

## 高容量二次電池電極材料の放射光粉末 X 線回折

## Powder X-ray diffraction studies of electrode materials for high-capacity rechargeable batteries

朝倉大輔<sup>1,\*</sup>, 難波優輔<sup>1</sup>, 細野英司<sup>1</sup>,<sup>1</sup>産業技術総合研究所, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二Daisuke Asakura<sup>1,\*</sup>, Yusuke Nanba<sup>1</sup>, Eiji Hosono<sup>1</sup><sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

## 1 はじめに

リチウムイオン電池に代表される二次電池においては、電気自動車等の大型用途への本格的な普及に伴い、高容量化、長寿命化、低コスト化等の更なる性能改善が求められている。なかでも、正極材料の性能を向上させることが喫緊の課題であり、様々な研究開発が進められている。正極材料においては、Li 脱挿入に伴う結晶構造変化や電子構造変化を明らかにすることにより、既存材料の改良や、新規材料の開発指針を得ることが期待されている。

本研究においては、高容量材料として注目されている固溶体系正極材料 (Ni, Mn, Co を含む三元系の層状遷移金属酸化物: NMC) や類似物質である  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、ポリアニオン系正極材料、配位高分子計の正極材料等の様々な新規材料について粉末 X 線回折実験を行い、結晶構造を調べた。

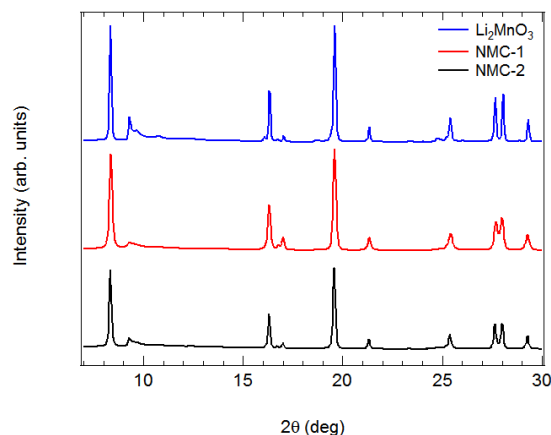
## 2 実験

試料は、産業技術総合研究所においてゾル-ゲル法等の手法により合成した。この粉末試料を、内径 0.3 mm のキャピラリー (リンデマンガラス) に封入し、PF BL-8B のデバイ-シェラカメラを用いて、粉末 X 線回折実験を行った。18 keV の X 線を用い、室温・常圧にて実験を行った。

## 3 結果および考察

図 1 にゾル-ゲル法で作成した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、及び 2 種類の  $n\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-n)\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) の X 線回折パターンを示す。NMC-1、NMC-2 については、 $9^\circ$ - $11^\circ$  付近の構造を除き、R3/m に帰属できる。 $9^\circ$ - $11^\circ$  付近の構造は、Li と Mn の規則構造に由来する C2/m の超格子反射ピークと考えられる。これは、一般的な固相反応法や共沈法等の手法で作成された固溶体系材料と同様の結果であり、ゾル-ゲル法で作成した NMC においても、同等の結晶構造を有する試料を得られることが確認できた。実際に、別途実施した電気化学測定においても、固相反応法や共沈法で作成された試料に近い充放電特性が得られている。一方、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  においても、NMC に類似した R3/m に準ずるピークパターンが得られた。NMC と

比較すると  $9^\circ$ - $11^\circ$  付近の強度が強いのので、C2/m の傾向が若干強いと考えられるが、C2/m で帰属される、高温の固相反応法で作成された  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のピークパターンとは異なる [1]。したがって、ゾル-ゲル法で作成した本試料では、高温合成された  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ほど Li と Mn の配列の規則性が高くないと考えられる。

図 1 :  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、及び NMC の X 線回折パターン

## 4 まとめ

以上のように、本研究では種々の二次電池正極材料の結晶構造を調べた。NMC においては、比較的簡便なゾル-ゲル法で作成した試料においても、他の手法で作成された試料と同等の結晶構造が得られていることが明らかになった。他の試料においても、大強度、低発散、波長可変の放射光 X 線回折を用いることで、効率的かつ短波長 X 線による高分解能での測定を行うことが出来た。今後、リートベルト解析を進め、また、結晶構造と電極性能の関連性を探っていく。

## 参考文献

[1] A. Boulineau *et al.*, *Solid State Ionics* **180**, 1652 (2010).

\*daisuke-asakura@aist.go.jp