

高容量Li-ion電池用正極のIn-situ技術を適用した局所構造解析 BL16B2 日産自動車(株) 伊藤淳史

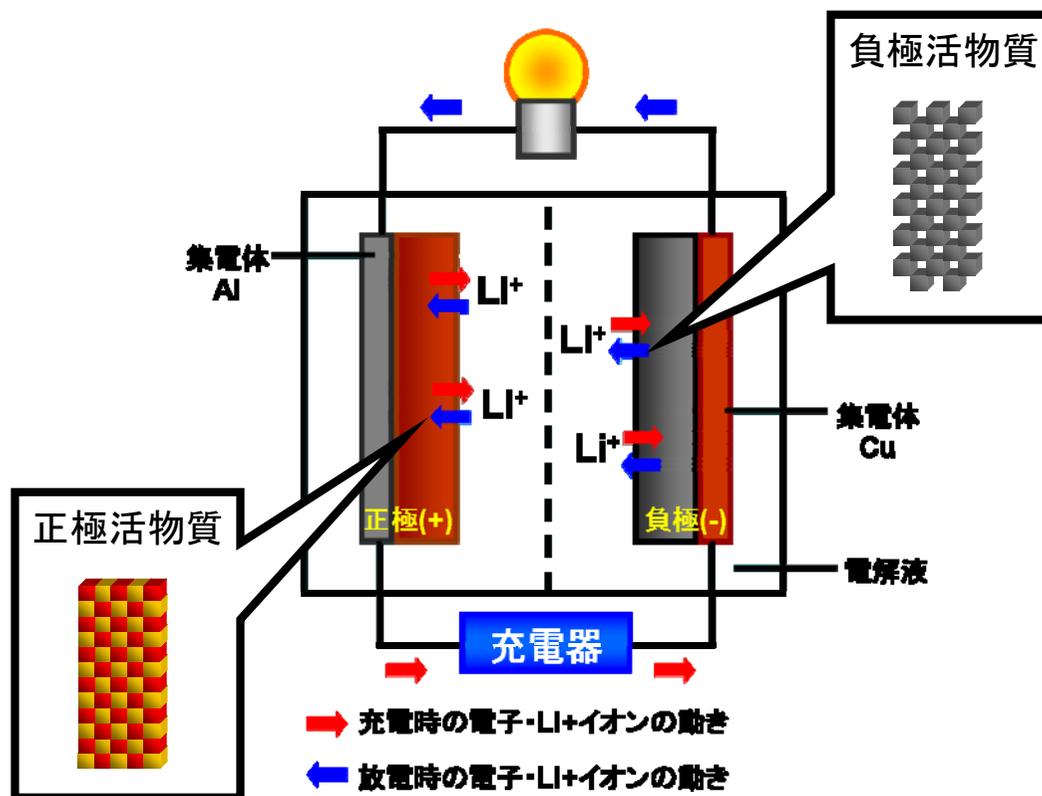
リチウムイオン二次電池は高容量且つ高耐久性を有することから、現在では小型携帯機器に欠かすことのできないコア技術の一つとして、自動車の電動化及びパワーデバイスの動力源として注目されている。しかし、現状のリチウムイオン電池の技術では後続距離は200km程度であり、現行のガソリン車等の内燃機関による後続距離には及ばないのが現状である。したがって、バッテリーの高容量化は今後電気自動車を普及させるには重要な課題の一つであるといえる。この課題を解決する一つの候補が正極材料の高容量化である。Li₂MnO₃-LiMO₂系固溶体正極材料はLiMO₂と比較して1.33倍のLiを構造内に有するため、理論容量は458 mAh/gと、LiMO₂の275mAh/gよりはるかに大きい。しかし、一方で電気化学活性が乏しく、Li₂MnO₃単体では実際の容量をほとんど示さない。現在この不活性という問題はLiMO₂と固溶化させることにより改善できることが報告されており、我々の研究Gr.では300mAh/g以上の容量が得られている。しかし、本材料系ではその複雑な結晶構造を持つため、反応機構に関する研究例は非常に少ない。そこで本研究では数ある固溶体の課題の中でも、固溶体の容量を決める容量発現機構に関して検討することとし、今回の実験では、1) Mnが反応に寄与するか。2) 遷移金属の価数変化から固溶体の全容量を説明できるのか、についてIn-situ測定を用い検討を試みた。得られた結果から、Mnの寄与はあるものの全ての遷移金属の価数変化から固溶体の全容量は説明できず、別の反応機構が存在することが明らかとなった。

高容量Li-ion電池用正極のIn-situ技術を 適用した局所構造解析

日産自動車(株)
伊藤淳史

背景

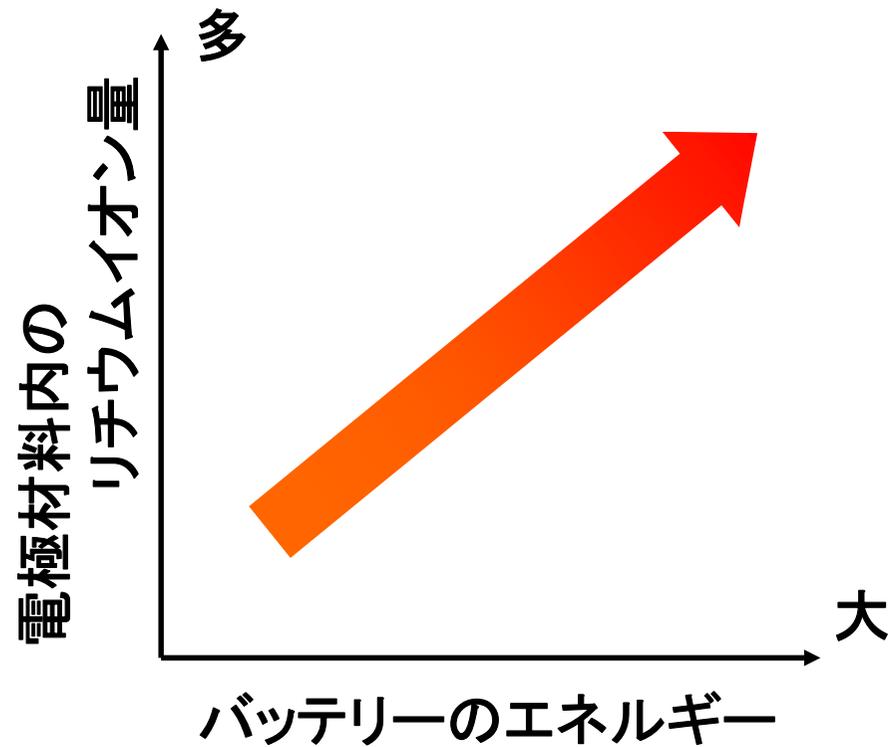
バッテリー構成と作動原理



正極活物質及び負極活物質に出し入れできるリチウムイオンの量によって電池の容量が決まる

背景

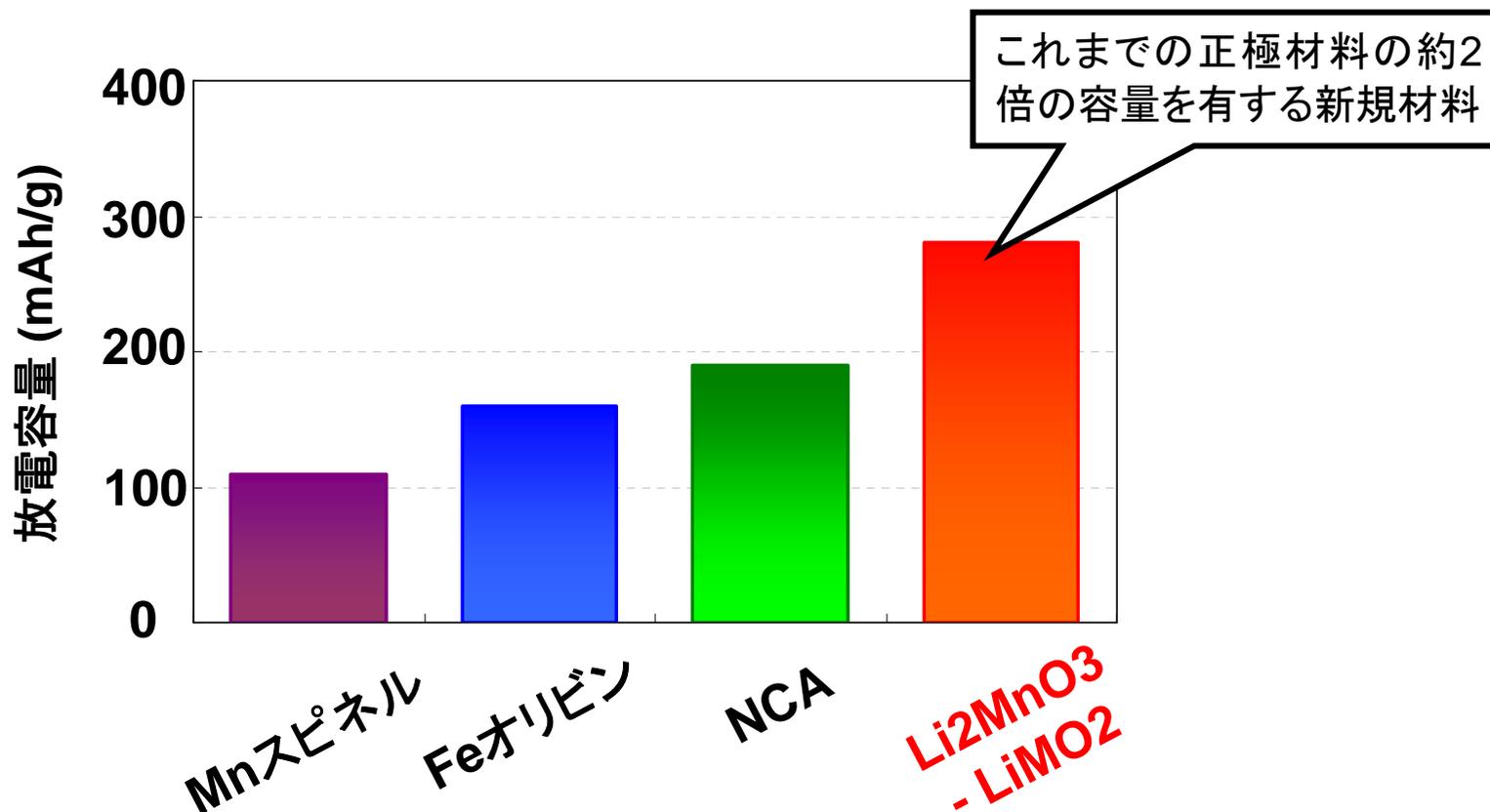
バッテリーのエネルギーとリチウムイオンの関係



出し入れできるリチウムイオン量が多いほど高容量

背景

正極材料の容量比較



Li₂MnO₃-LiMO₂が何故これほど高容量を示すのかわからない

課題と目的

本研究における $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ の課題

従来の反応機構から考えられる容量 $\Rightarrow 128 \text{ mAh/g}$
実験結果から得られた実際の容量 $\Rightarrow 266 \text{ mAh/g}$



大きな差異

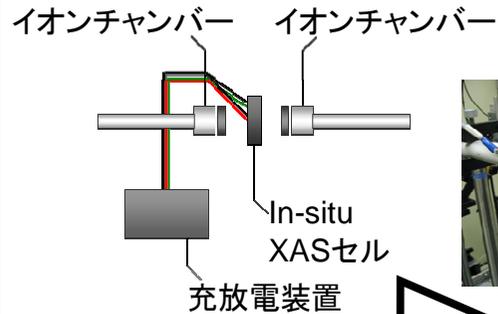
* $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ の場合

本研究の目的

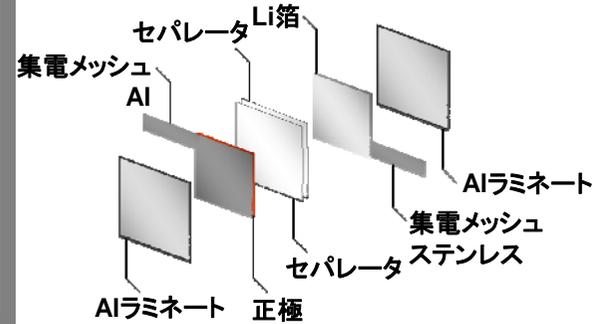
従来の反応機構ではMnは寄与しない。我々はこの実容量を説明するため、
全ての遷移金属元素が反応への寄与しているか否か検討を行った。

実験

測定装置：BL16B2

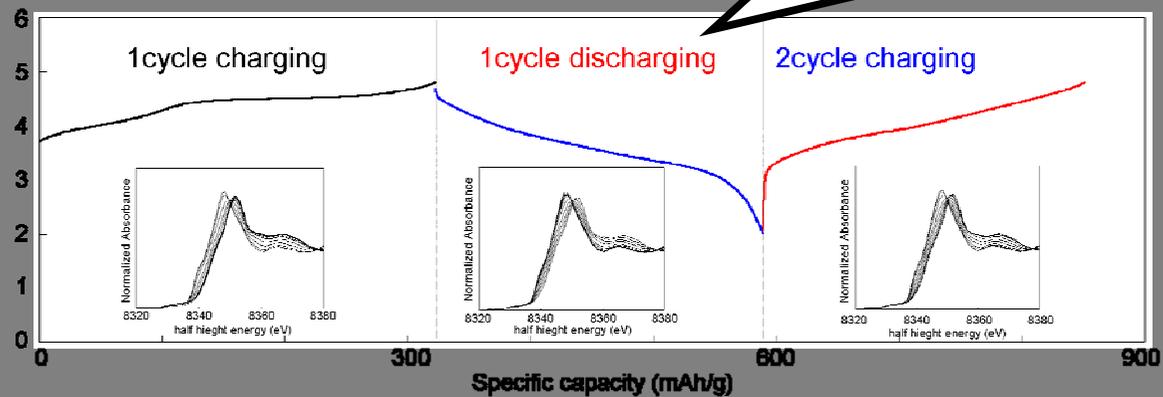


In-situ XASセルのセル構造



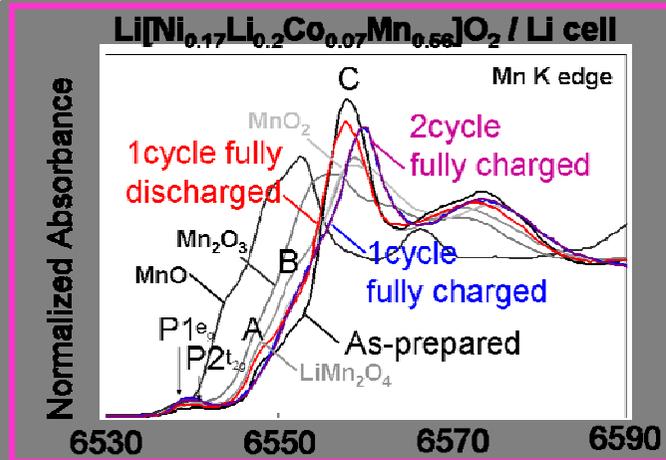
写真及び図のように装置へセッティング。セルをX線が透過する構造

In-situ用に作製したセルでも通常の試験セルと同等の性能が出ることを確認



実験結果

Mn, Ni, Co K吸収端スペクトル

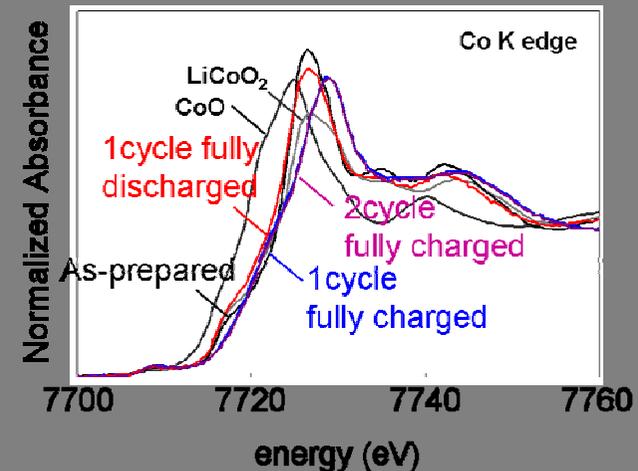
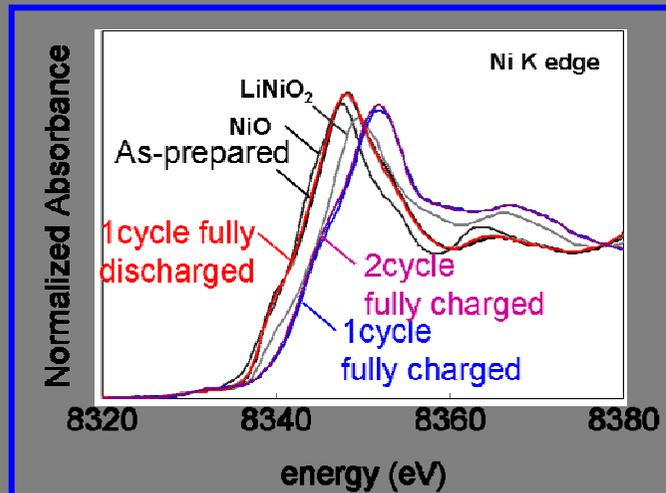


Mn K-edge...

メインピークのシフトから判断付かない...

Ni, Co K-edge...

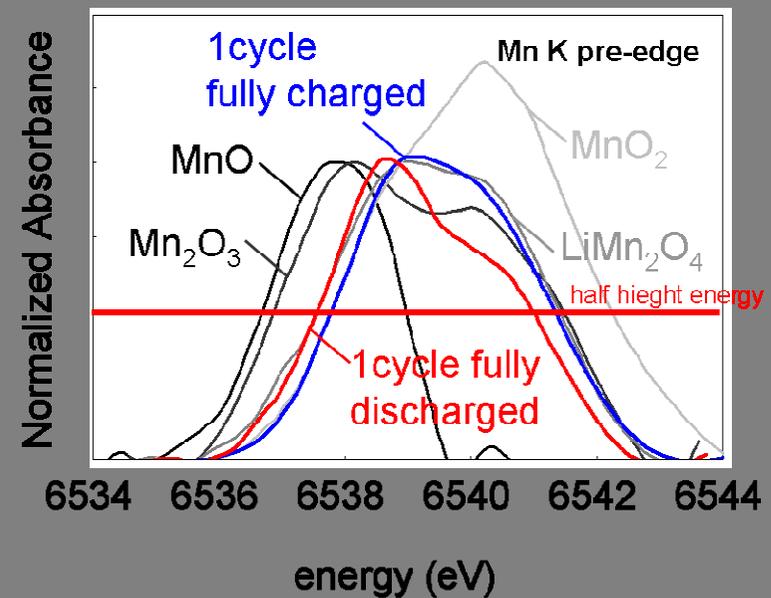
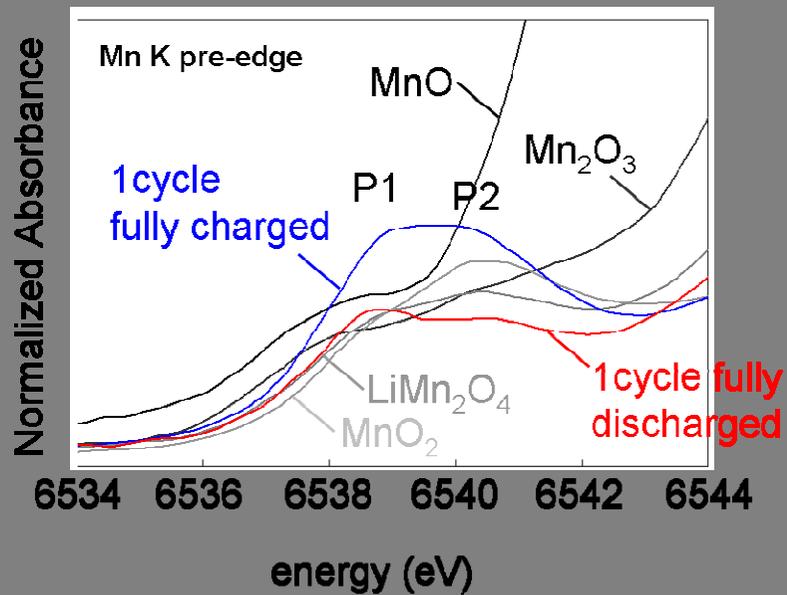
Coは $\text{Co}^{3+} \Rightarrow \text{Co}^{4+}$ の1電子反応
Niは $\text{Ni}^{2+} \Rightarrow \text{Ni}^{4+}$ の2電子反応であることを示唆



実験結果

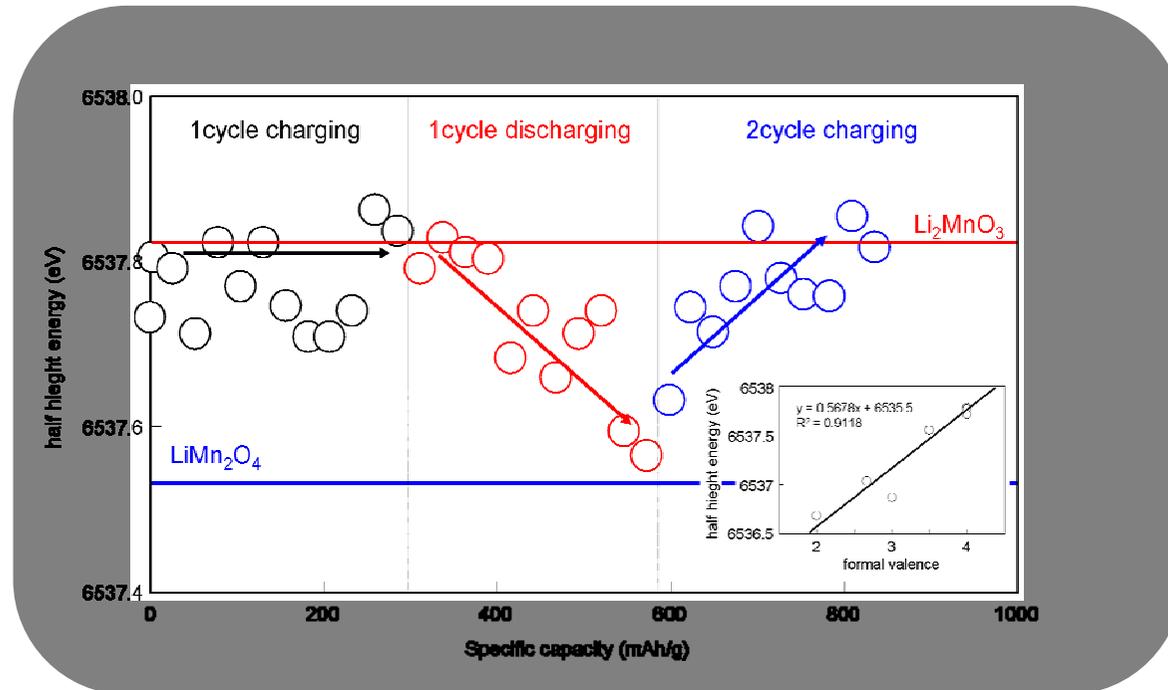
Mn K-pre edgeスペクトル

メインピークのシフトから判断付かないため、プレエッジからエネルギーシフトを観察



実験結果

Mn K-pre edgeの電子状態変化



Mnのエネルギーシフトを観察。Mnが充放電に寄与していることを確認。Mnの関与電子数は約0.4。Ni、Co、Mnのそれぞれの関与電子数から考えられる容量は以下の通りである。

$$\frac{(0.17 \times 2 + 0.07 + 0.56 \times 0.4)}{\text{Ni} \quad \text{Co} \quad \text{Mn}} \times \frac{315 \text{mAh/g}}{\text{1電子反応とした場合の理論容量}} = 199 \text{mAh/g}$$

総括

- In-situ XASセルを用い、Ni、Co、Mnの各電子状態を観察することに成功した。
- Ni及びCoはメインピークから電子状態の変化を観察した。
- Mnはメインピークからの判断が困難であるためプレエッジのピークから電子状態を判断した。
- XAS結果から判断された価数変化から見積もった容量は実容量よりも小さい値を示した。
- これらの結果から別の反応機構が存在することが示唆された。

謝辞

本研究は NEDO の『次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発（Li-EAD）プロジェクト』の支援を受けて行われています。関係者各位に深く感謝いたします。