

不定比化合物電子・電池材料の結晶構造解析

茨城大学 石垣 徹

1. Introduction

iMATERIA の利用促進を推進するために、ラミネートセル型電池の測定技術・解析技術の検討について、充放電中の変化を動作中中性子回折実験にてすることを目的として実験を行ってきている。今年度は実電池として積層型のラミネートセル電池を用いて測定を実施し短時間測定で、活物質の構造の変化の観察が可能で有るかの検証を実施した。

2. Experiment

試料として、LIBTEC 社様より提供のものを用いた。正極活物質としては NCM523($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)を使用し、負極にはグラファイトを用いている。積層数は 10 層とした。この電池をアルミラミネートで封止した、ラミネートリチウムイオン電池セルを試料として用いた。中性子回折実験に関しては、ラミネートセル電池をラミネートセル用試料容器にセットし、電極オプションを用いて 30 交換機を使用して測定を行った。充放電には東洋システム株式会社製、TOSCAT-3100K を使用した。充放電条件は提供者の測定条件に一致させて、電圧 2.5V~4.2V、電流 17mA で充放電を実施し、充放電下で中性子回折データ測定を実施した。背面バンクの回折データは 60 秒ごとの時分割データとして分割し、結晶構造解析には、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld¹⁾を用いた。

3. Results

ラミネートセル測定について、図 1 に回折測定時の充放電曲線を示す。図 2~5 に生データのマッピング表示を示す。各データは 60 秒での時分割になっている。また、充放電電位の変化をあわせて表示している。図 2 は 3.2A-3.9A 付近で負極の構造変化が明確に観察出来ている。充電の進行に伴いグラファイトから層間に Li が挿入 LiC_{12} , LiC_6 へと変化していく様子が観察されるのは従来通りでは有るが、強度が強くなった事からより詳細な検討を行う事も可能で有ると考えられる。図 3~5 は正極活物質の (003)、(101)および(006)、(2-13)の変化であり、003 の変化から C 軸長は充電に伴って伸びていくが充電の最終期には収縮傾向を示す事も観察出来ている。

図 6 に 10 分ごとの各 1 分の強度補正を行った後の背面バンクの回折パターンを示す。この時分割のデータに対して Rietveld 解析を実施した。図 7 および図 8 (1.2A-2.5A 付近の拡大図) は充電開始から 230 分経過した後の 1 分ぶんのデータに対する Rietveld 解析パターンを示している。解析では正極活物質、負極活物質に加えて集電材である Al および Cu もあわせて同時解析を行っている。

4. Conclusion

ラミネートセル測定では、積層型ラミネートセルリチウムイオン電池の充放電動作中中性子回折実験を行った。活物質が増えた事により、短時間 (10 層積層試料では、約 1 分程度) の時分割でも解析が可能出有る事が示された。

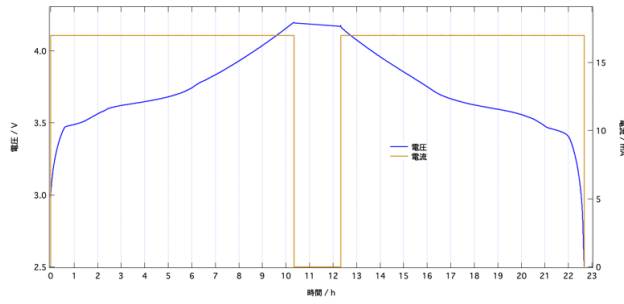


図1 回折実験時の充放電曲線

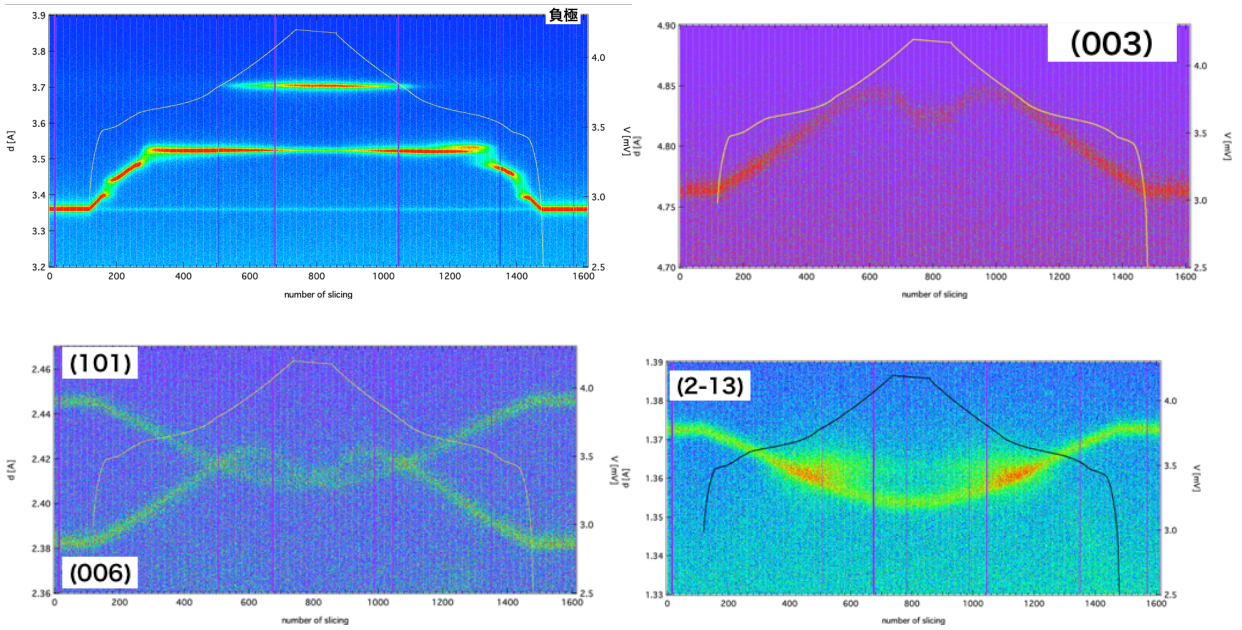


図2-5 中性子回折データの生データの3.2Å-3.9Å付近(負極近傍)(図2)、正極(003)反射近傍(図3)、正極(101)(006)反射近傍(図4)、正極(2-13)反射近傍(図5)のマッピング表示

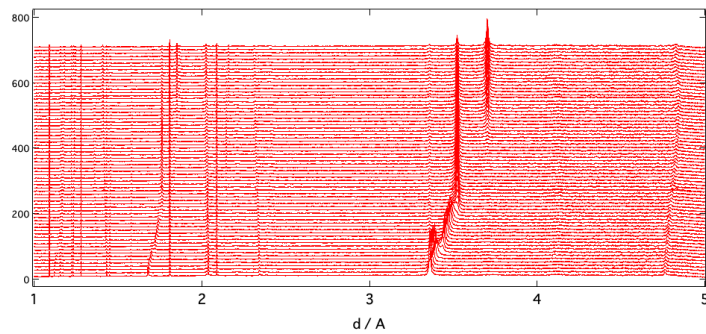


図6 10分ごとの各1分の強度補正後の回折パターン

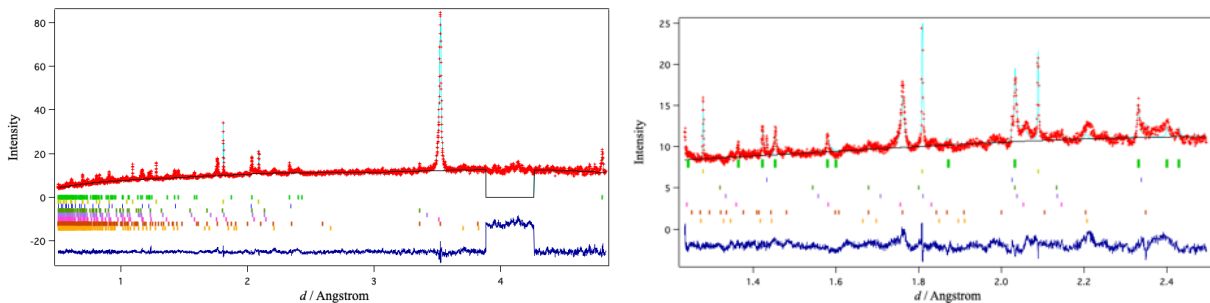


図7-8 充電開始230分後のRietveld解析パターン(図7)(1.2Å-2.5Å付近拡大(図8))