

放射光 XRD を用いたリチウム含有金属硫化物系材料の  
充放電反応機構の解明  
A Study on Reaction Mechanisms of Li-containing Metal Sulfides as  
Positive Electrode Materials by Synchrotron X-ray Diffraction

藪内 直明<sup>a</sup>, 篠田 美雪<sup>a</sup>, 由淵 想<sup>b</sup>  
Naoaki Yabuuchi<sup>a</sup>, Miyuki Shinoda<sup>a</sup>, So Yubuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 横浜国立大学, <sup>b</sup> トヨタ自動車 (株)  
<sup>a</sup> Yokohama National University and <sup>b</sup> Toyota Motor Co., Ltd.

放射光 X 線回折測定を用いて、金属硫化物系材料  $\text{LiMe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) の充放電中における結晶構造変化を詳細に調べた。合成した試料は鉄・マンガン含有試料共にカチオン不規則配列型岩塩型構造であり、リチウムを構造中から完全に出した試料でも結晶構造変化や試料の結晶性の低減などは確認されなかった。また、特にマンガン含有試料では充電時の体積変化が特異的に小さいことも確認された。これら、岩塩型構造の試料は充電時の歪みが層状構造とは異なり等方的であり、小さな体積変化を実現しているものと考えられ、優れた電気化学特性につながっているといえる。

キーワード： リチウムイオン蓄電池、硫化物系材料、相変化

背景と研究目的：

近年、脱炭素社会へ向けた取り組みの一環として、内燃機関車から電気自動車へのシフトが急速に進んでおり、それに伴い正極材料の更なる高エネルギー密度と低コスト化が求められている。現在、ニッケル・コバルトから構成された層状酸化物を用いたリチウムイオン電池が電気自動車用の電源として用いられているが、電池の低コスト化にはニッケル・コバルトフリーを実現する高性能材料が求められている。本研究では、ニッケル・コバルトフリー構成でありながら高い電気化学的可逆性を示す、リチウム含有硫化物材料に着目して研究を行った<sup>[1]</sup>。本研究では、資源が豊富な  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  から構成された  $\text{LiMe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) の合成を行い、充放電中における結晶構造変化を放射光 XRD にて測定を行うことで、電気化学特性に影響する因子を明らかにすることを目的とした。

実験：

メカニカルミル法を用いて  $\text{LiMe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) の合成を行った。得られた試料の結晶構造を X 線の波長を  $0.5 \text{ \AA}$  として放射光 XRD 測定を用いて詳細に観察を行った。また、得られた試料を  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  熱処理することで高結晶性の試料も合成した。試料は 2 極式電気化学セルを用いて定電流充放電試験を行った後、合剤電極を回収・洗浄し、Ar 雰囲気下でガラスキャピラリーに封入後、放射光 X 線回折測定 (SXRD) を行った。測定時間は 4 分として観察を行った。

結果および考察：

メカニカルミル法を用いて合成を行った  $\text{LiMe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  ( $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) の放射光 X 線回折を Fig. 1, 2 に示す。得られた試料は共に低結晶性のカチオン不規則配列岩塩型構造を有する試料であることが確認された。また、加熱を行った試料は、カチオンが規則配列した層状構造となることが確認された。これらの試料の充放電過程における結晶構造変化を調べるため、放射光 XRD 測定を行った結果も Fig. 1, 2 に示している。Fig. 1 の  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  の回折図形より、本材料は満充電後 (リチウムイオンが材料から脱離した状態に対応している) に格子が収縮することが確認され、放電時に元の体積まで可逆的に戻ることが観察された。一方、Fig. 2 に示している  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  では、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  と同程度のリチウムを脱離させたにもかかわらず、充電後の回折線は変化しておらず、体積変化が非常に小さいことが確認された。一方、高結晶性の試料は岩塩型試料ほど高

い電気化学特性を示さないこと、また、大きな体積変化が進行することが確認された。これは、岩塩型試料では、3次元骨格構造を有しており、リチウム脱離時の構造中の歪みが抑制される傾向にあり、体積変化が小さくなったためであると考えられる。これらの知見は蓄電池の低コスト化に繋がるだけでなく、材料設計の観点と蓄電池材料の相変化挙動を理解する上で非常に重要な知見であるといえる。

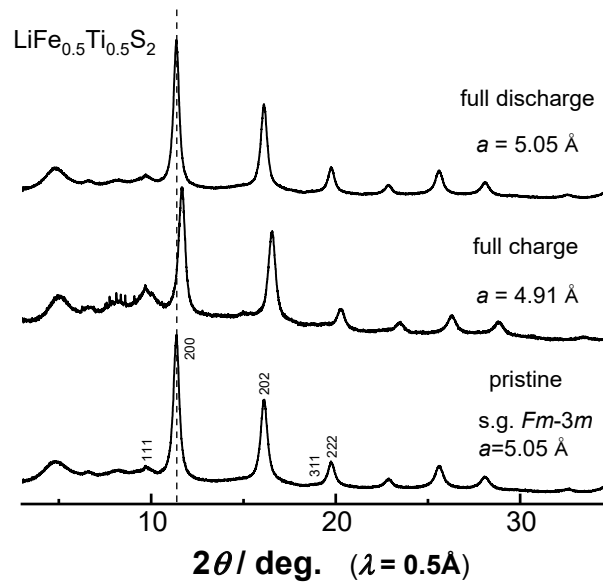


Fig. 1. Synchrotron X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  on charge/discharge processes.

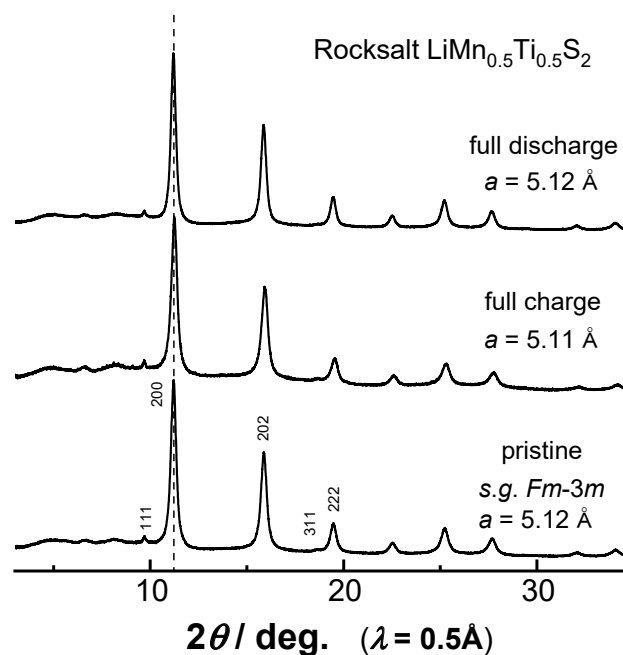


Fig. 2. Synchrotron X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  on charge/discharge processes.

#### 参考文献

- [1] F. Flamary-Mespoulie *et al.*, *Energy Storage Materials*, **26** 213 (2020).