

リチウムイオン二次電池 Co/Sn 薄膜負極の XAFS 解析

ソニー(株)先端マテリアル研究所 工藤 喜弘

モバイル機器など小型電子機器の高性能化および高機能化の進展に伴い、その電源となるリチウムイオン二次電池の高容量化が常に要求されている。この要求に対応すべく、炭素系に替わる Sn などの高容量負極の研究開発が進められている。Sn 単体では充放電に伴う活物質の劣化が大きいことから、Sn と異種元素を組み合わせた材料が検討されている。電池特性と構造の関連を評価する目的で、Sn 系負極活物質について XAFS 法による局所構造解析を行った。

負極は、真空蒸着により Cu 箔(拡散防止層あり)上に Sn 単体を積層した後に Co の単体を積層させて、真空中 220°C で 24 時間熱処理することにより作製した。これを対極 Li、電解液 1mol/kg LiPF₆ EC:DEC=1:1 を用いたコインセルに組み込んで、電圧範囲 0~1.2V(Li/Li⁺)にて、定電流定電圧充電および定電流放電を行った。

右図に同負極の Sn 周りの動径構造関数を示す。充電により、第一近接ピーク(2.3 Å)の強度が大幅に低下するとともに短距離側にシフトした。放電により、ピーク強度は回復するものの位置は戻らなかった。充放電により、Sn 周りの局所構造が変化したことが窺われる。

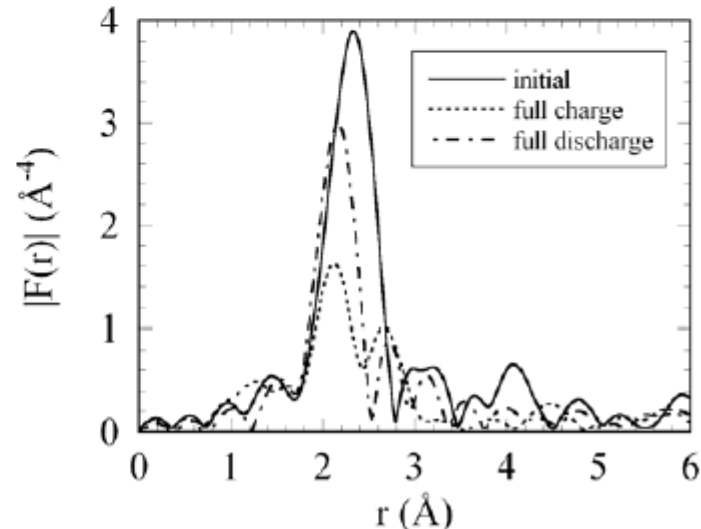


図 Co/Sn 薄膜負極の Sn 周りの動径構造関数。

リチウムイオン二次電池 Co/Sn薄膜負極のXAFS解析

工藤 喜弘、高田 智雄*、川瀬 賢一*、藤田 茂*
ソニー(株) 先端マテリアル研、DS事本エネルギー開発部門*

Outline

- 背景、目的
- 試料、XAFS実験
- Co/SnのSn周りとCo周りの局所構造
- まとめ

2009年9月3、4日 第6回SPring-8産業利用報告会

背景と目的

リチウムイオン二次電池高容量化のニーズ

負極の高容量化

反応Li数	エネルギー密度
黒鉛 C_6Li_1 1元素あたり0.17Li	372mAh/g
↓	↓
スズ Sn_5Li_{22} 1元素あたり4.4Li	994mAh/g

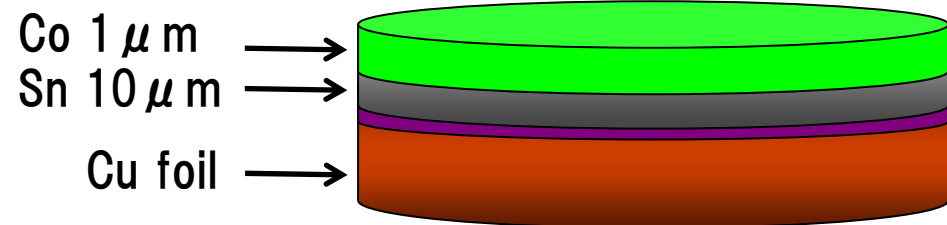
Sn系活物質への異種元素添加効果の解析

異種元素添加で特性向上を図る上で、XAFS解析で局所構造の挙動の把握

試料

電極構造

- 集電体へ直接成膜
- Sn成膜後、最表面に異種元素Coを成膜
- 真空中220°C、24時間熱処理

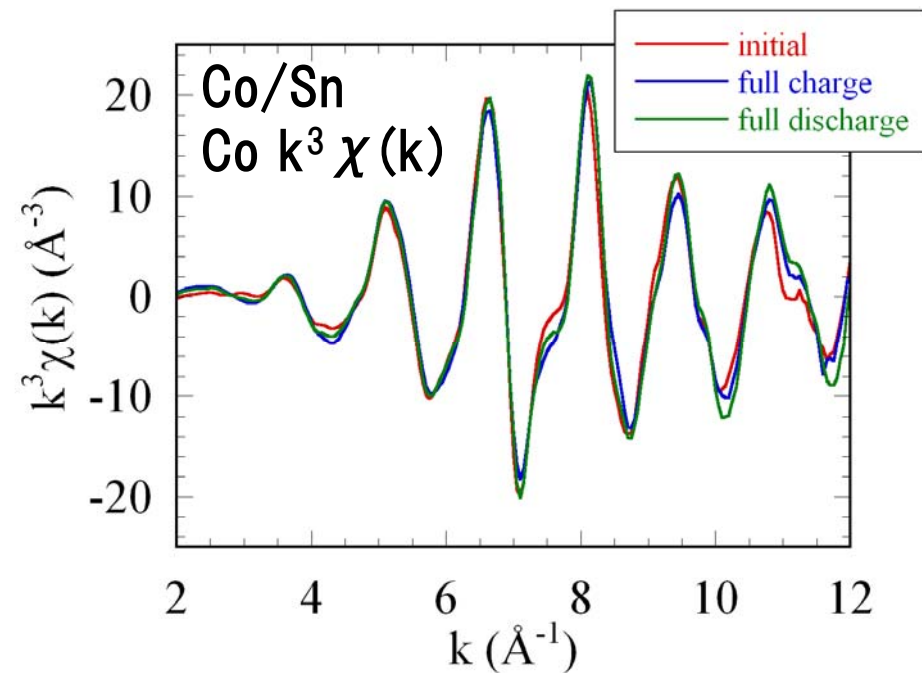
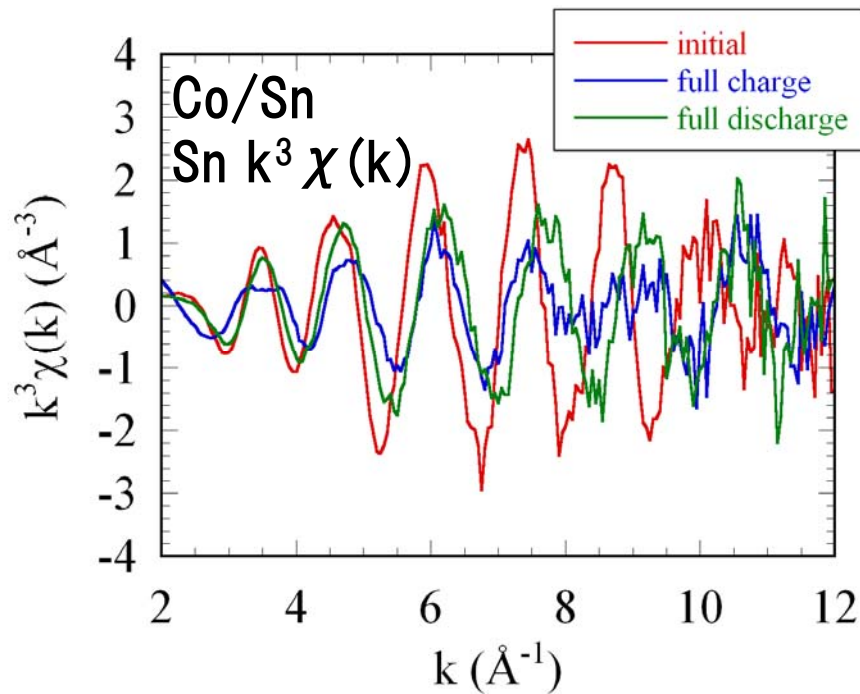


充放電

- コインセル仕様
対極Li, 電解液1mol/kg LiPF₆ EC:DEC=1:1(vol.)
- 充放電条件
電流レート 1mA/cm², 電圧範囲0-1.2V vs. Li/Li⁺,
定電流定電圧充電及び定電流放電モード, 第1サイクル, フル充放電

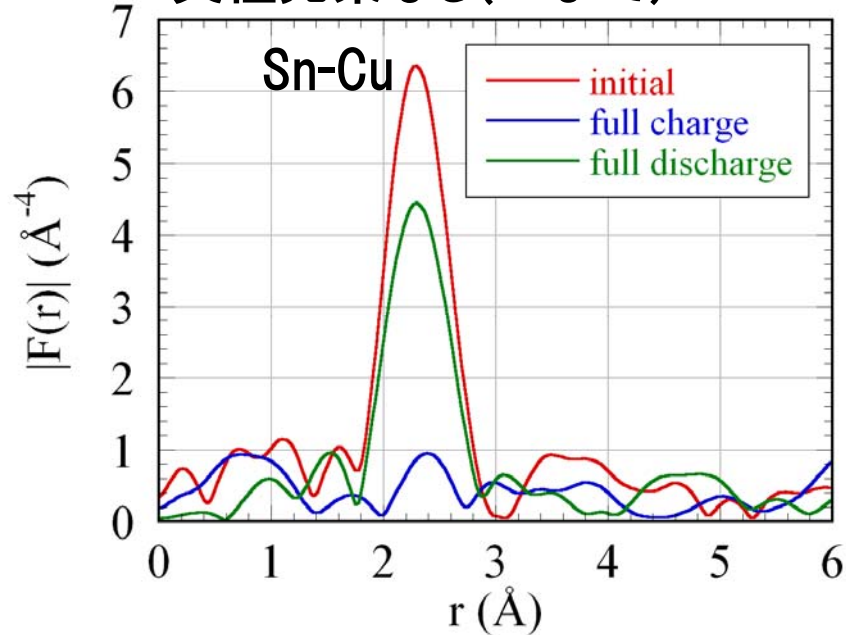
XAFS実験

- SPring-8サンビームBL16B2利用
- Sn K吸収端(29192 eV)とCo K吸収端(7710 eV)にてXAFSスペクトルを透過法で測定

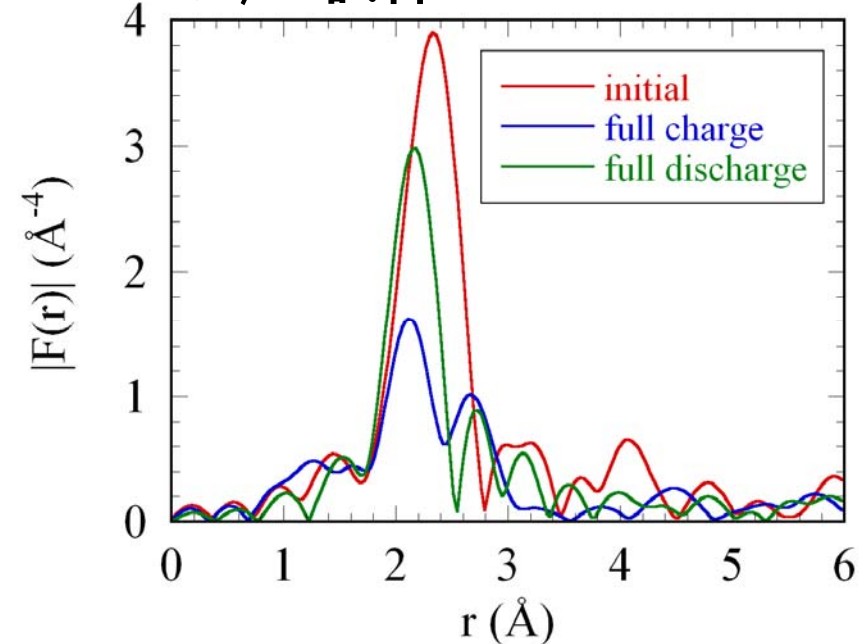


Sn周り局所構造比較

異種元素なし(Snまで)

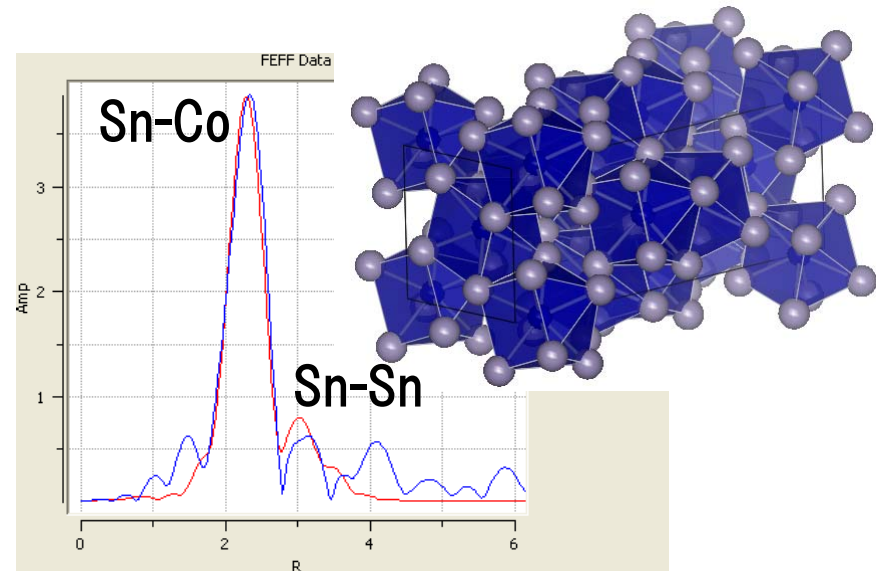
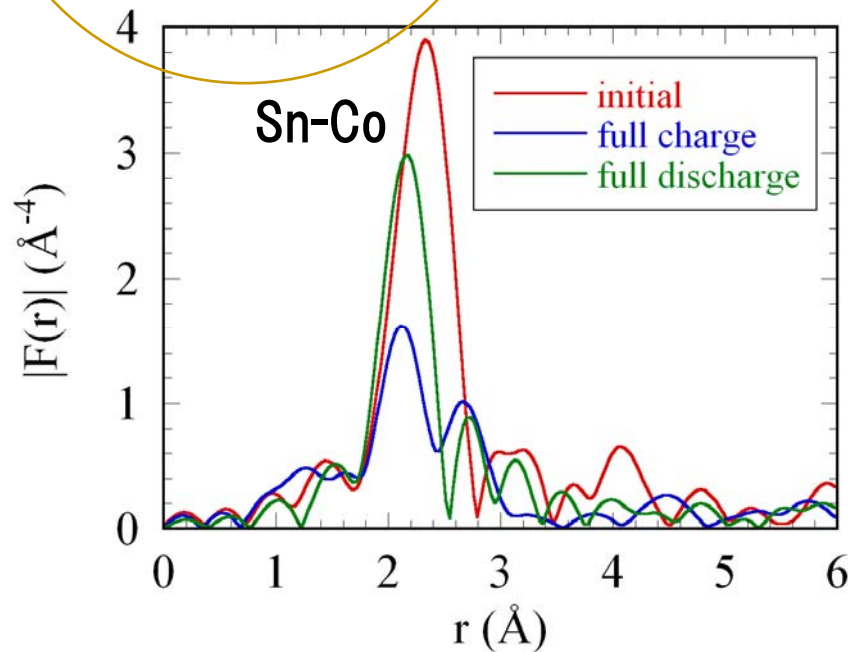


Co/Sn試料



異種元素無しでは集電体から拡散したCuとSnの結合が生成。
Co添加ではSnとCoの結合が生成。

Sn周り局所構造



- 初期状態
- 充電状態
- 放電状態

CoSn₃生成

1stピーク→低下&シフト

1stピーク→位置そのまま強度回復

初期状態: α -CoSn₃ 仮定FEFF7にてシミュレーション
A. Lang and W. Jeitschko, Z. Metallkd. 87 (1996) 59

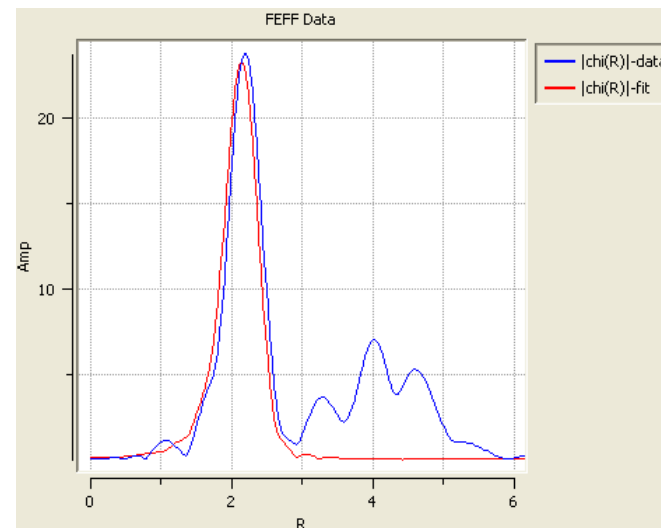
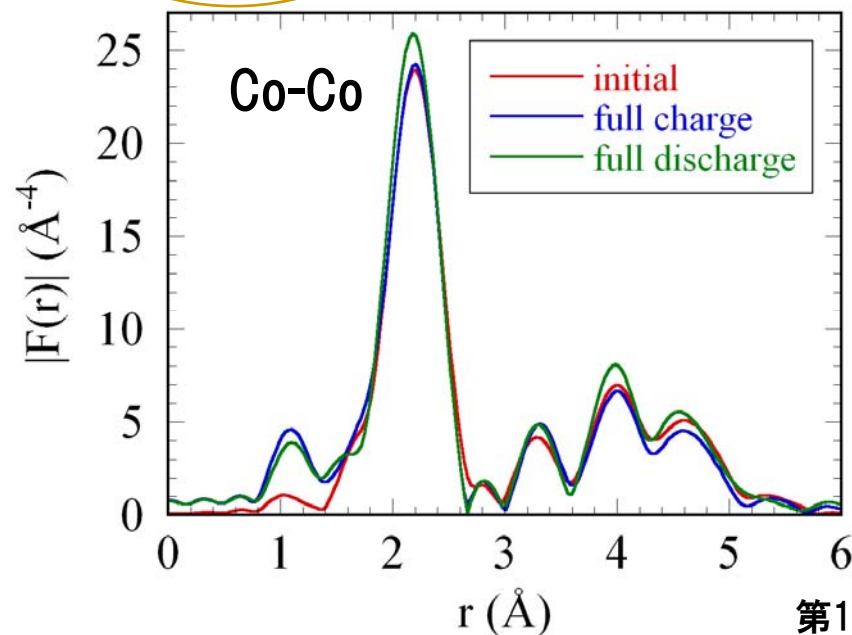
Sn-Co: N=8/3, R=2.72 \AA

Sn-Sn: N=1, R=2.88~2.96 \AA

Sn-Sn: N=26/3, R=3.12~3.54 \AA

第1サイクル充電でCoSn₃のSnとLiが反応し、放電で秩序性の低下したSn-Coに戻る

Co周り局所構造



初期状態: Co単体仮定FEFF7にてシミュレーション

第1近接Co-Co: $N=12$, $R=2.50 \text{\AA}$

Co単体箔の実験結果でも3 \AA 以遠の第2近接以降を含めて再現。

Coは単体として添加された状態を主として保ち、充放電で変化しない。

まとめ

XAFS解析によって、異種元素Coを添加したリチウムイオン二次電池Sn系負極材料の充放電に伴う局所構造の振舞いを次のように明らかにした:

- Sn周り

初期に存在する CoSn_3 は、第1サイクル充電で、Liと反応することで構造秩序性が低下し、Sn-Co結合のみが残留し、放電でその構造秩序性はやや回復した。

- Co周り

Coは、基本的に単体添加状態のまま主として存在し、充放電で変化しなかった。