 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011/06/23
課題番号 Project No.2010BM0009 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Ⅱ 実験責任者名 Name of principal investigator 西嶋 学 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 2011/03/09 05:00~2011/03/09 23:00

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>実験用小型ラミネートリチウムイオン電池を作製し、各々の目的の充電状態に達した後に充電を停止し、セルを高温保持する事で中性子評価用の正極電極サンプルを作製した。(第1版と同じ)正極電極は集電体であるAl箔上に、正極活物質(LiMn₂O₄(市販品))、導電材(CB(カーボンブラック))、結着材(PVdF(ポリフッ化ビニリデン))を混合スラリー化したものを塗布、乾燥、プレスする事で作製した。高温保存試験は以下の充電状態(SOC(State of Charge))で行っており、保存期間中は充放電は実施していない。以下、xは、Li_{1.07-x}Mn₂O₄におけるxを表している。充電状態(SOC):①SOC20%($x=0.1$)、②SOC30%($x=0.27$)、③SOC40%($x=0.29$)、④SOC75%($x=0.63$)、⑤SOC100%($x=0.85$)。ここでのxの値は、他化学分析によって得られた値を記述している。正極サンプルは、高温保存試験後のラミネートリチウムイオン電池を不活性雰囲気下で解体する事で取得した。</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.に記したラミネートリチウムイオン電池より取り出した正極材は、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サンプルホルダーに不活性雰囲気下において封入した。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。本実験では、解析対象である活物質 LiMn₂O₄ 以外に C、PVdF、Al を含んでいる為、多相解析を実施している。活物質としての空間群は $Fd-3m(No227)$ と設定し、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】</p> <p>図1に得られた中性子回折解析パターンの一例として、①SOC20%(74日間保存後サンプル)の解析結果を示す。尚、充電前のLiMn₂O₄初期サンプルにおいて、CB、PVdF、Alの有無に関わらず、活物質としてLiMn₂O₄単相の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①~⑤サンプルの解析を行った。図2に横軸に保存時の充電状態から計算されるLi量、縦軸に得られた格子定数をプロットしたものを示す。比較の為、J-PARC、BL-20にて測定を行った同活物質の初期サンプルおよび8日間の高温保存サンプルも併せてプロットした。結果、74日間保存サンプルの格子定数は、初期および8日間保存のサンプルに対し、顕著な差は見られなかった。</p>

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

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⁾。図 3 に 74 日間保存サンプルより得られた Mn(16d) の占有率を、図 4 には O(32e) の占有率をプロットしたグラフを示す。結果、Mn および O の占有率の変化は、初期値(Mn: 0.965、O: 1.0)に対し解析時に算出されたエラーバー相当であり、顕著な差異は認められなかった。以上の結果より、用いた市販品 LiMn₂O₄ での 80 日間高温保存では全 SOC 範囲において、バルクでの大きな構造変化は起こっていないと推察され、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高いと推察される。

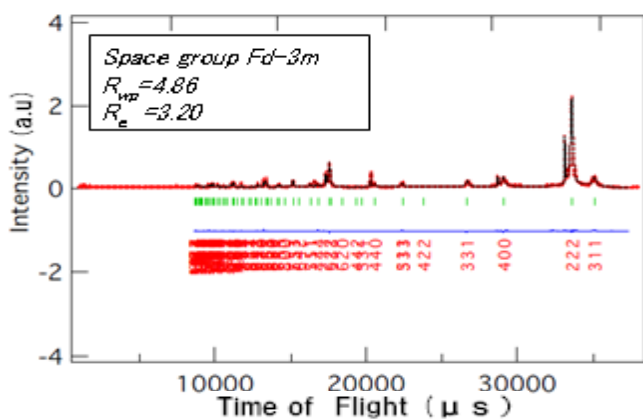


図 1 SOC20%(保存後サンプル)中性子回折パターン

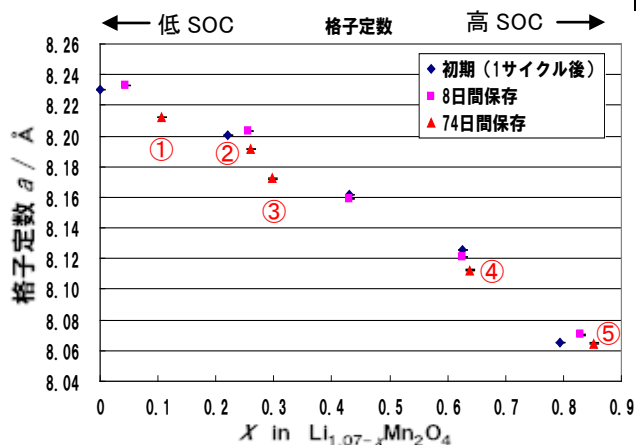


図 2 格子定数と Li 量の関係

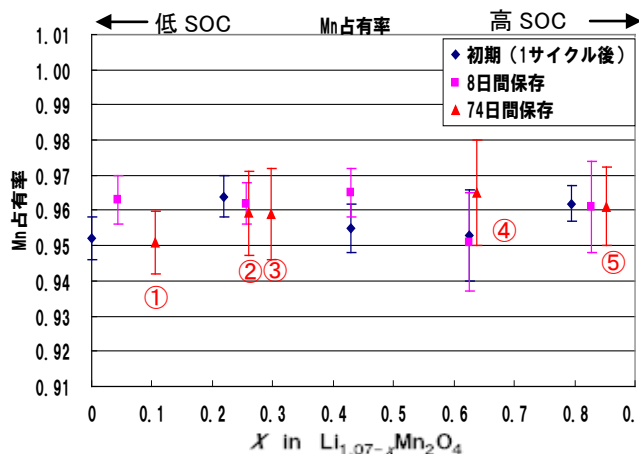


図 3 Mn 占有率(16d)と Li 量の関係

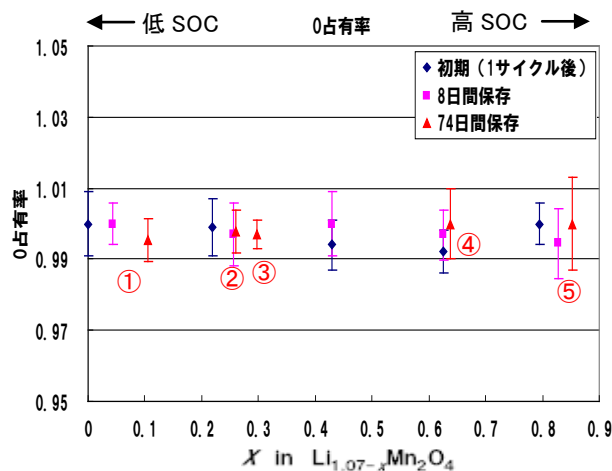


図 4 O 占有率(32e)と Li 量の関係

ここでの X は、1. 試料に記述した化学分析により得られた X にてプロットしております。

【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).