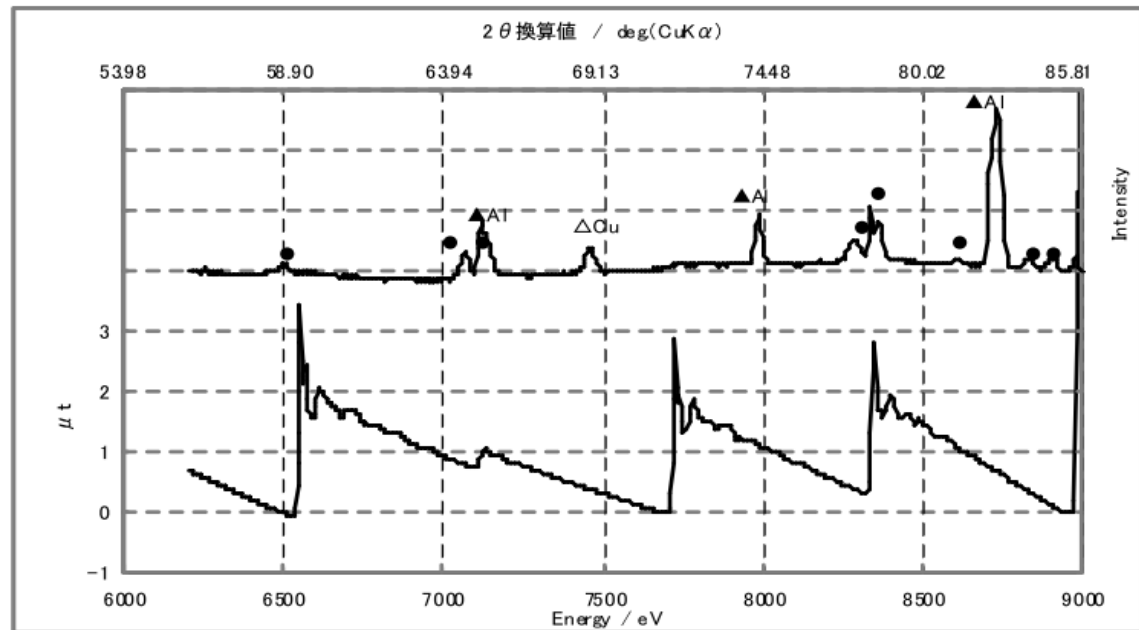


Liイオン二次電池正極材料InSituXAFS測定

日亜化学工業(株) 吉田 泰弘

携帯電子機器に使用されるリチウムイオン二次電池には年々『高容量化』『高安全性』の要望が高まっている。その一端を担う正極材料の一つとして LiMeO_2 ($\text{Me}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$) が挙げられる。これらの材料について詳細な原子構造を把握する事は、電池材料に求められる『高容量化』『高安全性』『高寿命』と言った様々な特性向上を検討する上で非常に重要であると考えられる。今回基礎的研究として $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ を使用し、充放電過程における XAFS 測定方法を検討した。

XAFS 測定のみでは結晶全体の構造を把握するのは不十分であると考えたため、今回エネルギーのスキャン範囲が広いことを利用する事により、XAFS と XRD の同時測定を行った。測定には、以前に報告したラミネートフィルムで包装した電池を用い、Quick スキャンを行うことで、Mn~Co 元素の InSitu XAFS+XRD 測定を行った。XRD 強度は小さいながら格子定数算出には十分な精度が得られた。



Liイオン二次電池正極材料 InSituXAFS測定

2009／09／03・04

日亜化学工業(株)
吉田 泰弘

はじめに

リチウムイオン二次電池には充放電特性・安全性等の様々な特性向上が求められている。現在有望な正極材料の一つとして $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ が検討されており、更に性能の改善が必要である。我々は性能改善の基礎として電池材料の構造解析を行った。

目的

Liイオン二次電池用正極材料に関してInSituXAFS測定により、充放電メカニズムの解明を行う。
今回は、二次電池のInSituXAFSに加え、XAFSと同時にXRD測定が出来る手法を確立した事を報告する。

測定ビームライン

- ・BL16B2(XAFS測定)
Ni・Co・Mn透過法測定

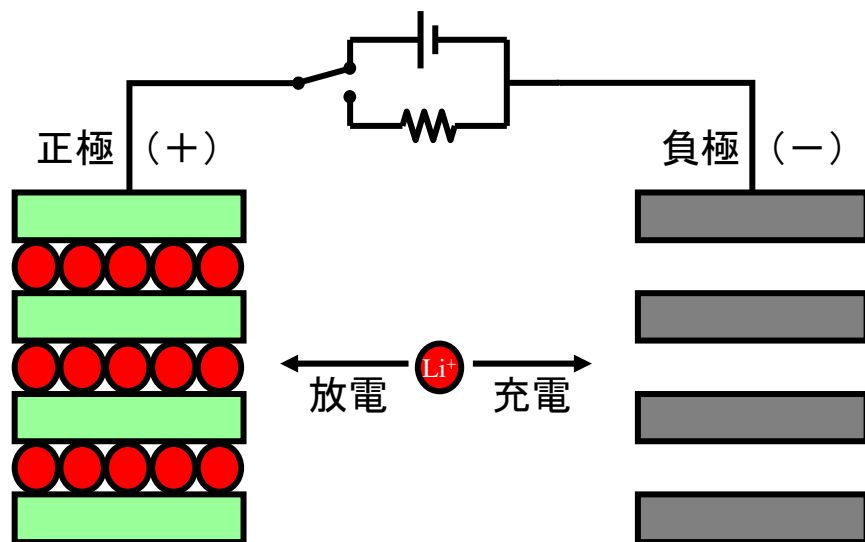
Liイオン二次電池用途

- 携帯電話
- ノートPC
- その他携帯機器
- 電動工具
- HEV・EV



写真は以下の各ホームページより抜粋(順不同)
DOCOMO/SONY/HITACHI/Mitsubishi Motors

Liイオン二次電池概要

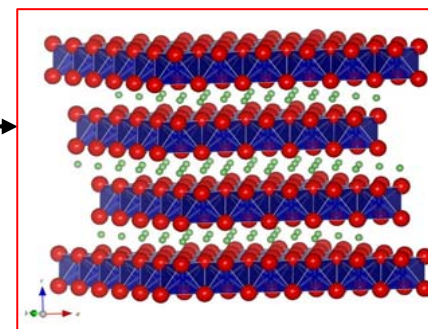


構造を保持したままLiイオンの授受を行い、充放電を行う。
他の二次電池(exp.Ni-Cd)と比較し、エネルギー密度が高く、メモリー効果が少ないのが特徴。

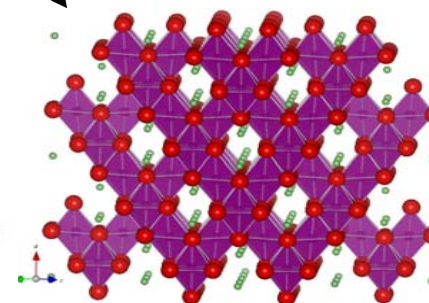
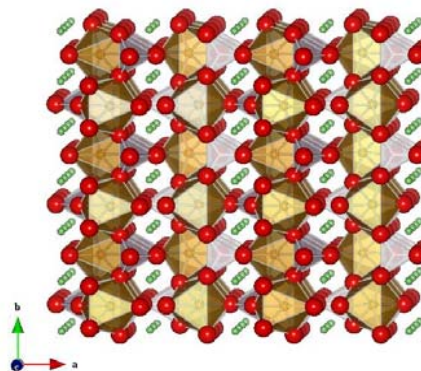
Liイオン二次電池正極材料

- LiCoO_2
- $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$
- LiMn_2O_4
- LiFePO_4
- etc

$\bar{R}3m$
 $Fd3\bar{m}$
 $Pmnb$

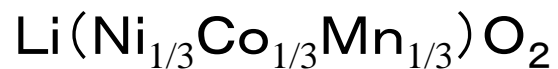


今回測定試料



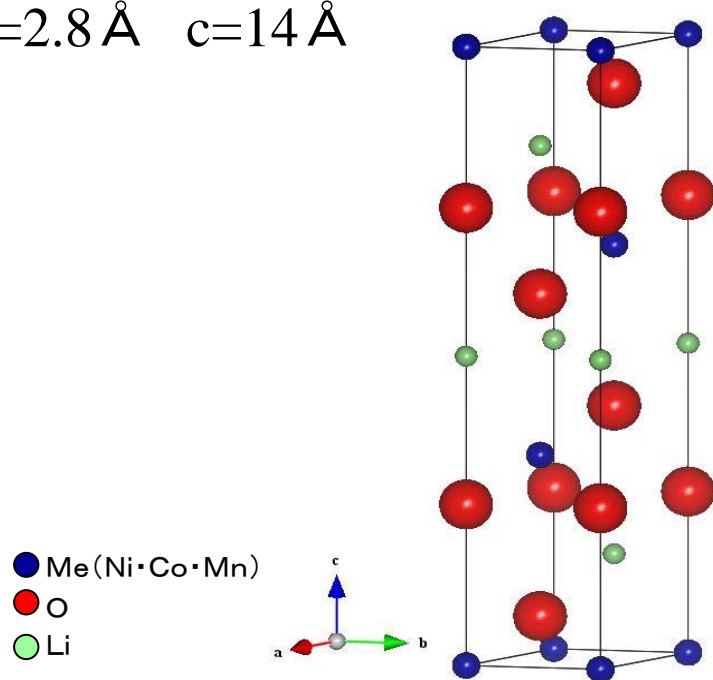
● O
● Li

測定試料概要

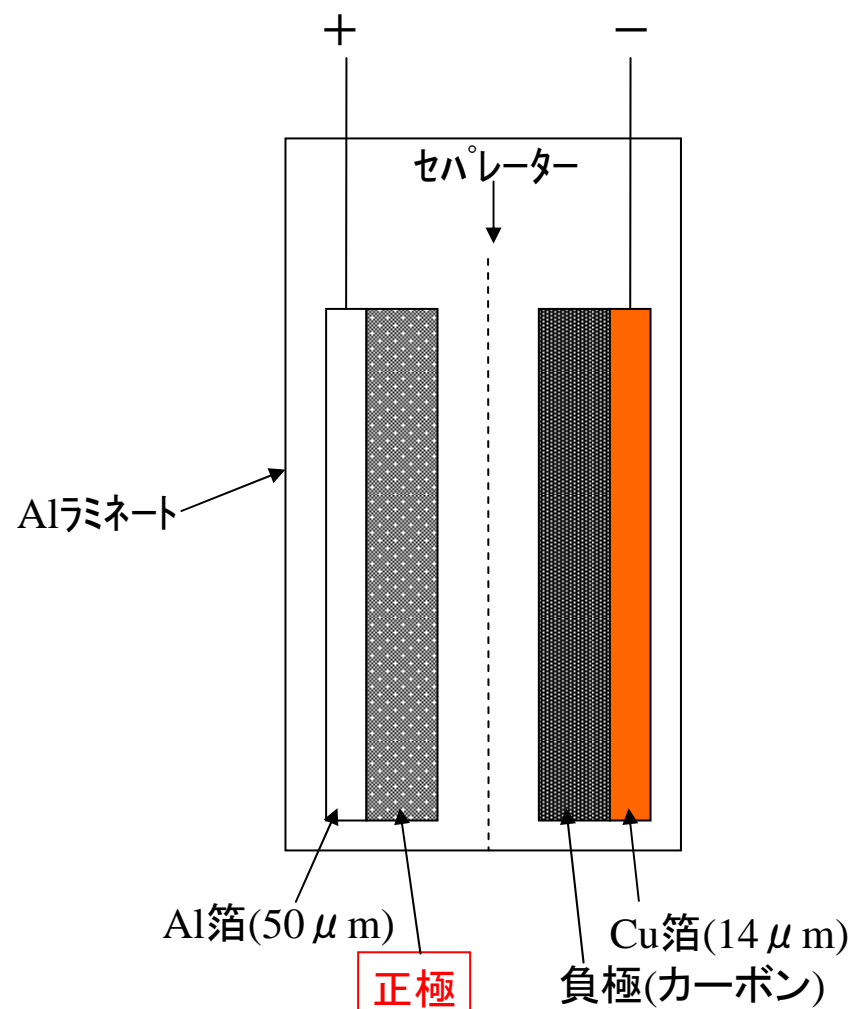


六方晶 $R\bar{3}m$

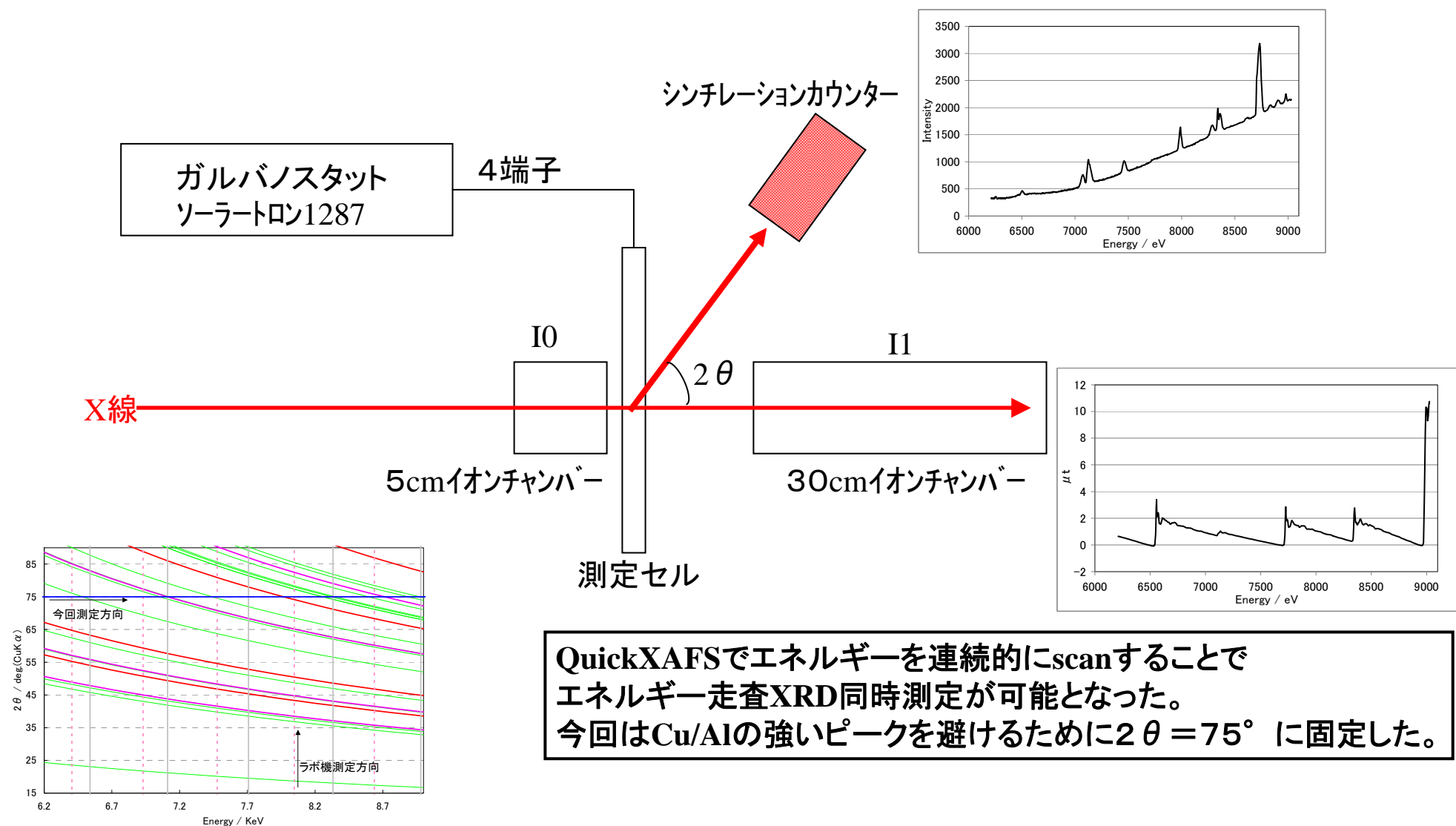
$a=2.8 \text{ \AA}$ $c=14 \text{ \AA}$



充放電セル概要

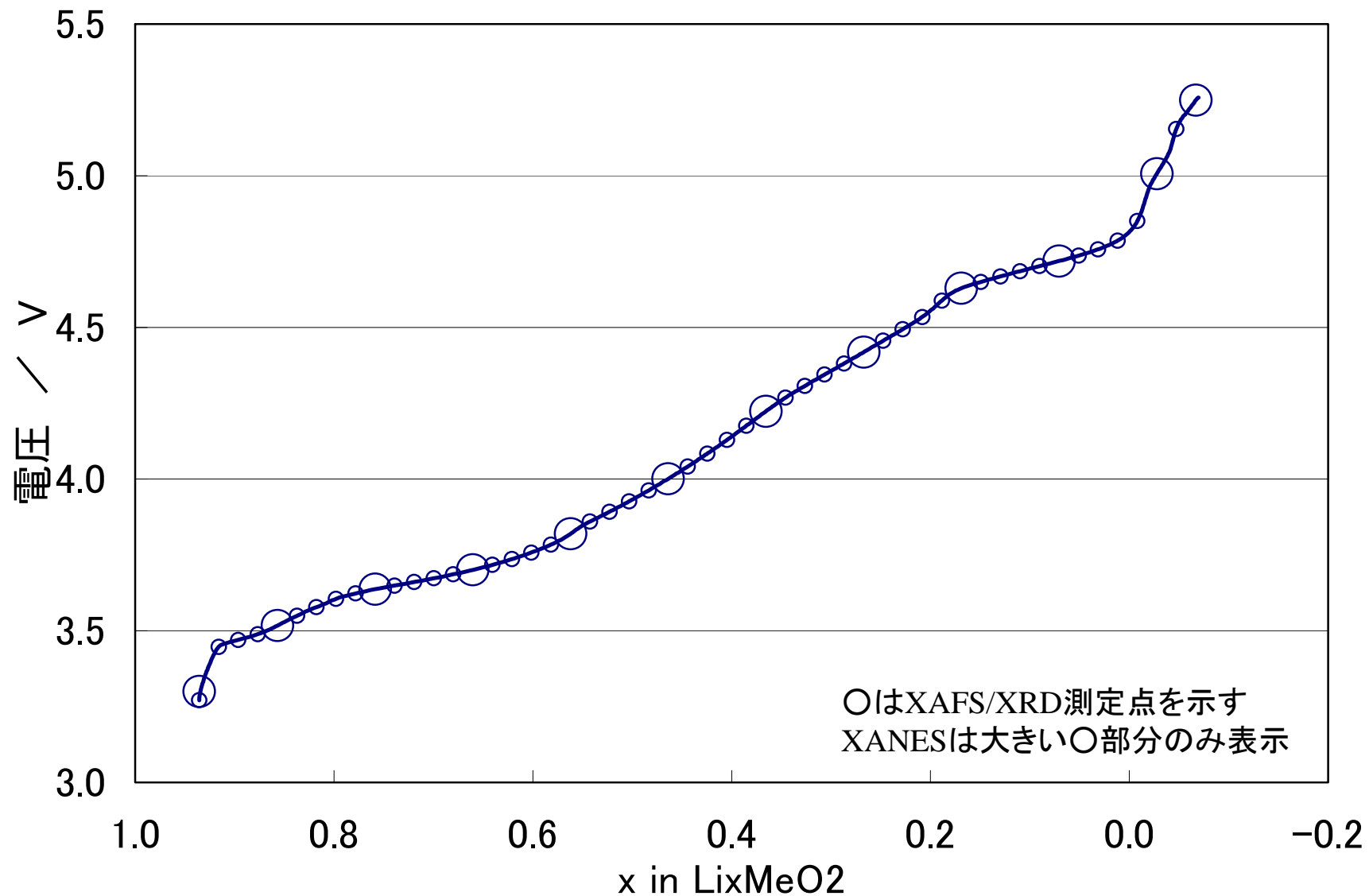


XAFS+XRD測定概要

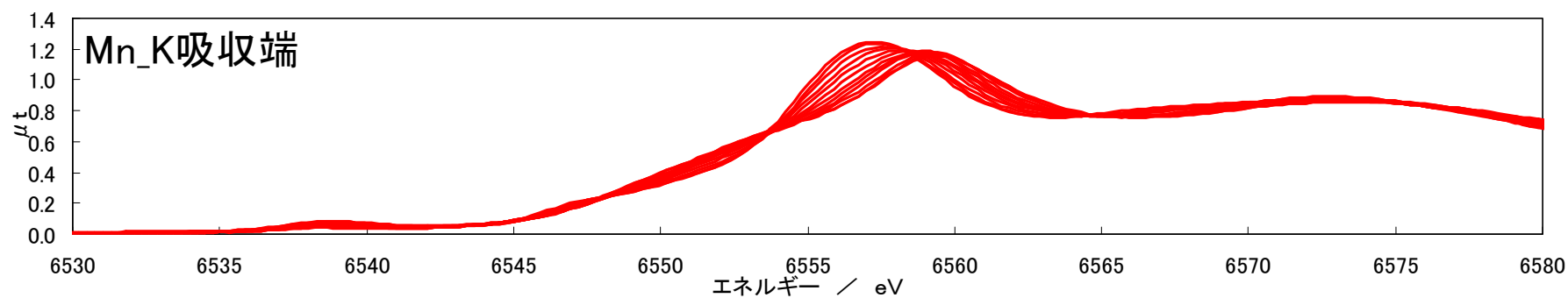
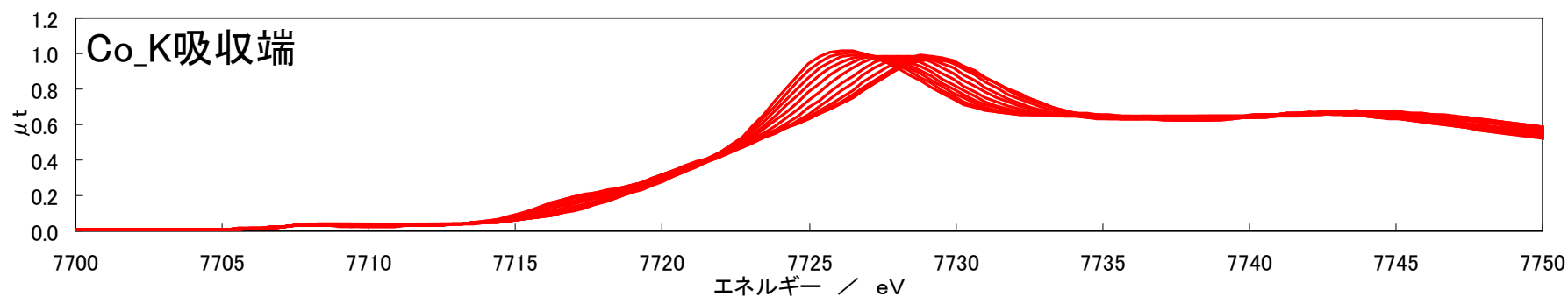
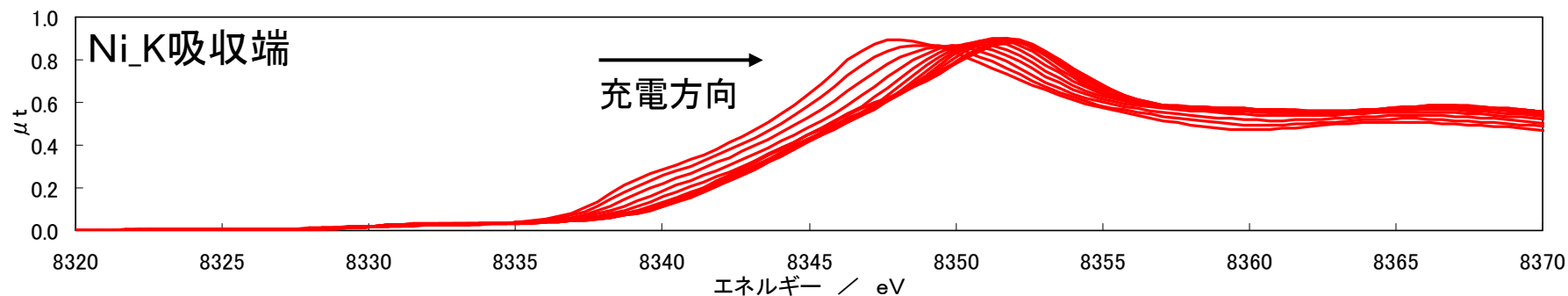


QuickXAFSでエネルギーを連続的にscanすることで
エネルギー走査XRD同時測定が可能となった。
今回はCu/Alの強いピークを避けるために $2\theta = 75^\circ$ に固定した。

Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 充電結果

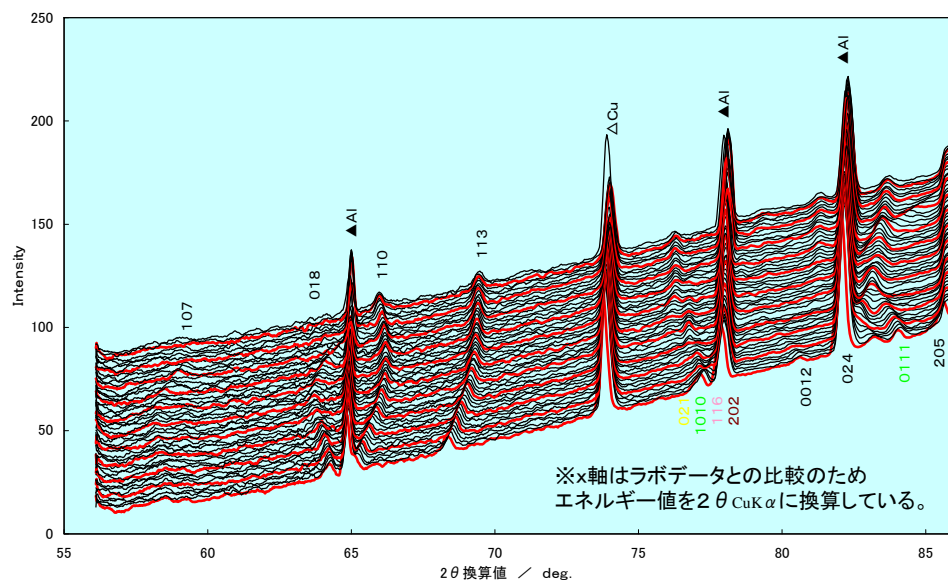


XANES測定結果

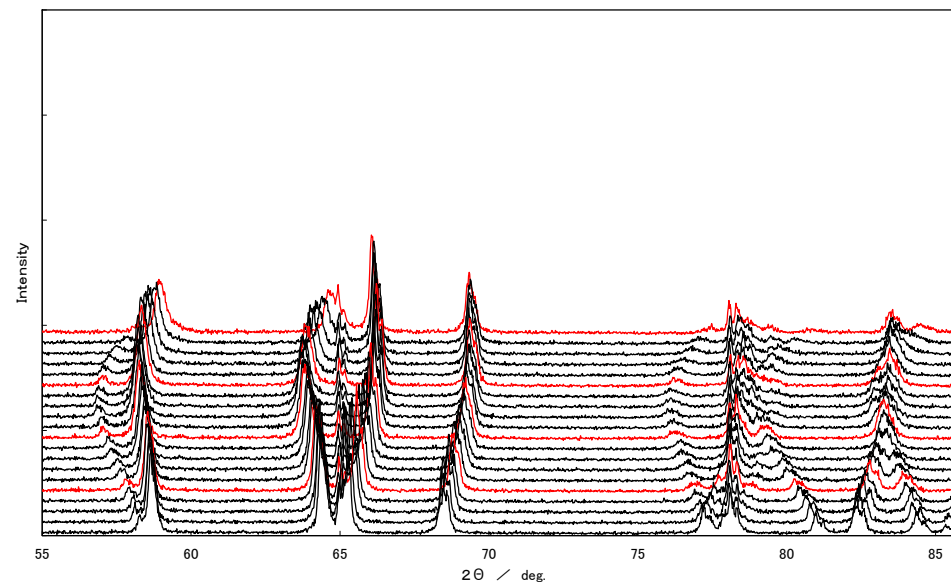


InSituXRD測定結果

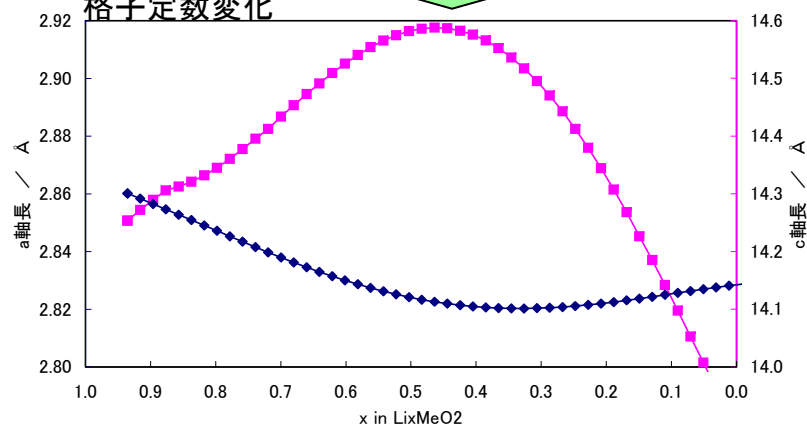
エネルギー走査XRD測定



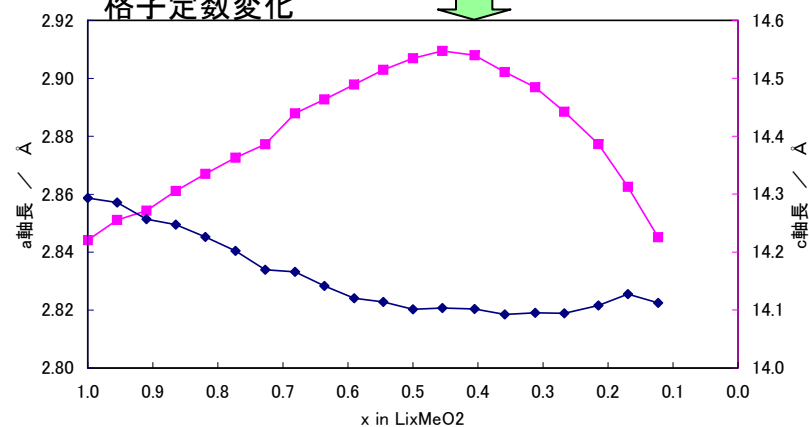
ラボ装置ExSituXRD測定結果



格子定数変化



格子定数変化



まとめ

- InSituXAFS + XRD測定について
 - ◆ 構造解析を行う上でXRDによる結晶構造解析は欠かすことは出来ない。
 - ◆ XAFSとXRDを別々に取ると時間がかかる上にLiの量がずれた位置で測定を行うことになる。
 - ◆ 同時測定を行うことで精度の低下を抑える事が可能。

- 測定結果
 - ◆ エネルギースキャンのXRD測定を行う事で格子定数が算出出来る程度の回折線が得られた。
 - ◆ 格子定数変化についてはラボ同等の結果が得られた。
 - ◆ XAFSについては前回報告の再現を確認。

- 今回の測定結果を基に詳細な構造解析を行う。