

リチウムイオン電池②

リチウムイオン電池材料の最先端研究・開発要求に応える最新 X 線回折技法

岸 證*

1. はじめに

リチウムイオン電池の材料としては、正極材、負極材、電解液、セパレータ、バインダー（正極用・負極用結着材）、クラッド材（電池ケース用）が使われ、活発な研究・開発が行われている⁽¹⁾。

本稿では上述の性能向上に向けた研究・開発の中で、最近どのような期待が X 線回折装置に寄せられているか、またその期待に応えていく測定手法を紹介する。

2. *in situ* セルを用いた充放電途中の状態での結晶構造変化

リチウムイオン電池の寿命を延ばすための使い方として、充放電状態の制御が言われている。

そのためには、100% 充電状態・放電状態の電極構造をみるだけでは不十分で、充電深度・放電深度と電極構造の関係を *in situ* セルを用いてリアルタイムで測定することが必要である。リガクジャーナル 2011 年春号では、兵庫県立大学大学院の中村龍哉教授ご提供のオリビン型正極 LiFePO_4 の結晶構造変化をリチウム電池セルを用いて *in situ* X 線回折測定した結果を紹介した⁽²⁾。この時には、充電深度 0% では LiFePO_4 で充電深度が大きくなるにつれて FePO_4 由来の回折線が出現し始め、充電深度 100% でほぼ FePO_4 になり、途中は 2 相共存であると述べた。その後、中村教授やリガクの屋代らがさらに詳細な測定を行ったところ、充電深度 20% では、充電深度 0% にくらべてわずかなピークシフトがおこり格子定数が約 0.05% 減少しているが、その後充電深度 60% までは格子定数の変化がほとんどないことがわかり、本年 10 月にボストンで開かれるアメリカ電気化学会で発表する予定である⁽³⁾。この例のように、充放電途中の結晶構造変化を詳細に検討することは、充放電状態の制御を行ううえで今後重要度が増すと考えられる。

3. 微量共存化合物をみる

現在正極材、負極材とも多様な化合物が研究・開発の対象となっている。特に正極材は多元系金属酸化物のため、合成時にわずかに組成や結晶構造の違う化合物が含まれたり、充放電を繰り返す中で結晶構造や組成がわずかに変化したりするなどの可能性がある。また性能向上の「鼻薬」として微量の化合物を添加することも考えられる。従来から X 線回折を用いて微量含まれる共存化合物や化学組成は同じでも結晶構造の異なる化合物（結晶多形）の定性・定量分析は無機物・有機物とも広く行われてきた。リチウムイオン電池材の分野でもこのような需要は増大すると考えられる。

(1) 高速 1 次元検出器 D/teX Ultra による測定

弊社が開発した高速 1 次元検出器 D/teX Ultra の特性については、すでにリガクジャーナルに紹介されている⁽⁴⁾が、シンチレーションカウンターの約 100 倍の検出感度を持ち、かつエネルギー分解能が高いためリチウムイオン電池正極材に含まれる Co, Fe などからくる蛍光 X 線の影響を低減できるなど、リチウム電池材料の測定に適している。図 1 は、コインセル中で 100 回充放電した CoLiO_2 をとりだしてシンチレーションカウンター及び D/teX Ultra で測定した結果の比較である。

(2) $K\alpha 1$ 光学系—D/teX Ultra による測定

通常 X 線回折では Cu を X 線源に用いるが、波長の近接した 3 本の K 系列線が存在する： $K\beta 1$ 1.392 Å, $K\alpha 1$ 1.541 Å, $K\alpha 2$ 1.544 Å。最も一般的な X 線回折測定では、ニッケルフィルターで $K\beta$ 線による回折線を除去するが、試料本来の微小な回折ピークの強度も弱くなるという弱点がある。

この弱点を補う光学系として $K\alpha 1$ 線のみを取り出せる $K\alpha 1$ 光学系がある。詳細はリガクジャーナル 2011 年春号⁽⁵⁾を参照されたい。弊社のラボにこられるリチウム電池関係の最先端研究者の方々の間でも、弊社の全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab に $K\alpha 1$

* 株式会社リガク X 線研究所 応用技術センター

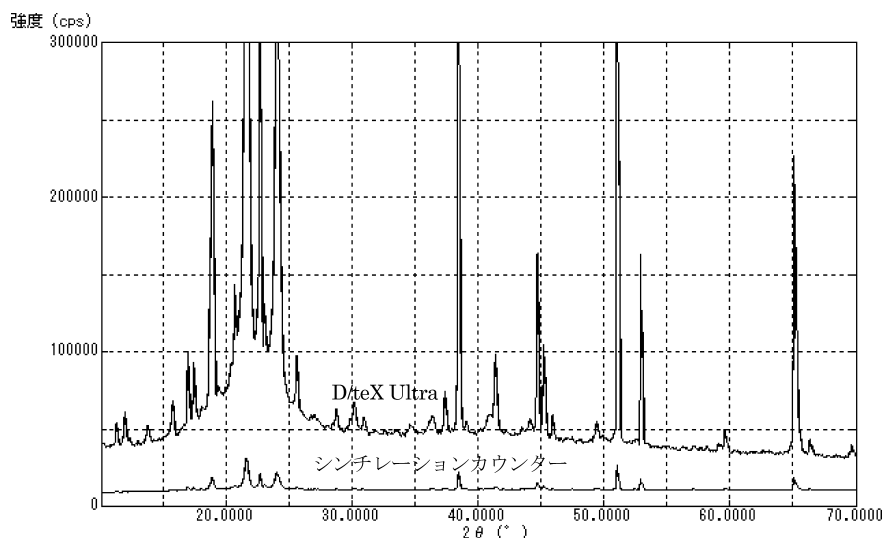


図 1. LiCoO₂ の測定結果比較.

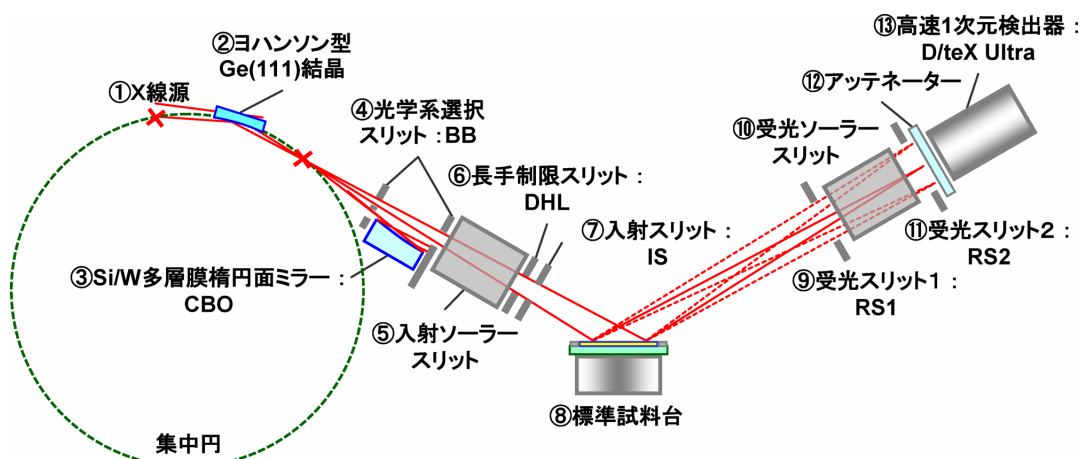


図 2. SmartLab に K α 1 光学系 +D/teX Ultra を組み合わせた場合の模式図.

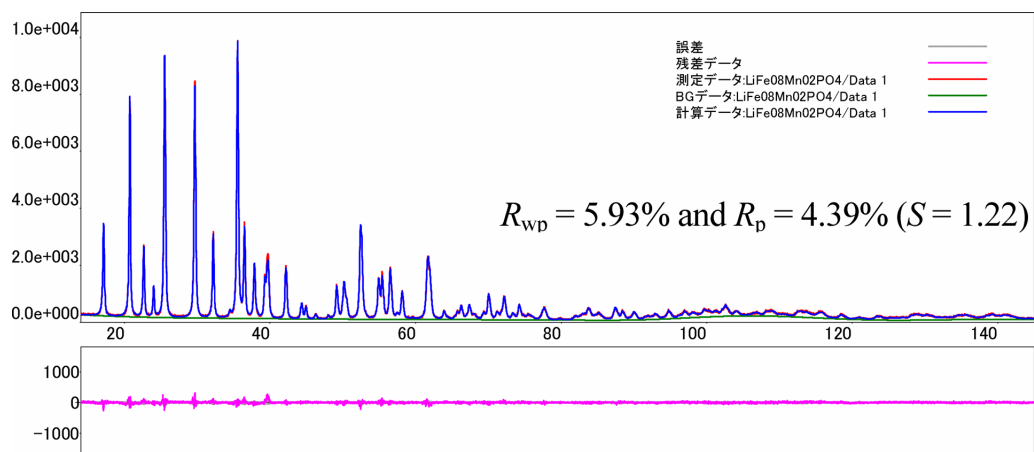


図 3. 測定・解析結果.

光学系と D/teX Ultra の組み合わせ、または K α 光学系 (K α 1 と K α 2 線が 2:1 の強度比で存在) + モノクロメータ +D/teX Ultra の組み合わせで正極材中の極微量不純物が測定できることへの関心が高まっている。図

2 には SmartLab に K α 1 光学系 +D/teX Ultra を組み合わせた場合の模式図を示す。

これまでは SPring-8 などの放射光施設でないこのような微量化合物の測定が難しかったが、ラボでも

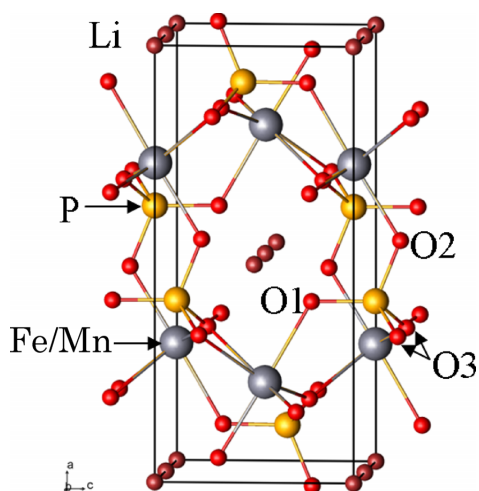


図 4. 得られた結晶構造.

バックグラウンドノイズに埋もれることなく、微小ピーク測定が手軽にできるようになったことから、微量共存化合物のプラス面及びマイナス面の影響を調べることが活発化すると考えられる。

4. 粉末 X 線回折データからリチウム電池正極材の構造を解析

リチウム電池材料分野でも粉末 X 線回折データから結晶構造を解析したいという要求が高まっている。

ここでは熱安定性に優れ、安全性が高いと言われている FeMn オリビン系正極材料 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ の構造を解析した例を紹介する（試料ご提供：甲南大学理工学部機能分子化学科 町田信也教授）。

550°C で焼成した試料をガラス試料板に詰め、汎用 X 線回折装置 Ultima IV Protectus で測定した。

表 1. 結晶学的データ.

化学式	$\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$
空間群	$Pnma$
a(Å)	10.3463(5)
b(Å)	6.0219(3)
c(Å)	4.7046(2)
Z	4
$D_x(\text{gcm}^{-3})$	3.57

表 2. 構造パラメーター.

ラベル	占有率	分率座標			温度因子 $B(\text{\AA}^2)$
		x	y	z	
Fe/Mn	0.8/0.2*	0.28189(5)	1/4	0.0253(8)	0.58(4)
P	1	0.0947(1)	1/4	0.5831(2)	0.56(3)
O1	1	0.0962(3)	1/4	0.2603(5)	0.36(6)
O2	1	0.4558(3)	1/4	0.7922(4)	0.50(6)
O3	1	0.3348(2)	0.5495(3)	0.2163(3)	0.33(4)
Li	1**	0	0	0	1.1(2)

*Fe と Mn の比は固定（原子散乱因子が近いため）。

**Li の占有率の精密化を試みたが 1.00(1)であったので固定。

得られた結果を図 3, 図 4 及び表 1, 表 2 に示す。

参考文献

- (1) 工業材料, **59** (2011), No. 5, 17–67.
- (2) リガクジャーナル, **42** (2011), No.1, 33–36.
- (3) T. Nakamura, S. Masuda, Y. Yamada, H. Takahara and W. Yashiro: 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit (2011), Session B6, Abstract No. 647.
- (4) リガクジャーナル, **39** (2008), No. 1, 41–42.
- (5) 根津暁充：リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 20–25.