

課題番号 : 2014A-E12  
 利用課題名 (日本語) : リチウムイオン二次電池正極材料の in situ XRD 測定  
 Program Title (English) : In situ XRD measurement for cathode material in Lithium ion secondary battery  
 利用者名(日本語) : 平野辰巳<sup>1)</sup>, 小西宏明<sup>1)</sup>, 高松大郊<sup>1)</sup>, 床尾尚也<sup>1)</sup>, 田村和久<sup>2)</sup>  
 Username (English) : T. Hirano<sup>1)</sup>, H. Konisi<sup>1)</sup>, D. Takamatsu<sup>1)</sup>, N. Tokoo<sup>1)</sup>, K. Tamura<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 株式会社日立製作所, 2) 原子力機構  
 Affiliation (English) : 1) Hitachi Ltd., 2) Japan Atomic Energy Agency  
 キーワード : リチウム過剰系正極, In situ XRD 測定, リチウムイオン二次電池

1. 概要 (Summary)

車載用リチウム二次電池には高容量が要求されている。リチウム過剰系正極 ( $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ ) は高容量が得られるものの、充電状態 (SOC: State of charge) が同一の場合において、反応経路により開回路電位が変化するため、電位から SOC を検知できない。Fig.1(a)に 0-100%SOC, 40-100%SOC の範囲で充放電した際の開回路電位を示す。Fig.1(b)に、100-0%SOC, 60-0%SOC の範囲で充放電した際の開回路電位を示す。Fig.1(a)(b)より、充電過程と放電過程の開回路電位にヒステリシスが存在すること、および反応経路により開回路電位が変化することを確認した。これまで XAFS 測定により充放電過程の反応機構を検討した結果、充電および放電ではともに、初期に遷移金属、末期に酸素が反応に寄与することが示唆された。本研究では、in situ XRD 測定により電位ヒステリシスの原因を検討した。

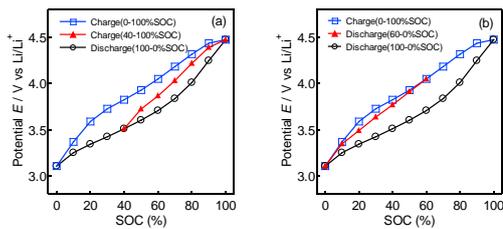


Fig. 1 Open circuit potential for  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ . (a) Charge process (0-100%SOC, 40-100%SOC), discharge process (100-0%SOC). (b) charge process (0-100%SOC), discharge process (100-0%SOC, 60-0%SOC).

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

正極にリチウム過剰系正極を用いたラミネート電池を作製し、開回路電位測定 (Fig.1)と同様の反応経路における結晶構造変化を XRD 測定 (BL14B1)により評価した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig.2 に充放電過程における a 軸長の変化を示す。Fig.2(a)より、充電初期では a 軸が収縮し、末期ではほとんど変化しない。a 軸は遷移金属の酸化状態と密接に関係するため、a 軸の収縮は遷移金属の酸化と関連し、末期では遷移金属は酸化せず、酸素が酸化する

ことが示唆された。これは、XAFS 測定の結果と一致する。また、放電初期では、a 軸が膨張し、放電末期ではほとんど変化しないことから、放電初期では遷移金属、放電末期では酸素が反応に寄与している。また、100-40%SOC の放電では、主に遷移金属が還元するため、40%SOC から開始される充電では、還元した遷移金属が酸化するため、a 軸長のヒステリシスが小さい。このように、40-100%SOC の充電において、充電が開始される SOC が 0%, 40%と異なることで、反応に主に関与する元素がそれぞれ酸素、遷移金属と異なるため、Fig.1(a)に示した開回路電位にも差異が生じると考えられる。また、Fig.2(b)より、60%-0%SOC の領域においても、a 軸長のヒステリシスが小さい。本結果から、充電、放電、さらに反応経路によらず、初期段階では遷移金属が反応に関与する。末期段階では、酸素が反応に関与すること、および本領域を経由することが、充電過程と放電過程の開回路電位にヒステリシスが生じることが示唆された。

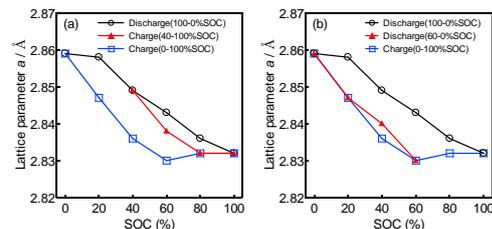


Fig. 2 Lattice parameter of a for  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ . (a) Charge process (0-100%SOC, 40-100%SOC), discharge process (100-0%SOC). (b) charge process (0-100%SOC), discharge process (100-0%SOC, 60-0%SOC).

4. その他・特記事項 (Others)

「なし。」