

リチウム二次電池正極材の精密構造解析

Fine structural analyses of cathode materials for lithium-secondary batteries

小澤 清¹⁾、茂筑 高士¹⁾、藤井 宏樹¹⁾、井川 直樹²⁾

Kiyoshi OZAWA、Takashi MOCHIKU、Hiroki FUJII、Naoki IGAWA

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾日本原子力研究開発機構

キーワード：リチウム二次電池、正極材、 Li_xVO_2 、充放電反応

1. 目的

充放電反応によって変化するリチウム二次電池正極材の精密構造解析に関する研究の一環として、粉末中性子回折、及び粉末 X 線回折測定によるリチウムイオン充放電後の Li_xVO_2 の精密構造解析を行うことを目的とする。

2. 方法

Li_xVO_2 は Li_2CO_3 と V_2O_5 との固相反応によって作製した。これを正極材に、金属リチウムを負極としたセルを組み、充放電反応を行った。 Li_xVO_2 の充電過程(リチウムの引き抜き)、及び放電過程(チウムの挿入)を経た各試料について、粉末中性子回折測定を実施する。粉末中性子回折データと粉末 X 線回折データ、及び化学分析の結果を基に、充放電反応に伴って変化する Li_xVO_2 の構造を決定する。

3. 研究成果

測定条件($2\theta = 2.5 - 160\text{deg}$ で測定時間 10 時間以上)にも関わらず、充放電後の 2 つの Li_xVO_2 正極材の中性子回折パターンは、ベースラインが極めて大きく(約 3000count 以上)、試料からの回折強度も小さいものであった。RIETAN を用いた精密構造解析は無理であったが、そのパターンは、一部 V 原子が充放電によって 6c サイト(0, 0, x)に存在していることを示唆していた。この結果は、Picciotto ら[1]の化学的手法による Li_xVO_2 からの Li の引き抜きの結果と符号していた。

4. 結論・考察

今回、電池セルを組み立てる上で、従来の手法通りに、バインダーとして polytetrafluoroethylene (PTFE) 粉末、電子導電助剤としてアセチレンブラックをそれぞれ 10% 程度混入させた。中性子回折パターンのベースラインの極端な上昇は、PTFE 粉末に含まれる水素原子からのものと推定できる。中性子回折を利用し、充放電にともなって変化する正極材の構造を精密に決定する手法は研究例がほとんどなく、今後は PTFE を除いた正極材の作製が必要と考えられる。

5. 引用(参照)文献等

1. L. A. Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1497-1506, 1984.