

# 充放電サイクルによるLi電池正極材の構造差異評価

利用者 平野辰巳、上田篤司、湯浅豊隆、遠山達哉、小西宏明  
 所属 日立製作所

## 1. はじめに

現在、ラップトップパソコン及び携帯電話に代表される小型情報端末用電源として、リチウム二次電池が広く使用されている。また、本リチウム電池システムは、車載用電源及び定置用バックアップ電源にも利用されている。特に、エネルギー・環境問題、原油高騰の状況下で、高容量、長寿命、安全な産業用二次電池の開発が急務となっている。リチウム二次電池の課題の一つは、長寿命化であり、その解決には、長期使用後や高温保存後の劣化状態の分析及びメカニズムの解明が必要である。この電池システムはリチウムイオンが電荷移動担体として機能していることから、機能劣化は正負極内のリチウムの状態及び量が重要な因子となる。そこで、中性子回折による劣化前後の正負極におけるリチウムサイトの特定は、劣化メカニズムの解明に有効と考えられる。リチウム二次電池の劣化状態の分析には、容量劣化前後の電池セルをそのまま分析することが望ましい。しかし、電池セルは、正極、負極、セパレータ、電解液などから構成されており、電池セルそのままでの分析は困難で、電池セルを分解し、各構成成分を分析する必要がある。正極は、アルミシート、集電材のカーボン、バインダー、正極材料などからなる。正極シートから正極材料を剥離、溶剤洗浄して、正極材料(+集電材)を抽出して分析する手法が、一般的である。しかし、リチウム二次電池の高容量化に伴い、正極材料の剥離が困難となっている。そこで本報告では、容量劣化前後における正極シートの中性子回折測定を検討した。

## 2. 実験方法

試料は、LiNiMnCoO系の正極材料で、1)高温(50℃)、長期保存(120日)、4.1V保持により容量が26%低下した電池セル、2)室温、長期保存(120日)、3.65V保持で容量劣化がない電池セルの2試料とした。両電池セルとも初期容量は同じで、18650型電池である。電池セルを分解し、正極シート(48mm×245mm)を洗浄後、丸めてバナジウム管(10mm)に挿入し、バナジウム管をアルミ缶にアルゴンで封止した。電池セルの分解から、アルミ缶の封止まで、すべてアルゴンのグローブボックス内で作業し、正極材料と水分との反応を抑制した。比較のため、集電材、バインダーのみを塗布したアルミシートをバナジウム管に挿入した試料も準備した。高分解能粉末中性子回折装置により、試料の中性子回折を測定した。中性子の波長: 1.8236 Å、モノクロメータ上流のコリメータ: 35 μm、試料直上のスリット: 10mm、2θ: 2.50~162.45°、ステップ: 0.05°で試料を回転させながら測定した。

## 3. 実験結果

図1(a)に中性子回折の測定結果を示す。上段は、比較試料のアルミシート+集電材+バインダーの回折プロファイルである。プロファイルの下には、JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)で検索した回折線の同定結果を示す。アルミシートは面心立方構造、集電材のカーボンは六方晶構造、rhombohedral構造の2形態からなることがわかる。図1(a)の下段に、室温(青線)および高温(赤線)で保存した電池セルの正極シートからの回折プロファイルを示す。比較試料からの回折線に加えて、正極材料からの回折線も測定できている。図1(b)に、図1(a)を拡大した回折プロファイルを示す。図中矢印で示した強度差異、回折角度差異から、高温長期保存により容量劣化した正極材料は、容量が劣化しない室温長期保存した正極材料に比べて、サイト占有率、格子定数などの構造が異なっていることを示している。

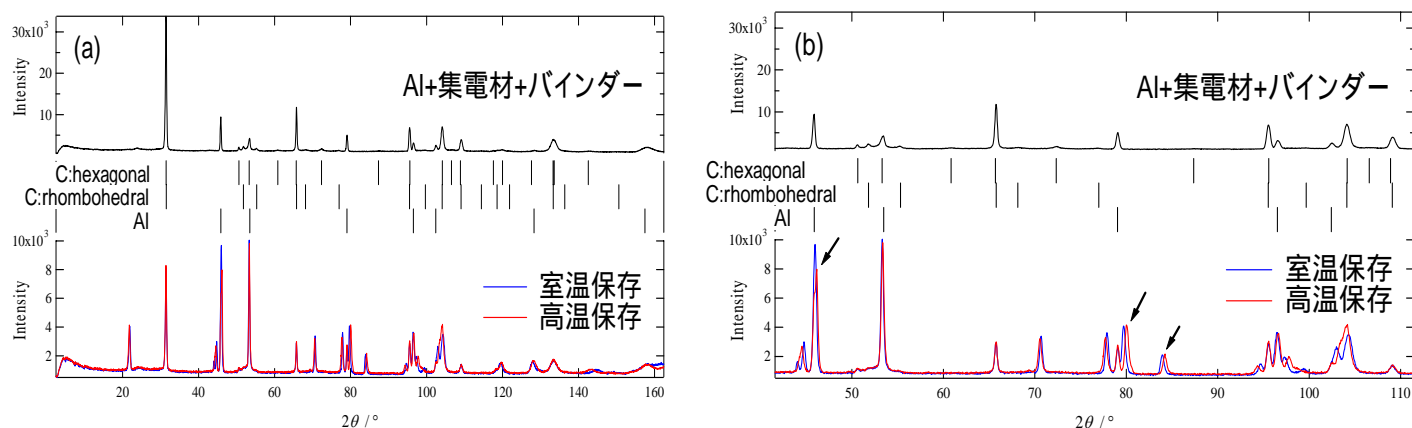


図1 中性子回折プロファイル。(a): 測定した全角度範囲、(b): (a)の拡大。