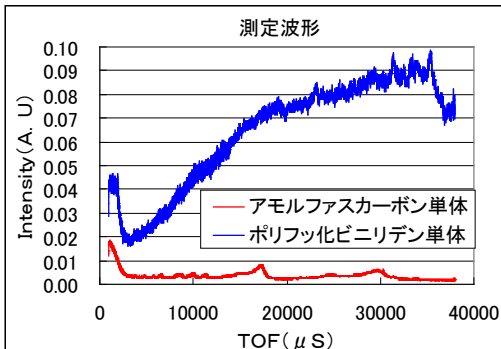


|   |   |
|---|---|
|  <b>MLF Experimental Report</b>  | 提出日 Date of Report<br>2010. 07. 16  |
| 課題番号 Project No.<br>2009BM0012<br>実験課題名 Title of experiment<br>リチウム2次電池における活性物質の結晶構造解析<br>実験責任者名 Name of principal investigator<br>濱名 雅之<br>所属 Affiliation<br>日産自動車株式会社 計測技術部 | 装置責任者 Name of responsible person<br>石垣 徹<br>装置名 Name of Instrument/(BL No.)<br>茨城県材料構造解析装置/(BL-20)<br>実施日 Date of Experiment<br>2010/05/18 21:00~<br>2010/05/19 09:00 |

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><b>【実験目的】</b><br/>                 現在、リチウムイオン電池におけるMn系正極材料の耐久性向上を目標とし開発を進めている。本実験では、①活物質以外に正極材に使用されるアモルファスカーボン(導電材)およびポリフッ化ビニリデン(バインダー)が解析結果に与える影響の把握、②LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における充電状態(耐久試験前)の結晶情報を取得、の2点を目的として実験を実施したので報告する。</p> <p><b>【測定試料】</b><br/>                 以下8試料の測定を実施した。</p> <table border="0"> <tr> <td>① LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(初期状態)単体</td> <td>② LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(初期状態)+アモルファスカーボン</td> </tr> <tr> <td>③ LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(初期状態)+アモルファスカーボン+バインダー</td> <td>④ Li<sub>0.85</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+アモルファスカーボン(SOC25%)</td> </tr> <tr> <td>⑤ Li<sub>0.68</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+アモルファスカーボン(SOC50%)</td> <td>⑥ Li<sub>0.26</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+アモルファスカーボン(SOC100%)</td> </tr> <tr> <td>⑦ アモルファスカーボン単体</td> <td>⑧ バインダー単体</td> </tr> </table> <p>*SOC: State of Charge(充電状態)</p> | ① LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (初期状態)単体                              | ② LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (初期状態)+アモルファスカーボン | ③ LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (初期状態)+アモルファスカーボン+バインダー | ④ Li <sub>0.85</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +アモルファスカーボン(SOC25%) | ⑤ Li <sub>0.68</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +アモルファスカーボン(SOC50%) | ⑥ Li <sub>0.26</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +アモルファスカーボン(SOC100%) | ⑦ アモルファスカーボン単体 | ⑧ バインダー単体 |
| ① LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (初期状態)単体  | ② LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (初期状態)+アモルファスカーボン                     |  |  |   |   |  |                |           |
| ③ LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (初期状態)+アモルファスカーボン+バインダー   | ④ Li <sub>0.85</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +アモルファスカーボン(SOC25%)  |  |  |   |   |  |                |           |
| ⑤ Li <sub>0.68</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +アモルファスカーボン(SOC50%)  | ⑥ Li <sub>0.26</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +アモルファスカーボン(SOC100%) |  |  |   |   |  |                |           |
| ⑦ アモルファスカーボン単体   | ⑧ バインダー単体  |  |  |   |   |  |                |           |

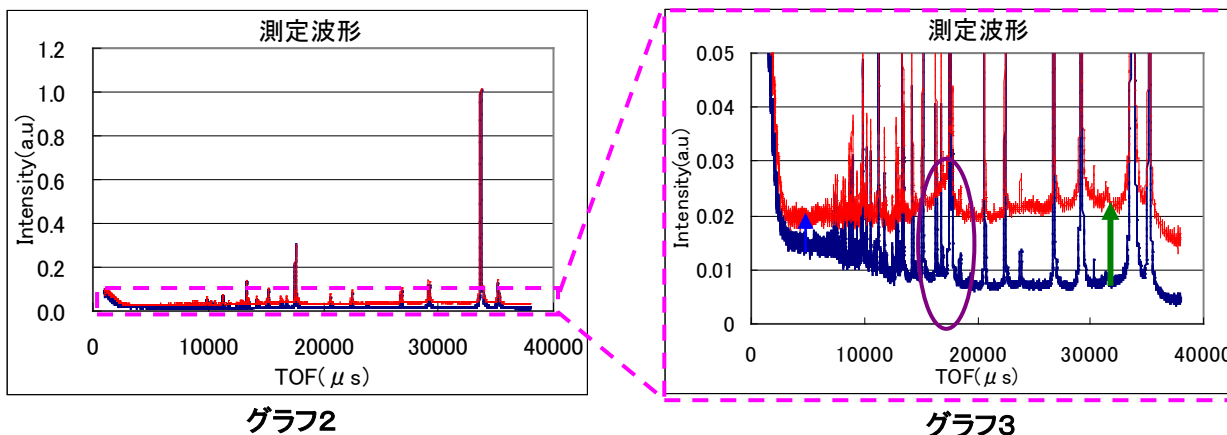
|   |
|---|
| 2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)<br>Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.  |
| <p><b>2-1. 実験方法</b><br/>                 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(宝泉製)、アモルファスカーボン、ポリフッ化ビニリデンを用いて、上記試料①~⑧を作製した。試料④~⑥は、試料②を正極、Li金属を負極としたセルを作製し、電気化学的に指定量のLiを正極より脱離(充電)させた後、溶媒で洗浄した試料である。充電レートは0.04C、電圧範囲は3.0-4.3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)とした。これらの試料を指定のバナジウム製試料ホルダーに封入の後、測定を行った。</p> <p><b>2-2. 実験結果</b><br/> <b>2-2-1. アモルファスカーボンとポリフッ化ビニリデンの波形</b><br/>                 アモルファスカーボンおよびポリフッ化ビニリデンの測定波形をグラフ1に記す。グラフ1より、ポリフッ化ビニリデンは高TOF側に向かってバックグラウンドを高くする影響を及ぼし、アモルファスカーボンはTOF18000 μs</p> <div data-bbox="1023 1693 1525 2040" style="text-align: right;">  <p>測定波形</p> <p>Intensity (A. U)</p> <p>TOF (μS)</p> <p>— アモルファスカーボン単体<br/>                 — ポリフッ化ビニリデン単体</p> </div> |

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

および 30000  $\mu\text{s}$  に位置するブロードなピークが活物質のバックグラウンドを局所的に高める影響を及ぼす事を確認した。

### 2-2-2. アモルファルカーボンとポリフッ化ビニリデンを混合させた活物質(以下、混合した活物質)の波形

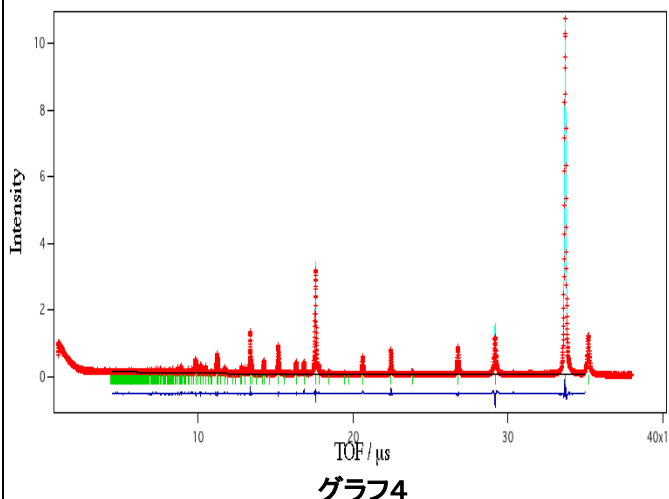
活物質単体の測定(グラフ中青線)と混合した活物質の測定(グラフ中赤線)により得た波形をグラフ2に、バックグラウンド部のを拡大した波形をグラフ3に記す。尚、これら2波形は最大強度を有する222面のピーク強度にて規格化を行っている。



グラフ3より、ポリフッ化ビニリデンの影響により高TOF側に行くにつれバックグラウンドが高くなっている事が確認できる。(図中↑)さらに、僅かではあるが、グラフ中○部分においてアモルファスカーボンのブロードなピークによる局所的なバックグラウンドの変化が確認できる。

### 2-2-3. 活物質単体および混合した活物質の解析結果比較

2-2-2にて述べたバックグラウンドの変化に対し、リートベルト解析に用いられるバックグラウンド関数にて対応できるか確認を行う為、活物質単体および混合した活物質に対して解析を実施し比較した。解析波形の一例として活物質単体の解析結果をグラフ4に、各解析から得られた結晶パラメーターとR因子を表1に記す。



|        |      | 活物質            | 活物質単体<br>+アモルファスカーボン<br>+ポリフッ化ビニリデン |
|--------|------|----------------|-------------------------------------|
| 格子定数   |      | 8.23051(4)     | 8.23633(4)                          |
| g(Li)  | 8a   | 0.998(3)       | 0.999(3)                            |
|        | 16d※ | 0.035(1)       | 0.035(1)                            |
| g(Mn)  | 16d  | 0.964(3)       | 0.964(3)                            |
| g(O)   | 32e  | 0.998(3)       | 0.999(3)                            |
| Oの座標   |      | 0.3882(1)      | 0.3879(1)                           |
| S=     |      |                |                                     |
| Rwp/Re |      | 1.63=5.77/3.53 | 1.85=4.80/2.59                      |

※:ICPの測定結果よりLiリッチの為、16dサイトに占有率を設定

表1

結果、アモルファルカーボンとポリフッ化ビニリデンを混合させた活物質のS値は、活物質に対して約10%程度大きい1.85となったが、S<2であり、ほぼ同等のフィッティングが出来ていると考えられる。さらに、得られた結晶パラメーターおよびその標準偏差 $\pm 3\sigma$ の値も同等となった事から、アモルファルカーボンとポリフッ化ビニリデンを混合した活物質においても、活物質単体の解析と同等レベルの解析が可能であると思われる。但し、これらの試料は電気化学的な処理を行っていない充電前試料で測定&解析を実施している為、電気化学的な処理を行った充電後試料の測定の際は、同様の確認が必要である。

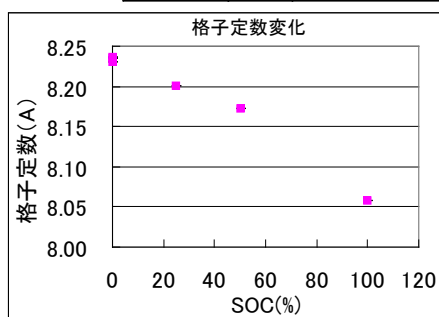
## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

### 2-2-4. 各充電状態(以下 SOC)における活物質の結晶パラメーターの変化

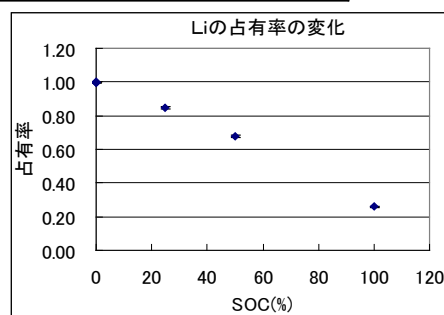
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における充電状態(耐久試験前)の結晶情報を取得する事を目的として、SOC25% 50% 100%状態の活物質の測定を行った。得られた結晶パラメーターを表 2 に記す。さらに、格子定数およびLi, Mn, Oの占有率の変化をグラフ 5~8 に記す。尚、今回充放電を実施した試料はポリフッ化ビニリデンを含んでいない。また、2-2-3 の解析も含め、記述している解析結果は、ICP測定結果に基づいた制約条件を設定して解析を行っている。格子定数においては、SOC100%のみ傾向からはずれているが、これは過去の報告よりSOC0%-50%の均一反応領域と、SOC50%-100%における立方晶スピネルとλ-MnO<sub>2</sub>の二相共存領域による影響と考えられる\*。またSOC25%において、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は高温保存劣化が顕著になるとの報告があるが、今回の初期試料(耐久試験前)の結果からは、各パラメーターにおいて他のSOC試料との大きな差異は見られなかった。今後、劣化試料(耐久試験後)の試料を用いて、各パラメーターの保存時SOC依存性を調べる予定である。

表2

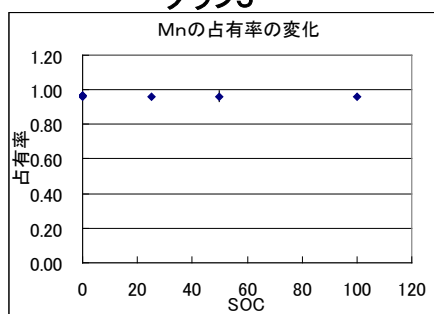
|              |     | SOC25%        | SOC50%         | SOC100%        |
|--------------|-----|---------------|----------------|----------------|
| 格子定数         |     | 8.20133 (4)   | 8.17241 (4)    | 8.05821 (4)    |
| g(Li)        | 8a  | 0.847 (7)     | 0.679 (8)      | 0.258 (3)      |
| g(Mn)        | 16d | 0.962(8)      | 0.962(30)      | 0.959(10)      |
| g(O)         | 32e | 0.997(9)      | 0.997(30)      | 0.994(10)      |
| Oの座標         |     | 0.3881(1)     | 0.3883(1)      | 0.3877(1)      |
| S=<br>Rwp/Re |     | 2.1=5.27/2.51 | 2.13=5.61/2.64 | 2.29=6.81/2.98 |



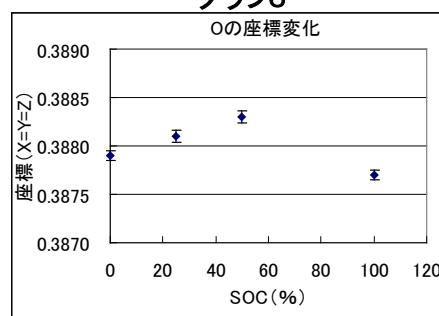
グラフ5



グラフ6



グラフ7



グラフ8

### 3. 結言

- ・アモルファルカーボンとポリフッ化ビニリデンを混合させた活物質の解析は、変化するバックグラウンドを関数にて補正が可能であり、活物質単体とほぼ同等の測定 & 解析の実施が可能である。
- ・活物質LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における充電状態(耐久試験前)の結晶構造に関する知見を得ることが出来た。

### 4. 今後の予定

- ・正極材にポリフッ化ビニリデンを混合させ、電気化学的にLiを脱離させた(充電状態)試料の測定。
- ・温度、サイクル条件をパラメーターとして耐久試験を実施させた、劣化正極試料の測定。

\*参考文献 H. Kobayashi, *et al.*, Solid State Ionics 156, 309 (2003).