スピネル型リチウムイオン二次電池正極材料の局所構造制御によるキャリア輸送特性の向上

関連するSDGsの国際目標

工学部　材料化学科　　准教授　　阿部　聡子
研究分野　：固体物理学、電子・熱物性、回折結晶学
研究室ＨＰ：http://metal1.mat.usp.ac.jp/~metallic-materials/

リチウムイオン二次電池の正極材料であるスピネル型リチウム遷移金属酸化物の輸送特性と結晶構造に関する研究を行っている．キャリア輸送を担う因子の解明と元素置換による局所構造制御によりキャリア輸送特性の向上を目指している．

■元素置換したスピネル型$LiMn_2O_4$の輸送特性評価

スピネル型$LiMn_2O_4$は高エネルギー密度と高出力、安全性を兼ね備えており，Ni置換した$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$は5V級の作動電圧を有し，車載用次世代正極材料の最有力候補となっている．高電力供給の実現には，充放電レートの高速化が必要不可欠であり，55℃以上の高温域において高いイオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた材料が要求されている．

$LiMn_2O_4$の伝導機構は，スモールポーラロンによるホッピング伝導である．キャリアが格子変位を伴って移動するため，移動度は数十cm2/Vs程度と非常に遅い．また，理論計算では，スモールポーラロンの移動に連動してLiイオンの拡散が生じることが示唆されている．このような従来の半導体におけるバンド伝導とは異なる$LiMn_2O_4$の伝導機構の理解は，キャリア輸送特性向上への指針得るために重要である．

輸送特性として，室温より高い温度域における電気伝導率とゼーベック係数の測定を行っている．熱活性化エネルギーやスモールポーラロンのホッピングエネルギー，キャリア濃度などのスモールポーラロン伝導に関するパラメータの導出により，スモールポーラロン伝導に対する理解を深め，伝導機構に対する元素置換効果の解明を試みている．（図２．図３．Ga置換した$LiMn_2O_4$の輸送特性評価）

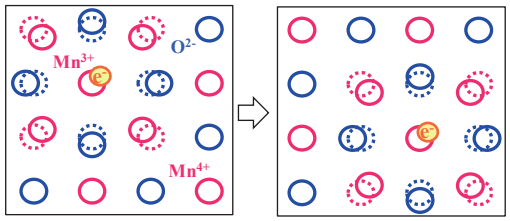


図１．電子フォノン相互作用によって生成されたスモールポーラロンのホッピング伝導

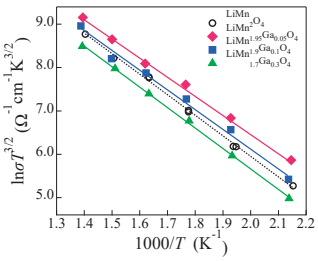


図２．電気伝導率

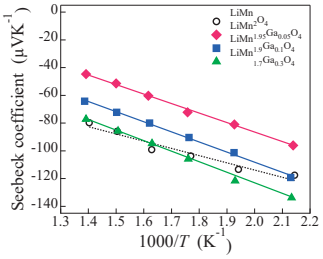


図３．ゼーベック係数

■粉末X線回折を用いた結晶構造解析

スモールポーラロンは格子変位と相互作用しているため，格子変位の変化に敏感である．元素置換によって格子変位を緩和もしくは導入を行うと，輸送特性は大きく変化する．MnO_6八面体とLiO_4四面体から構成されているスピネル型構造においては，MnO_6八面体が輸送特性の鍵を握っている．元素置換によってMnO_6八面体の格子歪がどのように変化するかを，粉末X線回折データをリートベルト法による精密構造解析から明らかにしている．そして，キャリア輸送特性向上を目指した元素置換による局所構造制御を試みている．

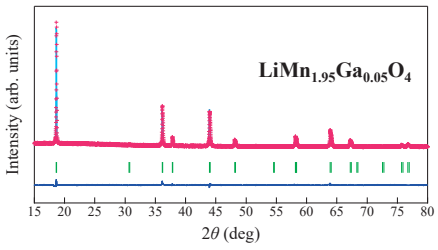


図４．粉末X線回折のリートベルト解析

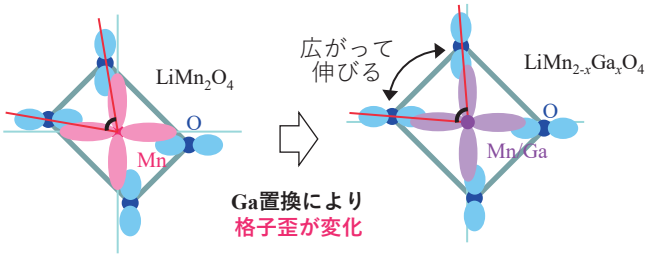


図５．MnO_6八面体の*xy*平面図