

# リチウムイオン二次電池正極材料の構造解析

日亜化学工業(株) 吉田 泰弘

yasuhiro.yoshida@nichia.co.jp

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  $\text{LiMeO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$ ) 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  $\text{LiMeO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$ ) 中の Me 組成を種々変更し、局所構造を BL16B2 に於いて XAFS 測定、全体構造を BL16XU において XRD

測定を行い、結果について検討したので報告する。  
測定にあたり XAFS はメンディングテープ上への塗布による透過で測定を行った。XRD は直径1mm のガラスキャピラリー中に封入し透過法で測定を行った。線源に 2.5 KeV のエネルギーを用いることにより、ガラスの回折ピークは抑えられ、試料のみによる良質な回折プロファイルを得ることが出来た。

XAFS 測定の一例を図に示す。今回の測定で Mn 添加によって Ni の価数が影響を受けやすいことを確認した。

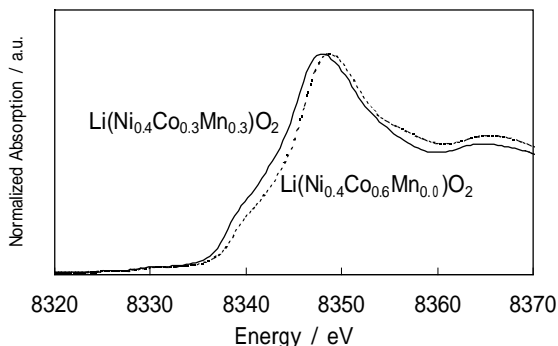


図  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  の XANES (Ni) スペクトル

## 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。そのための正極材料として  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  が検討されており、常に性能の開発が必要である。我々は性能評価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回折/XAFS測定により、詳細な構造解析を行う。解析により正確なモデルを構築し、結晶構造の不完全性を数値化出来ると考えている。(酸素欠損量・格子歪み等)

## 測定ビームライン

- ・BL16B2 (XAFS測定)  
Ni・Co・Mn透過法測定
- ・BL16XU (XRD測定)  
ガラスキャピラリーを使用した透過法

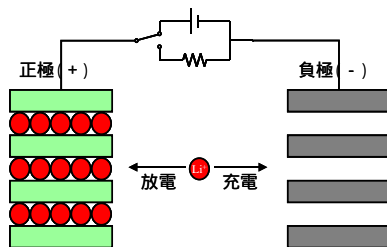
## Liイオン二次電池用途

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

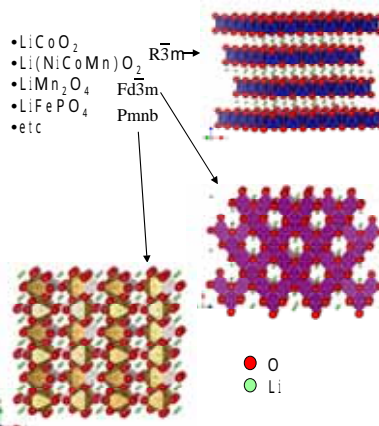
写真は以下の各ホームページより抜粋(順不同)  
DOCOMO/SONY/BOSCH/TOYOTA

## Liイオン二次電池概要

## Liイオン二次電池正極材料

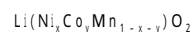


構造を保持したままLiイオンの授受を行い、充放電行う。  
他の二次(充電可能な)電池と比較し、エネルギー密度が高く、メモリー効果が少ないのが特徴。



## 測定試料概要

## 測定試料一覧

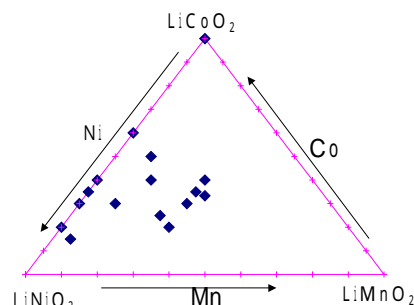
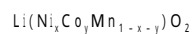
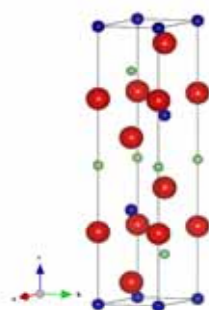


$x = 0 \sim 1 / y = 0 \sim 1$

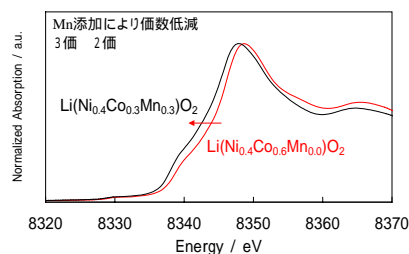
六方晶  $R\bar{3}m$

$a=2.8 \quad c=14$

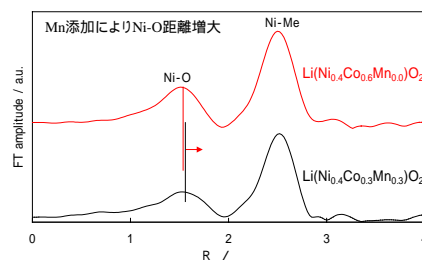
● Me (Ni・Co・Mn)  
● O  
● Li



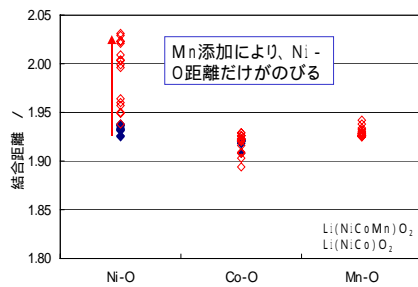
## XAFS測定結果 (XANES領域)



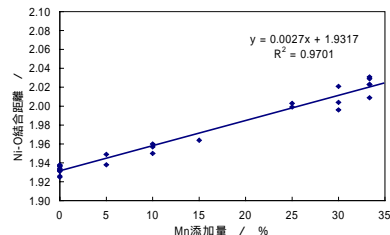
## XAFS測定結果 (動径分布関数)



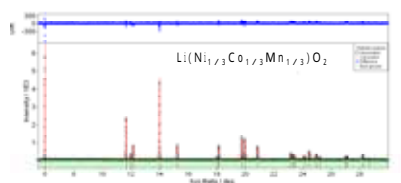
## Me - O結合距離比較



## Mn添加量とNi - O距離関係

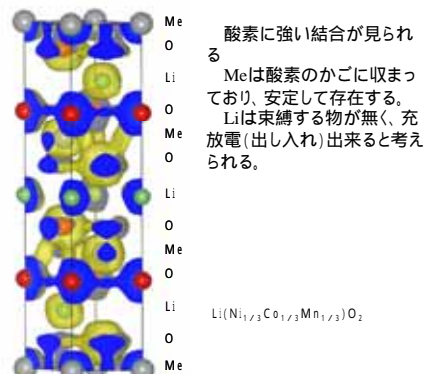


## XRD測定・リートベルト解析結果



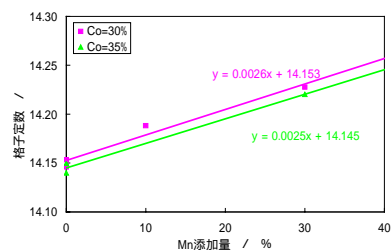
X線回折  $\chi^2 = 0.49594$   
 $a = 2.86042(5)$ ,  $c = 14.2305(2)$ ,  $S = 1.1734$   
 $R_{wp} = 13.33$ ,  $R_p = 10.09$ ,  $R_R = 17.10$ ,  $R_e = 11.36$   
 解析使用プログラム: VisualRietan + Rietan2000  
 参考文献: F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.

## MEM解析結果 (MEED)

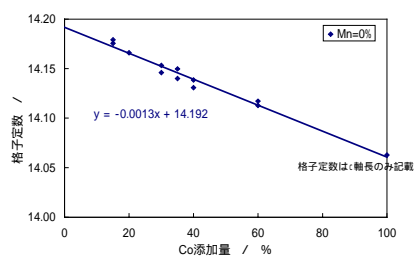


グラフィックソフト:VESTA  
 R. Matsuoka and F. Izumi, Communication on Crystallography, Comput., IUCr Newsletter, No. 7 (2000) 106-119.  
 解析使用プログラム: VisualRietan + Rietan2000  
 参考文献: F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.

## Mn添加量と格子定数の相関



## Co添加量と格子定数の相関



## まとめ

- Mn添加によりNi - O結合距離だけが伸びる
- Mn - O結合距離 / Co - O結合距離はほぼ一定
  - 価数変動と関係有りと考えている
- Mn添加時、格子定数増大
- Co添加時、格子定数低減
  - 詳細な原子位置の検討開始
- 歪みの場所・度合いに関しては現在検討中である。
  - 原子位置の算出によって歪みを割り出す。