

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011/01/17
課題番号 Project No. 2010AM0011 実験課題名 Title of experiment 正極活物質構造解析からのアプローチによるリチウムイオン電池の耐久性の検討 実験責任者名 Name of principal investigator 濱名 雅之 所属 Affiliation 日産自動車株式会社 EV 技術開発本部 EV エネルギー開発部	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 茨城県材料構造解析装置/(BL-20) 実施日 Date of Experiment 2010/11/11 10:00~2010/11/12 10:00

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p>リチウムイオン電池用正極活物質としてLiMn_2O_4(市販品)、導電材としてC(アモルファスカーボン)、結着材としてPVdF(ポリフッ化ビニリデン)をそれぞれ用い、Al箔上に塗布した電極を正極、負極にLiがインサーション可能な負極材、電解液に1M LiPF_6 EC+DECを用いて構成されたラミネートセルを作製した。本セルを用い、充電により所定の電気量に応じたLi量を正極から脱離させ、種々のSOC(State of Charge)に相応した試料とした。「初期試料(下記①)」はSOC設定直後に、「保存後試料(下記②)」は種々のSOCで1週間高温保存を行った後に、不活性雰囲気下でセル解体を行い、取り出した正極を中性子回折試料とした。</p> <p>① 初期試料 1. SOC0%、 2. SOC25%、 3. SOC50%、 4. SOC100%</p> <p>② 保存後試料 1. SOC0%、 2. SOC25%、 3. SOC50%、 4. SOC100%</p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p>【2-1. 実験方法】</p> <p>1.に記したセルより取り出した正極は、Al集電箔に塗布されたままの電極状態で、指定のバナジウム製試料ホルダーに封入した(不活性雰囲気下)。得られた中性子回折パターンは、Z-Codeを用いてリートベルト解析を行った。活物質であるLiMn_2O_4の他に、C、PVdF、Alを含んだ電極状態で測定したため、それらの影響を除去するために多相解析を行った。空間群は$Fd\bar{3}m$、Liが$8a$サイトと一部$16d$サイト、Mnが$16d$サイト、Oが$32e$サイトに存在するとして解析を行った。</p> <p>【2-2. 実験結果、考察】</p> <p>図1に得られた中性子回折パターンの一例として、SOC25%(保存後試料)のパターンを示す。充電前のLiMn_2O_4初期試料において、C、PVdF、Alの有無に関わらず、LiMn_2O_4単相モデルで良好な一致が得られたことを確認した上で、上記試料の解析を進めた。図2に得られた格子定数、図3にLi占有率($8a$)のSOC依存性を示す。格子定数は、SOC0% - 50%試料がSOCに対してほぼ直線状に変化し、SOC100%試料のみ傾向からはずれているが、これは過去の報告よりSOC0% - 50%の均一反応領域と、SOC50% - 100%における立方晶スピネルと$\lambda\text{-MnO}_2$の二相共存領域による影響と考えられる¹⁾。得られた各SOCにおけるLi占有率($8a$)は、</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

電気化学的に脱離させたLi量とほぼ一致することを確認した。しかし、保存前後による大きな変化は、双方ともに確認できなかった。図4にMn占有率(16d)のSOC依存性を示す。LiMn₂O₄は特に高温保存後のMn溶出に伴う構造変化²⁾および電池特性の低下が知られており、特に低SOC側で顕著となることが知られている¹⁾³⁾。弊社の実験においても市販品LiMn₂O₄は1週間高温保存後に特に低SOC側でMn溶出が顕著となることを確認しているが、図4よりMn占有率においても保存前後で大きな変化は認められなかった。よって、用いた市販品LiMn₂O₄は1週間高温保存では全SOC範囲において、バルクでの大きな構造変化は起こっておらず、Mn溶出に伴う構造変化は主として表面近傍で生じている可能性が考えられる。今後、保存期間をより長くした試料、また種々の温度範囲において耐久試験を行ったLiMn₂O₄試料の測定を行う予定である。

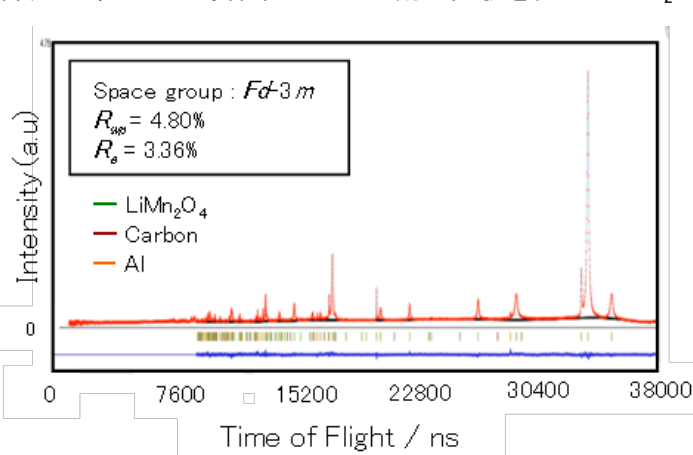


図1 SOC25%(保存後試料)中性子回折パターン

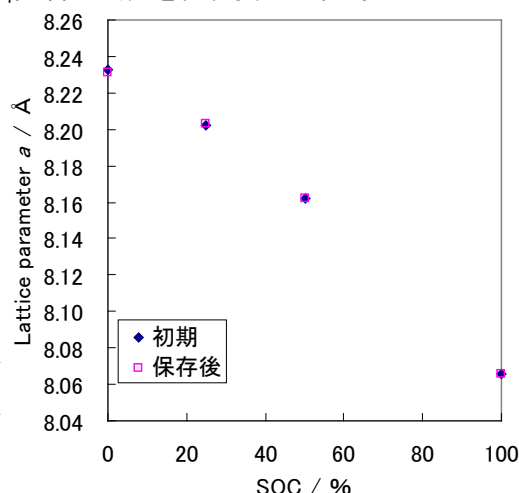


図2 格子定数とSOCの関係

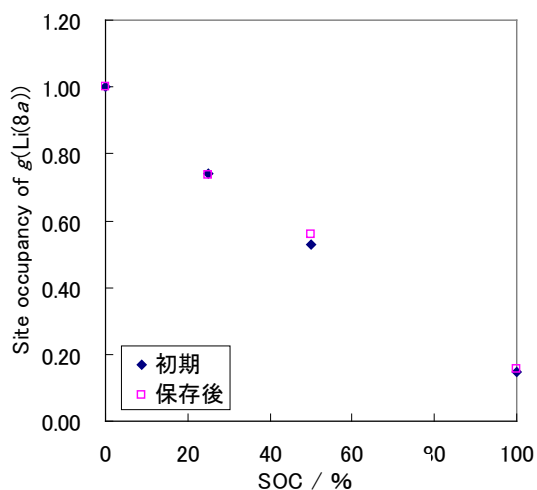


図3 Li占有率(8a)とSOCの関係

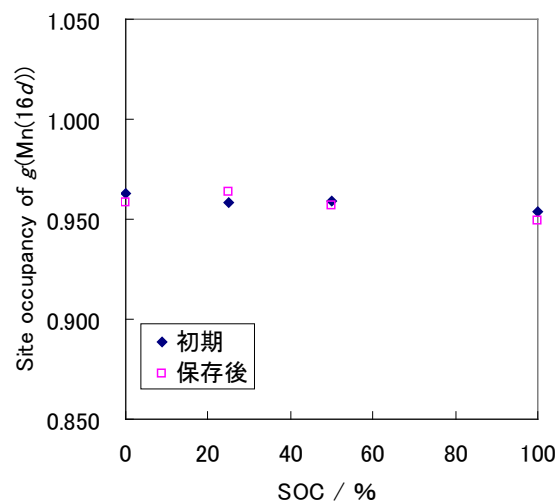


図4 Mn占有率(16d)とSOCの関係

【今後の予定】

- ・保存耐久試験をより長期間おこなったLiMn₂O₄の構造解析
- ・種々の温度範囲において耐久試験を行ったLiMn₂O₄の構造解析

【参考文献】

- 1) H. Kobayashi, *et al.*, Solid State Ionics, 156, 309 (2003).
- 2) Yonemura, *et al.*, Electrochemistry, 71, 1160 (2003).
- 3) G. Li *et al.*, Solid State Ionics 146, 55 (2002).