

二次電池用正極材料の結晶構造解析

株式会社アイ・エレクトロライト 副田 和位

1. Introduction

正極材であるナトリウム含有金属酸化物は結晶構造を有しており，充放電の原理を簡潔に記述すれば，遷移金属酸化物の骨組みの隙間（ホスト部）にナトリウムイオンが挿入脱離するというものである．しかしながら繰り返しの充放電でホスト部の骨組みが崩壊し，徐々にナトリウムイオンが入る余地が失われることが，寿命低下の原因であると予想している．今回の分析で正極構造崩壊の原因と状態を特定し，その情報に基づいて寿命特性改善に向けた正極材の改良を進めたい．

2. Experiment

2.1 試料 (sample(s))

測定試料：① $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （合成直後，粉末試料），② $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （電極化の後，剥離した粉末試料），③ $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （セル初回充放電試験後，剥離した粉末試料），④ $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （充放電サイクル試験後，剥離した粉末試料），⑤ $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （トリクル充電試験後，剥離した粉末試料）

2.1 実験方法(procedure)

上記サンプルをバナジウム管（6φ、65mm）に充填。インジウム線を挟んで封止し、最大ピーク強度で10000 カウント程度となるように測定時間を設定した。なお、本課題での測定はすべて **double phase** で行った。得られた中性子回折プロファイルより、解析ソフトウェア **Z-Rietveld** を用いてリートベルト解析を行い、結晶構造を決定した。

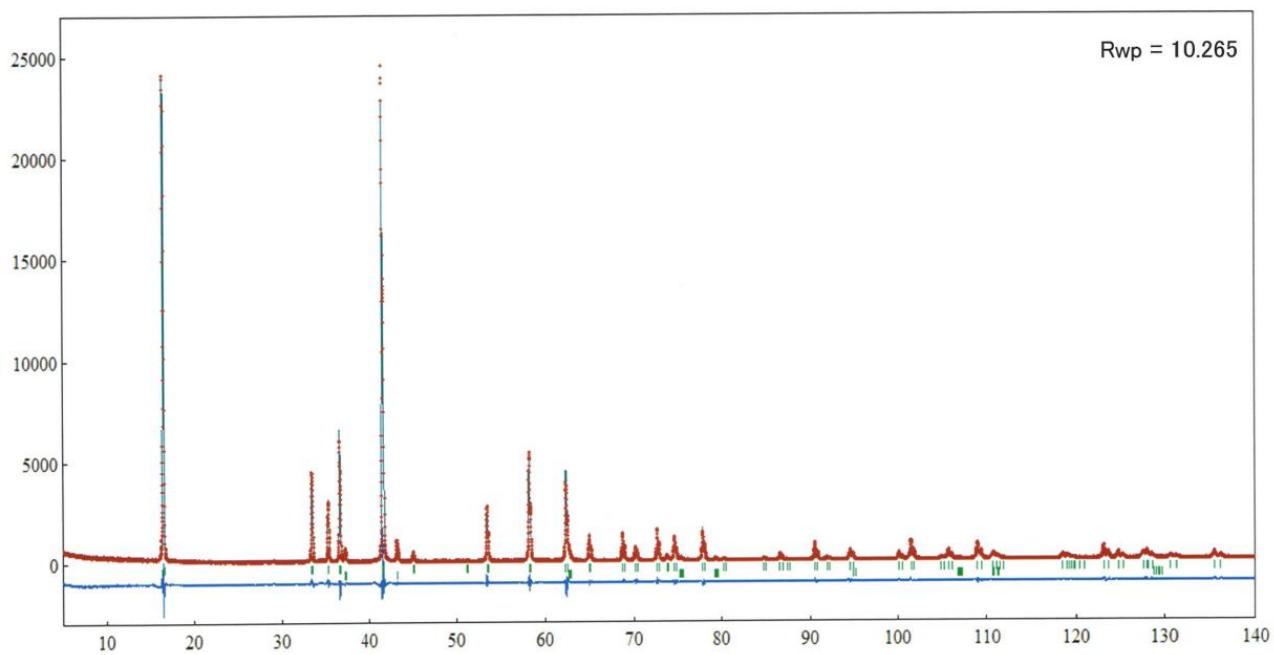
3. Results

① $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の放射光 XRD の測定結果を下記の図に示す。

合成した試料①はリートベルト解析の結果，**P2** 型層状酸化物であることが確認された。

②③の資料についても同様の結果が得られた．このことはナトリウム電池の極板試作工程において正極活物質への結晶構造へのダメージはないことが示唆された．

一方④⑤資料では，いずれの場合でも約 42° 付近の **P2** 結晶の (104) 面に対応する結晶ピークの低下がみられており，サイクルおよびトリクルの負荷は正極結晶構造へ負担をかけていることが分かった．今後の対策として結晶へのダメージを減らす目的で，正極粒子への表面処理を実施する手法を利用し，電池特性の改善を検討する予定である．



4. Conclusion

様々な電池試験において、活物質の結晶構造への影響度に関する知見を得ることができた。