

# リチウムイオン二次電池 Sn 系負極活物質の XAFS 解析

ソニー(株) 工藤 喜弘

Yoshihiro.Kudo@jp.sony.com

モバイル機器など小型電子機器の高性能化および多機能化の進展に伴い、それらの電源となるLiイオン二次電池の高容量化への要求は高まっている。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。

負極活物質は、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 Mn、Fe の単体をそれぞれ積層させて、真空中 200 °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 LiPF<sub>6</sub> 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<sup>+</sup>)にて、定電流定電圧充電および定電流放電を行った。

右図に最表面に Mn 層を成膜した活物質の Sn 周りの動径構造関数を示す。充電により、第1近接配位圏の秩序性が大幅に低下するとともに、第2近接配位圏が解消された。放電に転じると、第1近接配位圏の秩序性はほとんど変化せず、第2近接配位圏はやや短距離側にシフトしながらもある程度回復した。

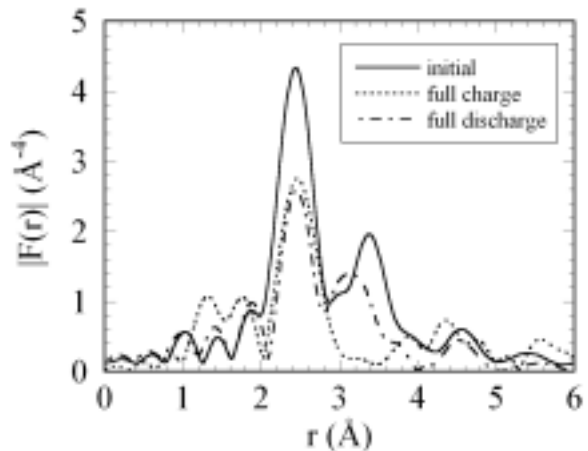


図. Sn/Mn 系負極活物質の Sn 周りの動径構造

## リチウムイオン二次電池 Sn系負極活物質の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、ケミカル&エナジー事本\*

### Outline

- 背景、目的
- 試料、XAFS実験
- Sn、Zn/Sn、Mn/Sn、Fe/SnのSn周り局所構造
- まとめ

# 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

黒鉛  $C_6Li_1$   
1元素あたり0.17Li

エネルギー密度

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

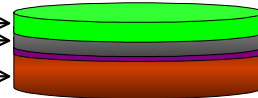
# 試料

## 電極構造

異種元素(Zn, Mn, Fe) 1  $\mu$ m

Sn 5 ~ 10  $\mu$ m

Cu foil



- Cu集電体へ直接成膜
- Sn成膜後、最表面に異種元素Zn, MnまたはFeを成膜
- 真空中200 ~ 220 °C、24時間熱処理

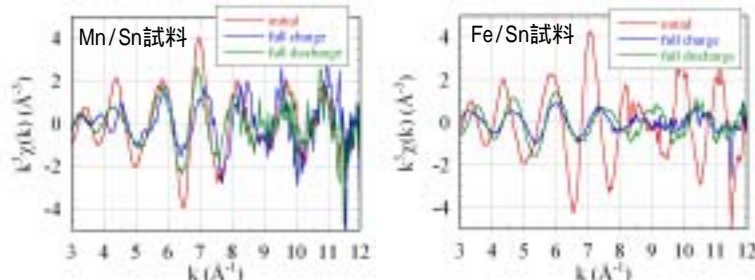
## 充放電

- コインセル仕様  
対極Li, 電解液1 mol/kg LiPF6 EC:DEC=1:1 (vol.)
- 充放電条件  
電流レート 1mA/cm<sup>2</sup>, 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, フル充電電

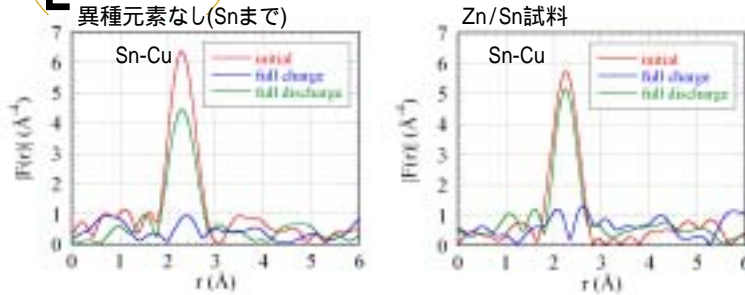
# XAFS実験

- Spring-8サンビームBL16B2利用
- Sn K吸収端(29.2 keV)にてXAFSスペクトルを透過法で測定

(k)において充放電によるSn周りの局所構造の変化の挙動が異なることが分かる



## Zn/Sn試料 Sn周り局所構造

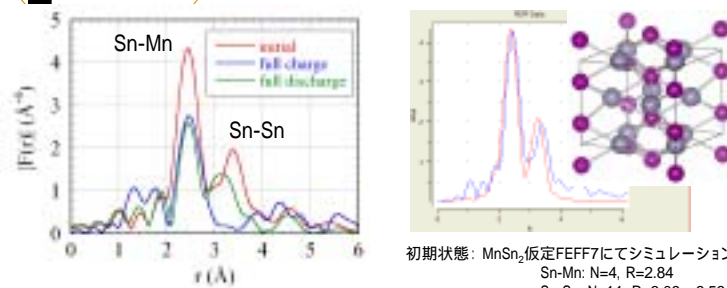


- 初期状態 Sn-Cu金属間化合物( $Cu_6Sn_5$ など)生成 (XRDから)
- 充電状態 Sn-Cuピーク Li-Sn反応により、消失
- 放電状態 Sn-Cuピーク 異種元素なしの場合よりも回復率高い

Zn形成によって、充放電に伴うSn周り局所構造の変化の可逆性高まった

Znの効果については2006年度産業利用報告会で報告

## Mn/Sn試料 Sn周り局所構造

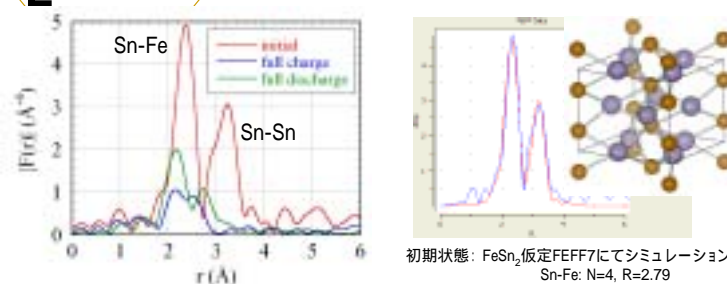


- 初期状態  $MnSn_2$ 生成
- 充電状態 Sn-Mnピーク 低下、Sn-Snピーク 消失
- 放電状態 Sn-Mnピーク そのまま、Sn-Snピーク 短距離シフトで回復

初期状態:  $MnSn_2$ 仮定FEFF7にてシミュレーション  
Sn-Mn: N=4, R=2.84  
Sn-Sn: N=11, R=3.06 ~ 3.53

第1サイクル充電で $MnSn_2$ のSnとLiが反応し、放電で秩序性の低下した $MnSn_2$ に戻る

## Fe/Sn試料 Sn周り局所構造



- 初期状態  $FeSn_2$ 生成
- 充電状態 Sn-Feピーク 1/5に低下、Sn-Snピーク 消失
- 放電状態 Sn-Feピーク 短距離で2/5に回復、Sn-Snピーク 短距離で微弱

初期状態:  $FeSn_2$ 仮定FEFF7にてシミュレーション  
Sn-Fe: N=4, R=2.79  
Sn-Sn: N=11, R=2.97 ~ 3.47

第1サイクル充電で $FeSn_2$ とLiが反応し、放電で可逆的に $FeSn_2$ に戻らない

## まとめ

XAFS解析から、Sn系負極活物質について異種元素を添加した場合の充放電に伴う局所構造の振舞いは、次のように異なることが明らかになった。

- Zn積層

Sn-Znとして存在せず、Liとの反応に直接関与せず、Sn周りの局所構造変化の可逆性を高めた

- Mn積層

MnSn<sub>2</sub>化合物が形成されるが、Sn周りの第1近接局所構造は充電・放電で維持された

- Fe積層

FeSn<sub>2</sub>化合物が形成されるが、Sn周りの局所構造は大幅に秩序性が低下し、可逆的に戻らなかった