

# リチウムイオン2次電池用負極材中の Li分布の精密解析

利用者 佐竹 秀喜<sup>1</sup>、原田 康宏<sup>2</sup>所属 <sup>1</sup>(株)東芝 電力・流通産業システム社、<sup>2</sup>(株)東芝 研究開発センター

## 1. はじめに

Liイオンを繰り返し吸蔵放出可能な負極材料 ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ) について、粉末中性子回折実験を行った。その結果、本材料の主相はアナターゼ型二酸化チタン型の結晶構造を持つこと、また、 $X=0.5$ の充電状態においてアナターゼ型とは異なる結晶相の出現が確認できた。

## 2. 目的

リチウムイオン電池の安全性向上や長寿命化などを目指し、当社でもより高いイオン伝導を示すような高性能のリチウム負極材の研究開発を進めている。これらの構造解析にはX線回折法を用いてきたが、この手法ではLiの正確な結晶学的情報を得ることは困難であった。そこで、より高性能なLi負極材が得られるように解析結果を材料設計にフィードバックすることを目的として、中性子利用技術移転推進プログラムを通し、Liの結晶学的情報を得ることが容易な中性子回折法を用いて材料中のLiの分布やその挙動を調べる。

## 3 方法

Liイオン電池用負極材 (試料名: チタン酸リチウム  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ) を固相反応法によって作製し、粉碎後、真空減圧下にて24時間乾燥した。未充電試料( $X=0$ )として、得られた粉末をそのまま測定した。一方、充電済み試料は、粉末試料を錠剤成型した後、対極に金属Liを用いた半電池で充電することで、Li挿入量を $X=0.5$ 程度とした。これをAr置換グローブボックス中で密閉型測定容器に封入した。これらの試料に対して、室温にて粉末中性子回折測定を実施した。

## 4. 研究成果

Li挿入前試料の中性子回折パターンとリートベルト解析結果を図1に示す。この結果、本試料はアナターゼ型二酸化チタンと同じ結晶構造を有することが分かった。その一方で、Liを電気化学的に挿入した  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  においては、アナターゼ型の結晶構造を持つ主相の他に、新たな結晶相の出現が確認された。

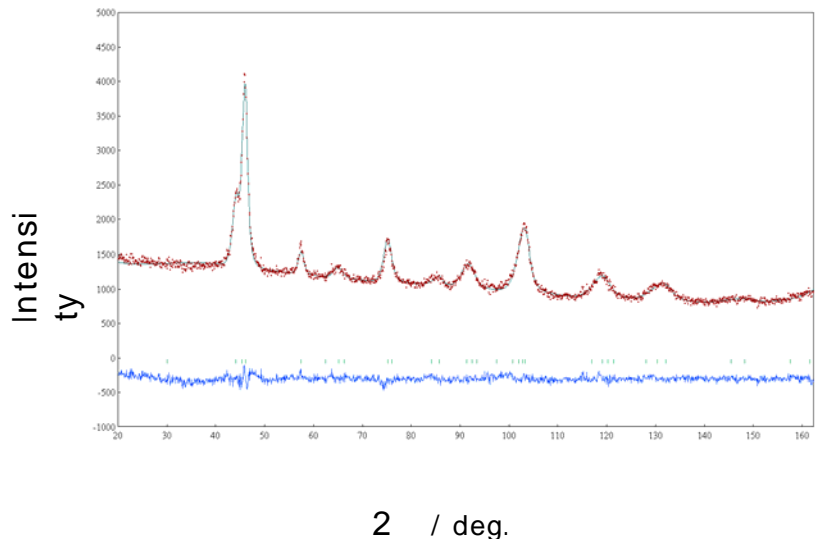


図1. アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の中性子回折プロファイル

## 5. 結論・考察

Liイオンを繰り返し吸蔵放出可能な負極材料 (アナターゼ型  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ) について、高分解能型粉末中性子回折を測定した。充電状態である  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  において、XRDでは観測できなかった新たな結晶相の出現が確認された。このことから、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に安定的にLiが挿入できる閾値があるものと推察され、大変に興味深い結果となった。今後、充電状態をより詳細に変化させ、Li挿入量と結晶状態の変化を調べる予定である。

## 6. 引用 (参照) 文献等

なし