

5V リチウムイオン電池正極材料の結晶構造解析 Crystal Structure analysis of Cathode Materials for 5V Class Lithium Secondary Battery

伊藤 孝憲
Takanori Itoh

AGC セイメケミカル(株)
AGC Seimi chemical Co., Ltd.

高電圧リチウムイオン電池正極材料として期待される $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ について、1、30 サイクル後の室温から高温での X 線回折測定を行い、リートベルト解析し、容量低下原因について考察した。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は空間群 : $Fd-3m$ に属することがリートベルト解析から判断された。1、30 サイクルでは格子定数に変化はないが、カチオンミキシング、結合長、結合角、原子変位パラメーター、電子密度は変化することが分かった。これらのパラメーターの変化とサイクル試験による容量低下の関連付けを行う。

キーワード： リチウム二次電池、XRD、リートベルト解析、MEM、サイクル特性

背景と研究目的：

今後のエネルギー需要において最も期待されているのがリチウムイオン電池であろう。特に 5V 系 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は高電圧であり、高エネルギー正極材料として期待されている。しかし、電気自動車をはじめとする様々な需要形態に対して、多くの特性改善が求められている。特にサイクル耐久性に関しては依然として多くの課題が残っている。また、電池評価後の正極材料は Al 集電体に少量塗布してあるのみで、実験室系での詳細な結晶構造解析は困難である。よって現状でもサイクル試験前後での詳細な結晶構造の変化はほとんど議論されていない。

そこで本課題では $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極材料に用いたコインセルを作製し、1、30 サイクル後、電極を取り出し、Al 集電体から正極材料を採取し、キャピラリーに詰め、透過法にて X 線回折測定を行った。これらのデータを用いてリートベルト解析を行い、詳細な結晶構造変化を考察した。また、*in situ* の高温 X 線回折測定によって、格子定数、原子変位パラメーター、最大エントロピー法(MEM)による電子密度と容量低下の関係について考察を行った。

実験：

固相法によって $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を合成した。Al 集電箔上に合成した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を塗布し、真空乾燥を行った。作製した電極を正極として、Li 金属を負極とし、電解液に 1M-LiPF₆ を含む EC-DEC(1:1)を用いて電池を構成した。CC-CV で 5V まで充電し 5 時間保持し、1、30 サイクル後、2.5V まで放電した電極を用いた。電極はグローボックス内で分解、洗浄、乾燥し、Al 集電体から材料を採取した。室温 X 線回折測定ではリンデマンガラス内径 0.3mm φ、高温測定では石英ガラス内径 0.3mm φ のキャピラリーに詰めて測定を行った。測定は BL19B2 のデバイ・シェラーカメラを用い、波長は吸収の影響を受けにくい 0.35 Å とした。測定温度は 300、600、900 K とした。リートベルト解析には RIETAN-FP[1]、電子密度を算出する MEM 解析には PRIMA[2]を用いた。

結果および考察：

図 1 に 1 サイクル後の室温でのリートベルト解析結果を示す。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は空間群 : $Fd-3m$ に属することが分かった。 R_{wp} : 7.433, S : 2.83, R_B : 1.205, R_F : 0.588 となり適切に解析されていると考えられる。図 2~4 に *in situ* で測定した室温から高温における X 線回折データを用いてリートベルト解析して得られた各種パラメーターを示す。図 2 は 1、30 サイクル後の格子定数とカチオンミキシングを示す。格子定数の温度依存性は 1 サイクル後と 30 サイクル後で差は確認できな

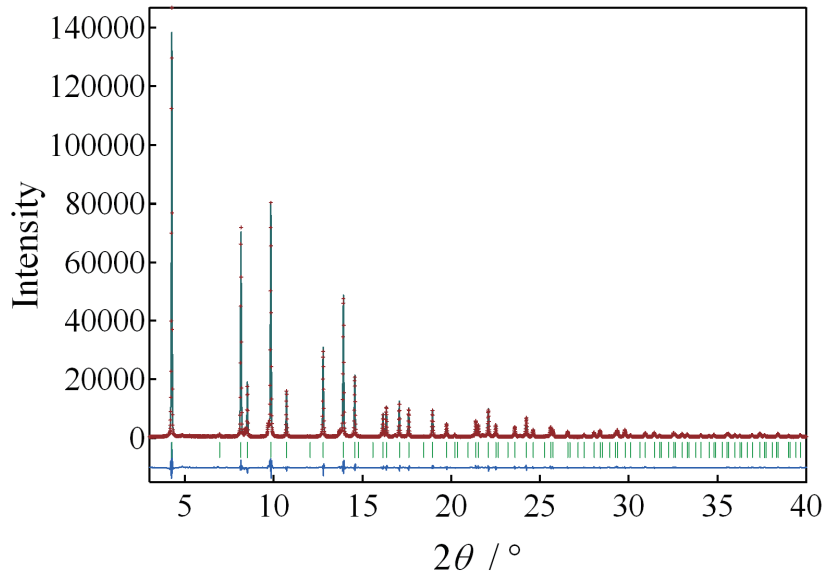


図1. 1サイクル後の室温 X 線回折測定のリートベルト解析結果

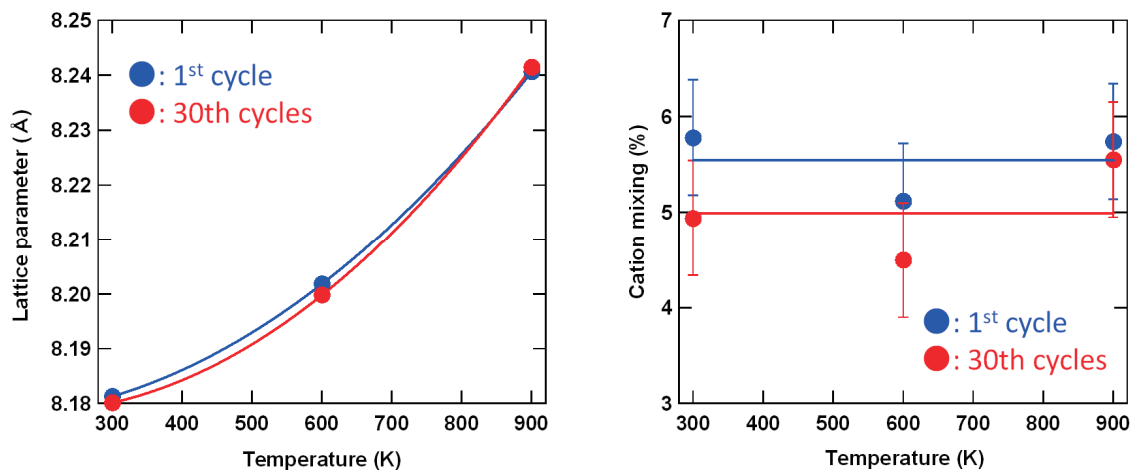


図2. 1、30 サイクル後の格子定数とカチオンミキシング

った。カチオンミキシングは1サイクル後の方が1%程度大きいことが確認できた。エラーバーなどから考えるとカチオンミキシングの温度依存性はないと考えられる。図3には1、30サイクル後の(Ni, Mn)-O結合長と結合角を示す。結合長に関しては温度依存性の傾向は同じであるが、1サイクル後の方が長いことが分かる。また、結合角に関してはあまり温度依存性が見られないが、1サイクル後の方が 90° に近く対称性が良いことが示唆される。図4には(Ni, Mn)サイト、Oサイトの原子変位パラメーター(U)を示す。(Ni, Mn)サイトの U に関しては、1サイクル後の方が小さく、温度依存性もあまりないことから、Ni, Mnが本来の安定サイトに位置している可能性が高いと考えられる。一方、30サイクル後は U が大きくNi, Mnが無秩序配列している可能性が高い。また、温度依存性も大きいことからNi, Mnがサイクルによって不安定化していることも考えられる。Oの U に関しては、1サイクル後の方が大きく、不安定化していることが示唆される。温度依存性に関しては同様の傾向を示す。図5に30サイクル後の電子密度から1サイクル後の電子密度を差し引いた電子密度分布を示す。30サイクルでLiの電子密度が集まってきていることが確認できる。よってLiが安定化され、Liの拡散が低下している可能性がある。

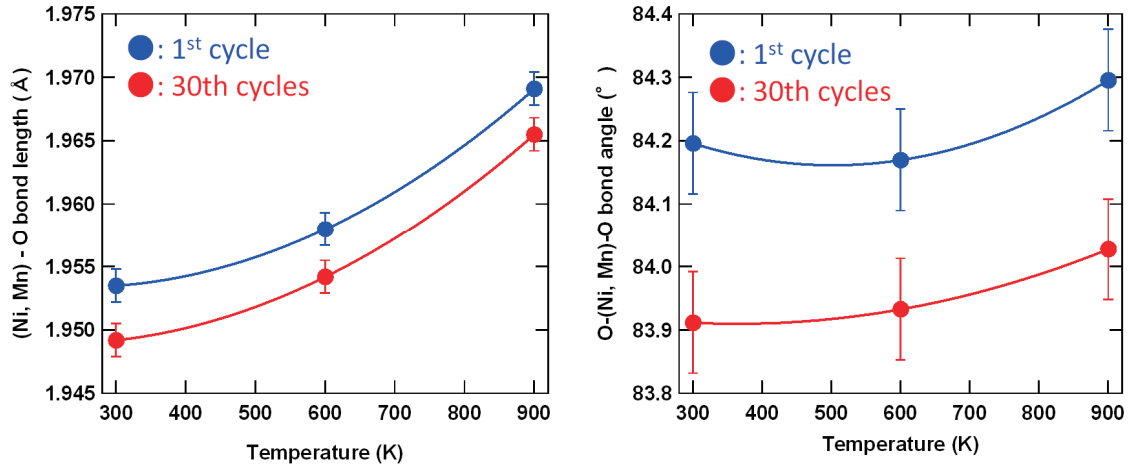


図3. 1、30 サイクル後の結合長（左図）と結合角（右図）

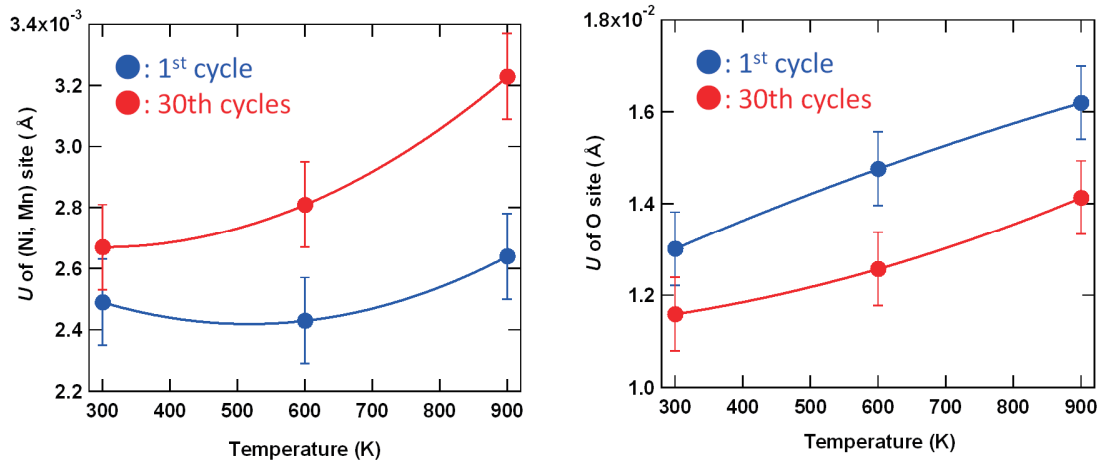


図4. 1、30 サイクル後の原子変位パラメーター(U)、
左図：(Ni, Mn)サイト、右図：O サイト

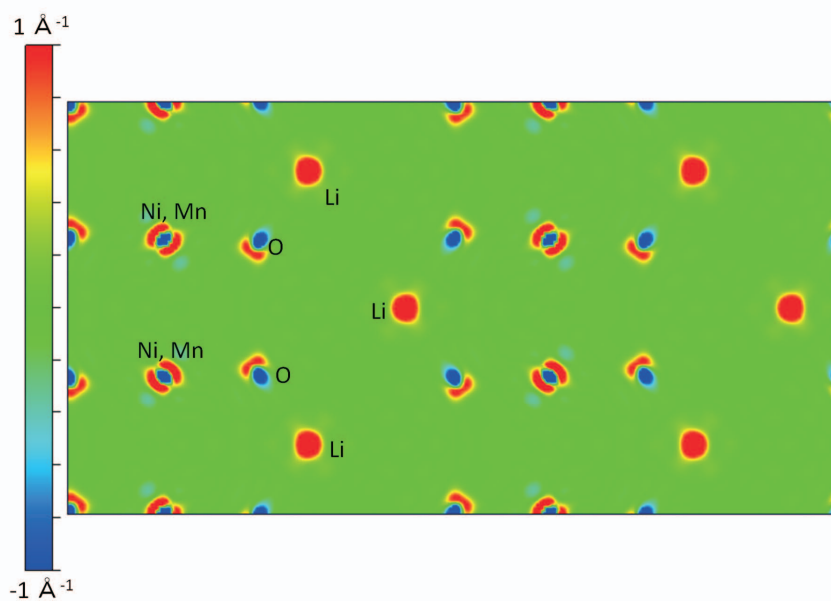


図5. 30 サイクル後から1 サイクル後の電子密度を差し引いたマップ

今後の課題：

今後はこれらの結果をもとに、第一原理計算を行い、容量低下の原因を明確にする予定である。

参考文献：

- [1] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).
- [2] F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726.