

2010年12月21日

報道関係各位

世界初、コインセルサイズでリチウムイオン電池用正極材料の 充放電過程における中性子回折測定に成功

～リチウムイオン電池の劣化要因を解明し、高性能化の実現を示唆～

東京理科大学 科学技術交流センター (承認 TLO)

東京理科大学 理工学部 工業化学科・井手本 康教授らの研究チームは、これまで困難とされていた、コインセルサイズにおける正極を用いて正極活物質の充放電過程の結晶構造解析を行ない、世界で初めて中性子回折により充放電過程の結晶構造の変化を捉えることに成功しました。今回の研究成果は、今までは原因が分からずリチウムイオン電池の長寿命化の妨げとなっていた、充放電過程における電極特性の劣化要因解明に高い期待が持てることを示唆しています。

*** この内容の詳細は日本化学会によって発行される英文の科学雑誌「Chemistry Letters」2011年2月号に Editor's choice として掲載される予定です。**

1. 背景

リチウムイオン電池は、繰り返し充放電が可能な二次電池の一つで、携帯、PC、自動車の電源として広く使用され、注目を集めています。このリチウムイオン電池の更なる高性能化を実現するためには、結晶構造の観点からの材料設計を行うことが必要不可欠です。特に、上記デバイスでは、リチウムイオン等の軽元素が電荷担体であること、酸素量により電池特性が影響を受けることから、結晶構造解析に有用である中性子線を用いた構造解析に高い期待が寄せられていました。このような背景から、本研究では、コインセルサイズのリチウムイオン電池用正極について J-PARC (大強度陽子加速器施設) の材料構造解析装置「iMATERIA」による中性子回折測定を行ないました。

2. 成果

リチウムイオン電池用正極材料としては、層状岩塩型構造を持つ LiMO_2 系材料 (M: 遷移金属) に着目。特に本研究では、従来の中性子回折分光法では困難であった電気化学的な充放電プロセスにおける構造変化の検討を試みました。充電後の電池の正極合材に含まれる約 8mg の正極活物質についてリートベルト法と言われる、中性子回折で得られ

た回折強度から結晶の構造パラメータを直接精密化する方法を用いて、結晶構造を解析。その結果、リチウム組成、カチオンミキシング、 MO_6 八面体のゆがみ、Bond Valence Sum の変化を捉えることに成功しました。このように、コインタイプセルの正極自体で解析を行なえた成果は世界でも初めてです。通常、中性子回折には多くの試料(1g 以上)を要するため、コインタイプセルのような小型セル用の電極を用いて解析を行うのは非常に困難であり、本研究成果は非常に有意義な結果であると考えます。

3. 今後への期待

今回、直径 1cm のコインセルサイズの正極合材を含む正極自体を用いて正極活物質の中性子回折の測定に成功したことで、少量(8mg)の試料においても充電過程のリチウム組成が構造解析で決められており、これが分析組成に一致している点や、層状構造化合物の遷移金属層の遷移金属と置き換わったりリチウムが、充放電中も遷移していない(係わらない)ことが分かりました。つまり、これまで不明だった充放電過程における電極特性の様々な劣化の要因が in situ で解明される可能性が示唆され、リチウムイオン電池の高性能化を目指す研究展開への期待が高まりました。

～本件に関するお問い合わせは、下記にお願いいたします～

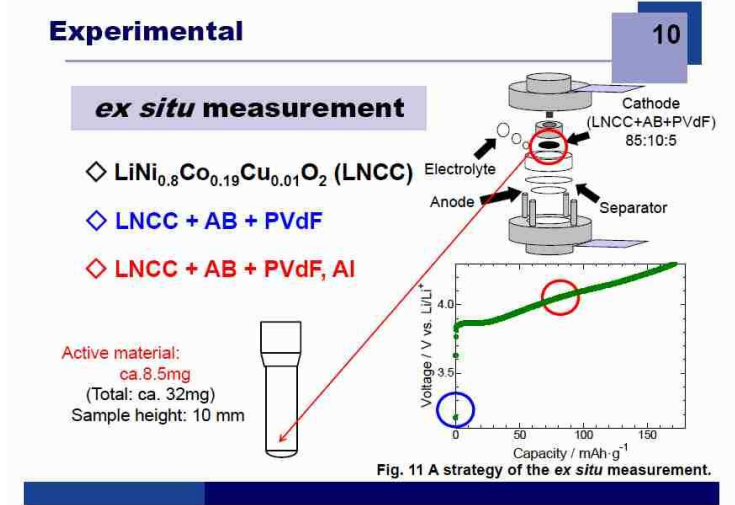
東京理科大学 科学技術交流センター (承認 TLO)

企画管理部門 担当：近藤

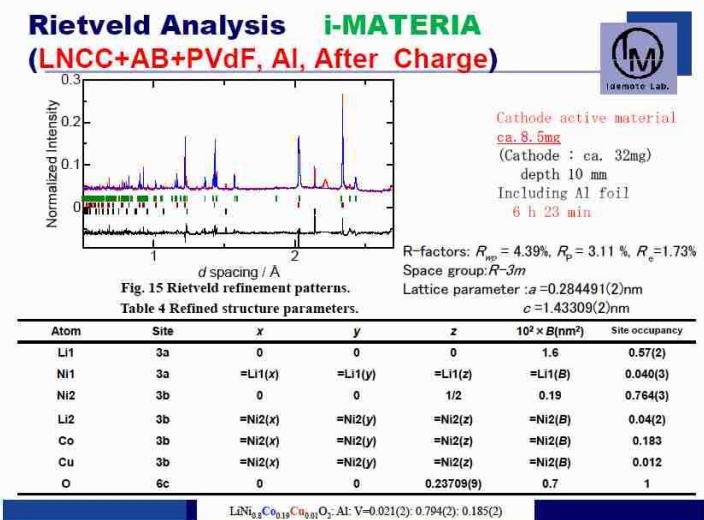
Tel: 03-5228-8090

Fax: 03-5228-8091

図表-1 ex situ 測定 of セルおよび測定 of 概略



図表-2 充電後の正極におけるリートベルト法による結晶構造解析結果



図表-3 粉末, 充電前後の正極の結晶構造解析結果(カチオンミキシング, TMO_6 八面体のゆがみ, Bond Valence Sum, 第2相の割合)

Structure Parameter 15

Table 5 Cation mixing, B. V. S. λ , σ^2 of TM(transition metal)- O_6 octahedron.

Sample	Data	Cation mixing		TM- O_6 octahedron			Li_2CO_3 amount / %
		Ni at Li site	Li at TM site	B. V. S.	λ	$\sigma^2 / \text{deg.}^2$	
LNCC powder	Raw	0.0440(8)	0.0278	2.597	1.005	16.11	1.69(4)
LNCC+AB +PVdF, Before	Raw	0.041(5)	0.022	3.149	1.004	14.17	2.0(6)
	-BKG	0.04(1)	0.0211	3.148	1.004	14.17	2.0(9)
LNCC+AB +PVdF, Al, After	Raw	0.040(3)	0.04(2)	3.415	1.011	36.21	0
	-BKG	0.035(7)	0.04(7)	3.379	1.009	29.57	0