



## リチウムイオン電池用正極の分析

藤本 貴洋、北田 耕嗣  
三菱自動車工業株式会社

### 1. 背景と研究目的

CO<sub>2</sub>排出量の低減のため、リチウムイオン電池を搭載した電気自動車やプラグインハイブリッド車の開発が世界的に行われている。しかしながら、更なる航続距離の向上や長寿命化のために、リチウムイオン電池は高エネルギー密度化や、劣化抑制などが求められている。そこで今回は、電池の劣化抑制に着目し、X線回折法（XRD）により、劣化前後での正極材料の結晶構造に違いが見られるかを調べた。

### 2. 実験内容

民生用 18650 電池の初期品と、サイクル試験品（25 °C、レート 1C、電圧 2.5~4.2 V、容量劣化率 60 %）とを、2.5 V まで放電させた。これらの電池をグローブボックス内（不活性雰囲気）で解体し、ジメチルカーボネートで洗浄した正極（Li<sub>1.0</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>）をφ0.3のガラスキャピラリーに充填し試料として用いた。X線の波長は0.689 Å、4連装 PILATUS（カメラ長 340 mm）を用い、0°から 95°の範囲を露光時間 2 分で測定した。RIETAN-FP を用い、得られた回折パターンについて Rietveld 解析を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に代表例として初期品の Rietveld 解析結果を示す。信頼性因子の  $R_{wp}$  は 8.2506 %、格子定数は  $a = 2.867 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.264 \text{ \AA}$  であった。これらの格子定数は文献値<sup>1</sup>とも良い一致を示した。また、サイクル試験品については、信頼性因子の  $R_{wp}$  は 9.096 %、格子定数は  $a = 2.863 \text{ \AA}$ 、 $c = 14.288 \text{ \AA}$  であった。各サイトの元素の占有率に着目すると、初期品、サイクル試験品の何れにおいても 3a サイトの一部が Ni で占有されており、初期品の占有率 0.0163 に対して、サイクル試験品は 0.0260 と増加した。これは、Ni 比率の高い正極材の劣化要因であるカチオンミキシングが、サイクル試験により進んだことが示唆された。

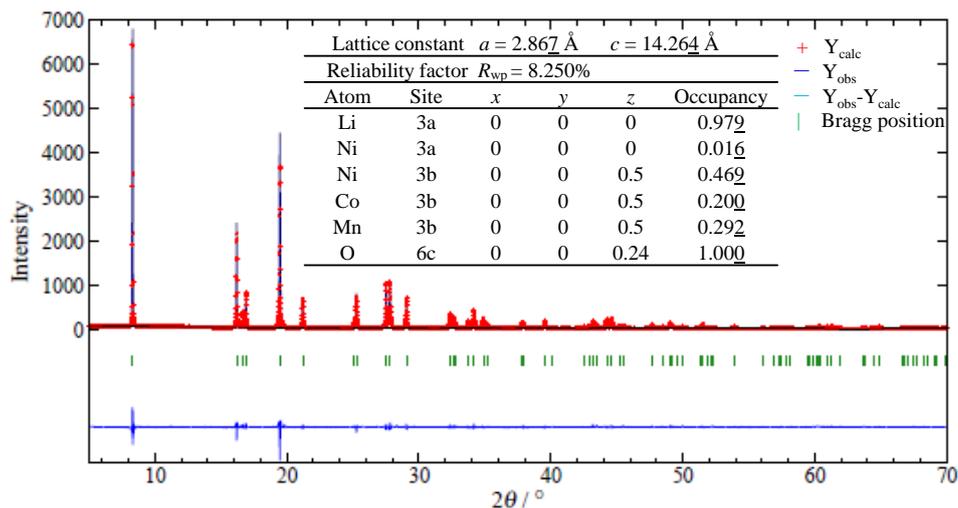


Fig. 1. Result of Rietveld refinement of “fresh” Li<sub>1.0</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode.

### 4. 参考文献

1. M. Noh, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A105 (2013).