

J-PARC茨城県BL 測定事例 解説

リチウムイオン電池

1. 概要

リチウムイオン電池は二次電池（充電によって繰り返し使用可能な電池）の一つです。図1はいろいろな二次電池のエネルギー密度を示したものです。リチウムイオン電池は他の二次電池に比べてエネルギー密度が高く、同じ電力を最も効率的に貯めることができます。このため、携帯電話機等のモバイル機器用の小型・軽量電池として広く使用されています。また、電気自動車やハイブリッド車などの駆動用電源や電力貯蔵用電池として大容量・急速充放電のリチウムイオン電池に対するニーズが高まっています。

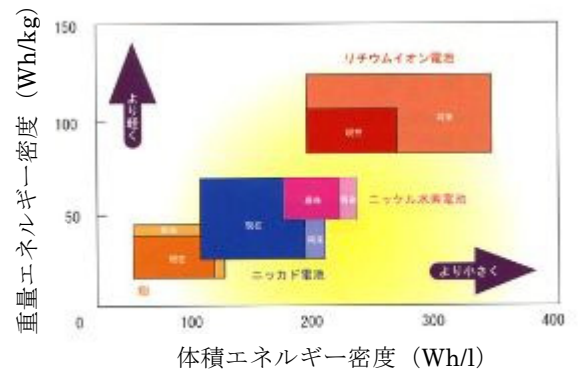


図1. 二次電池のエネルギー密度の比較

2. リチウムイオン電池の動作原理

図2はリチウムイオン電池の動作原理を示したものです。充電時にLi（リチウム）イオンが正極（酸化物材料）から電解質を通過して負極（カーボン材料）に移動することで電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄電します。放電時（電源として使用時）には、逆にLiイオンが負極から電解質を通過して正極へ戻ることで電気エネルギーを発生させます。

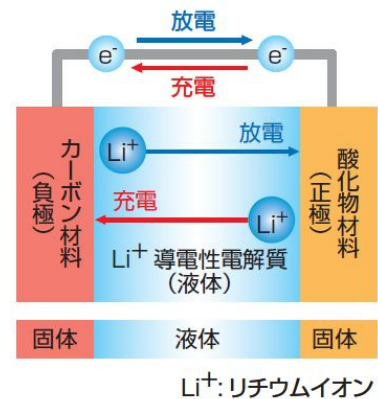


図2. リチウムイオン電池の動作原理

(NEDO パンフレット「蓄電技術」より)

3. 電池材料と技術課題

正極材料には希少金属のCo（コバルト）を用いたLiCoO₂（コバルト酸リチウム）が使用されています。そのため、代替材料としてコバルト量の少ないLi（Ni, Mn, Co）O₂や、資源量が豊富で安価なMn（マンガン）を含むLiMn₂O₄等の多くの物質の研究開発が進められています。結晶内でのLiやNi（ニッケル）、Mn、Coの配列が電池特性に強く影響します。高出力・高耐久の正極材料を開発するには材料の結晶構造を明らかにする必要があります。

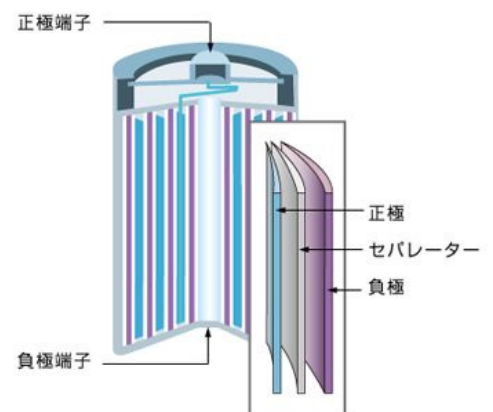


図3. リチウムイオン電池の構造

(NEDO ホームページより)

4. 高出力リチウムイオン電池用正極材料の中性子結晶構造解析

【目的】

LiやO（酸素）は軽元素のためX線の散乱強度が小さく、またCoとNiは原子番号が極めて近いので、X線に対する散乱強度がほぼ等しくなります。このような元素を複数含む正極材料の結晶構造の解析法として、高強度の中性子パルスを用いたiMATERIAの有効性をX線を用いた回折法と比較して明らかにします。

【実験と解析結果】

表1に示すようなLiの含有量と焼成温度を変えた4種類の粉末試料を作製しました。iMATERIAにより中性子回折データを測定し、リートベルト解析（解析用ソフト：Z-Rietveld）を行いました。また、X線回折装置で回折データを測定し、リートベルト解析（解析ソフト：Rietan-FP）を行いました。

図4は試料2の中性子回折データのリートベルト解析結果、図5は解析により得られた結晶構造です。結晶はLi層、O層そしてM層（NiとCo）からなる層構造を有します。図6は4種類の試料の格子定数aと、Li層に混在するNi元素の占有率mを中性子回折法とX線回折法で比較したものです。

格子定数aの値は、中性子回折法の方がX線回折法に比べて素子間の違いが明確になります。一方、占有率mの定性的な傾向は一致しますが、中性子回折法の方が測定の際のばらつき（標準偏差）が小さくなります。

図6よりLi/Mが大きく、焼成温度の低い試料4で、占有率mが最も小さいことがわかります。この結果、正極材料の性能低下を防ぐ有効な方法が明らかになりました。

【まとめ】

iMATERIAによる解析は、結晶パラメータ（格子定数、占有率等）の測定精度が飛躍的に向上し、かつ再現性に優れています。iMATERIAはリチウムイオン電池用の正極材の結晶構造の精密な解析に有効であることが明らかになりました。

表1. $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ の調製条件

	Li/M(*)	焼成温度(°C)
試料1	1.01	750
試料2	1.01	730
試料3	1.03	750
試料4	1.03	730

(*) M= Ni0.85Co0.15

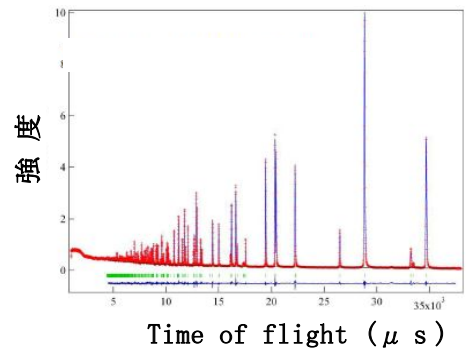


図4. 試料2の中性子回折データのリートベルト解析結果

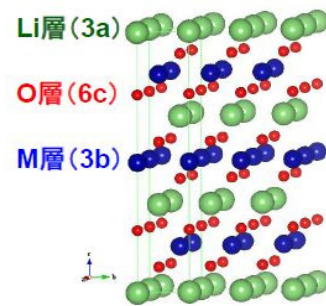


図5. 試料2の結晶構造

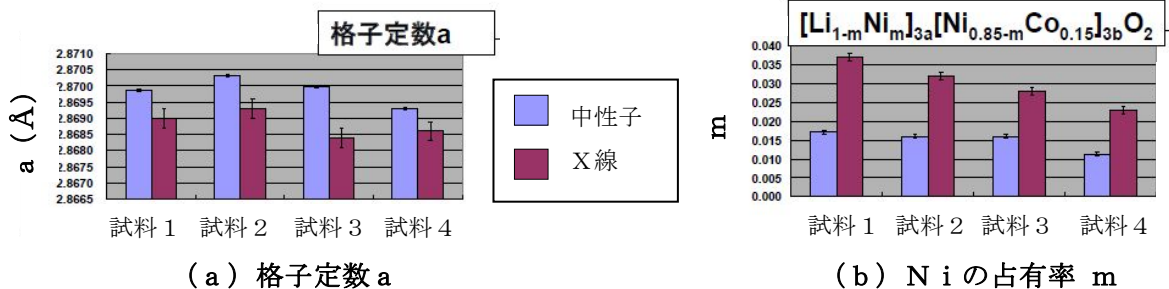


図6. 中性子回折法とX線回折法の解析結果の比較

5. iMATERIAの新材料開発への活用

iMATERIAは正極材の結晶構造解析の他に、次のような課題への活用が考えられます。

- (1) ミクロな情報に基づく燃料電池の正極・負極材料の開発
- (2) 中温度領域において動作可能な燃料電池材料の開発
- (3) 電池特性の劣化原因の解明による電池の長寿命化、電池の高容量化と安全性の向上