰めたサンプルの測定も行った。

試料：LiMn₂O₄、LiAl_xMn_{2-x}O₄

粉末、ゾルーゲル法により作製

ペーストとし、電池測定後の試料もキャピラリーに詰めて測定

実験条件：BL19B2

X線波長：0.5 Å、使用装置：粉末X線回折装置(デバイ・シェラーカメラ)、Imaging Plate

キャピラリー材質：ボロシリケートガラス、径：0.7 mm、(露光時間：15分)

その他測定環境条件

試料温度：室温、試料雰囲気：大気

表 1. LiMn₂O₄ の主な特徴

	理論容量	電位
LiMn ₂ O ₄	約 148 mAh/g	4 V 級

結果および考察：

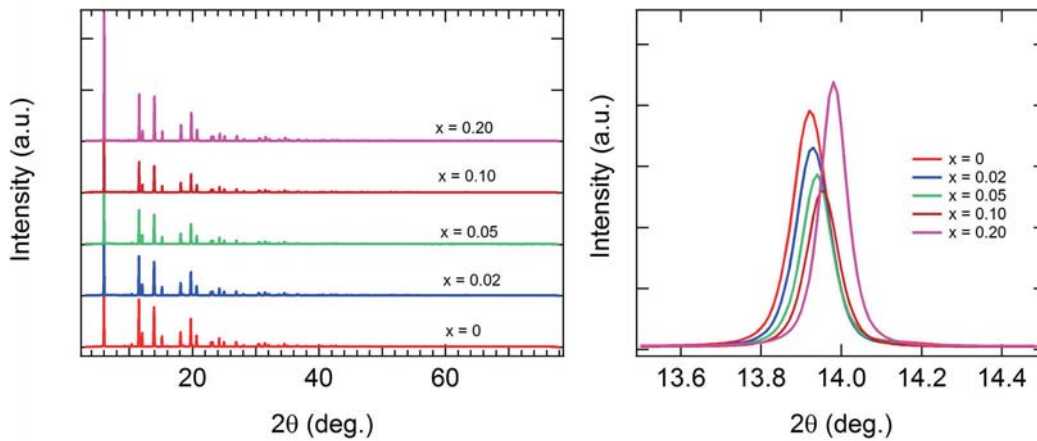


図 1. LiAl_xMn_{2-x}O₄ の XRD パターン

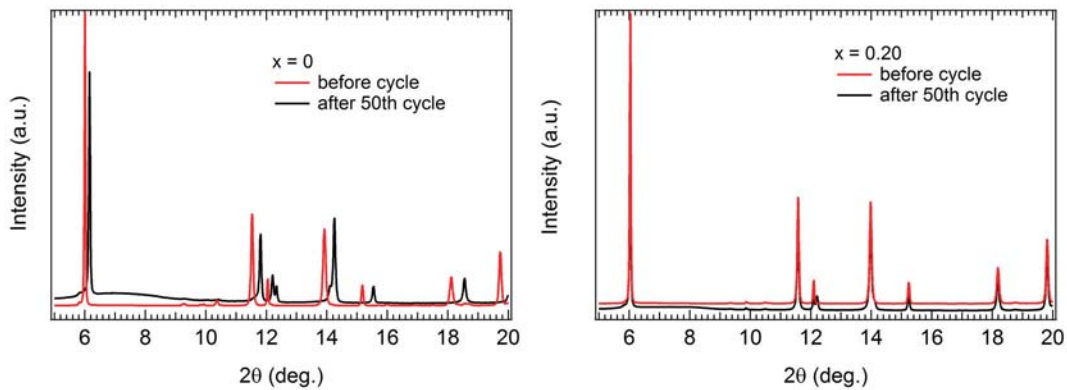


図 2. x = 0、および 0.2 の試料における粉末と 50 サイクル後の XRD パターン

LiMn₂O₄にAlをドーピングしたサンプルについて、ドーピングなしのX=0.0からX=0.2まで図1から同様の結晶構造を示していることが分かる。特定のピークを拡大することで、Alのドーピングによってピークがシフトし、面間隔が変化していることが分かった。

図2に、x=0および0.2の試料における充放電前の粉末と、50サイクル後のXRDパターンを示す。x=0.2においては、回折パターンがほとんど変化せず、50サイクルを経ても構造変化が抑制されていることがわかる。一方、x=0においては、50サイクル後にピークが明らかにシフトしており、さらに、ピーク分離の傾向もみられる。したがって、面間隔の変化や単相ではなくなっている点など、構造が大きく変化してしまっていると結論付けられ、この構造変化がサイクル特性の低さの原因であることを突き止めた。

LiMn₂O₄にAlをドーピングすることでLiイオン電池の充放電サイクル特性が改善されるが、このサイクル特性の改善について、今回のXRD測定により得られた回折データと他の放射光での電子状態解析と合わせて議論していくうえで、十分な回折データを得ることができた。

参考文献：

- [1] K. Kagesawa et al., *CrystEngComm*, **15**, 6638 (2013).
- [2] Q. M. Zhong et al., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).