



## コンビナトリアル技術による放射光を利用した リチウム電池正極材料の高速スクリーニング

藤本憲次郎・吉村真実・南部公平  
東京理科大学理工学部工業化学科

キーワード：リチウム二次電池，正極材，コンビナトリアル技術，多元系材料

### 1. 背景と研究目的

多元系酸化物のリチウムイオン二次電池特性と結晶構造との相関を見出すため、また、その材料研究スピードの高速化へ向けた研究を、2017年度成果公開無償利用制度【2016P1001】を活用し進めてきた。コンビナトリアル技術を駆使した材料探索のため対象となる材料が多く、上記制度で得ることを目標としていた全データの補完のため、未測定分であったスピネル型  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ti})_2\text{O}_4$  について回折測定を行った。また、既存の粉末 X 線回折測定ではガラスキャピラリチューブへ粉末を封入する作業が必要となるが、別手法によりサンプリングを簡便化する方法を検討した。

### 2. 実験内容

対象となる材料の合成には溶液プロセスのひとつである静電噴霧堆積法を用いた。硝酸塩を原料に用い、有機溶媒により濃度調整した溶液を所定の比率で混合し、接地・加熱基板上へ静電噴霧堆積させた。回収した粉体を酸素雰囲気下、700°Cで熱処理し、得られた生成物は BL5S2 において室温下、波長 0.6 Å の条件下で X 線回折測定を行った。

既存の X 線回折測定におけるサンプリングの簡便化として、均等間隔に配列させた粉体をポリイミドテープへ付着させ、試作治具（【2016P1001】報告書参照）にセットした。今回の測定では試料位置を中心に揺動させ、無揺動の場合との回折パターンの相違を観察した。

### 3. 結果および考察

リートベルト解析の結果、実験室系の粉末 X 線回折測定では単一相と判断したもの、作製した Ni 置換体の試料には副生成物  $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$  がごく微量に含まれていることがわかり、Ni25%置換体 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , ( $0 \leq x \leq 0.5$ )) では、Ti の置換量の増加に伴って、この副生成物の割合(重量比)が多くなることがわかった。また、以下の Fig.1 に示すように、Ti 置換量の増加に伴い、カチオンミキシング率が增大する傾向にあることがわかった。

なお、粉末 X 線測定効率化に向けた工夫では、30~50 nm 程度の微粒子集合体の場合では、揺動・無揺動で回折パターンに大きな変化は見られなかった。

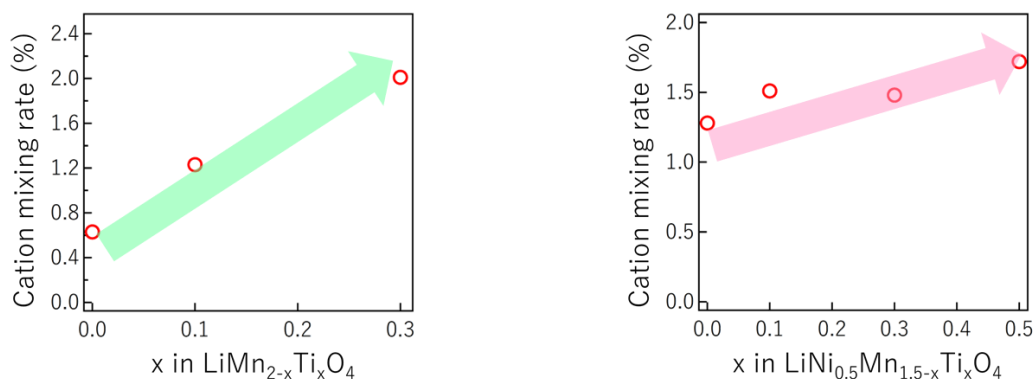


Fig.1 Ti 置換量に伴う(左)  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , (右)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  のカチオンミキシング率の変化