

Liイオン二次電池正極材料In Situ XAFS測定

日亜化学工業(株) 吉田 泰弘

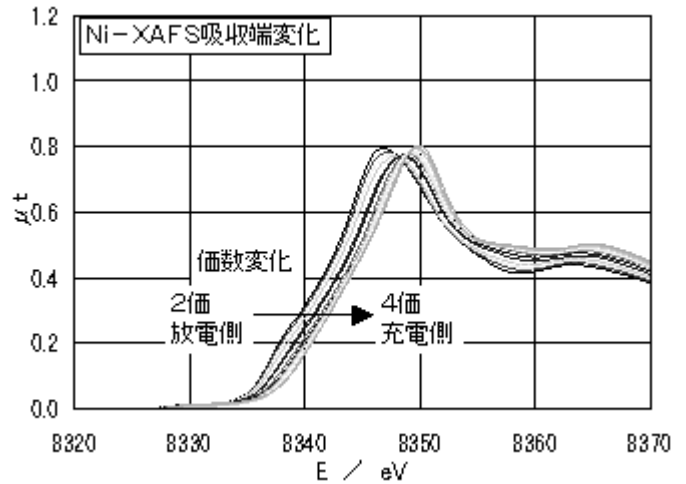
yasuhiro.yoshida@nichia.co.jp

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 LiMeO_2 (Me=Ni/Co/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。

従来、In SituのXAFS測定では都度極板を取り出して測定するか、専用の電池を作製する必要があったが、試験・検討の結果、ラミネートフィルムで包装した電池を用いることで、Mn~Co 元素のIn Situ XAFSが可能となった。

XAFS測定はBL16B2において行い、電池は正極合剤を $50 \mu\text{m Al}$ 箔に塗布、負極は黒鉛を使用し $14 \mu\text{m Cu}$ 箔に塗布した物を使用した。本電池は実際に充放電試験用セルとして使用することもでき、今後放射光を使用した様々な試験で活用できる物と考えている。

今回測定を行った結果、通常の充放電領域では主に Ni が電荷補償を行い、価数も2価から4価へのエネルギーシフトが確認できた。



NICHIA

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 In Situ XAFS 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 In Situ XAFS 測定手法を確立した事を報告する。

測定ビームライン

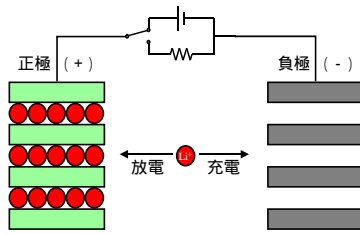
- ・ BL16B2 (XAFS 測定)
- ・ Ni・Co・Mn 透過法測定

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 (将来)

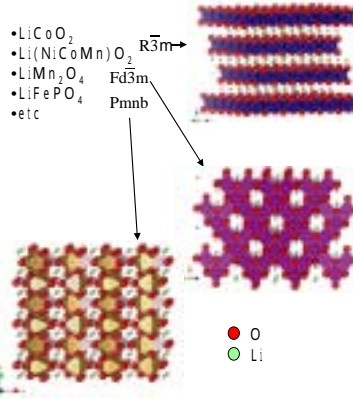
写真は以下の各ホームページより抜粋 (順不同)
DOCOMO/SONY/BOSCH/TOYOTA

Liイオン二次電池概要



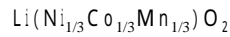
構造を保持したままLiイオンの授受を行い、充放電を行う。
他の二次電池(exp.Ni-Cd)と比較し、エネルギー密度が高く、メモリー効果が少ないのが特徴。

Liイオン二次電池正極材料



2

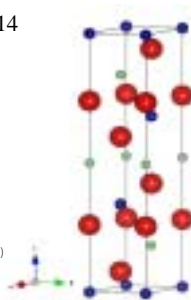
測定試料概要



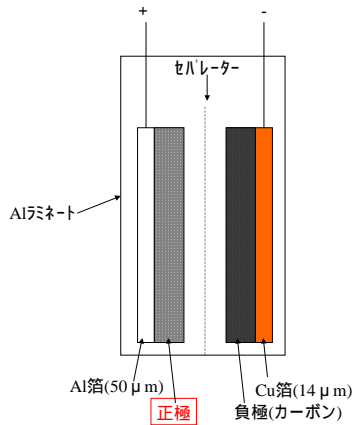
六方晶 $R\bar{3}m$

$a=2.8$ $c=14$

● Me (Ni・Co・Mn)
● O
● Li

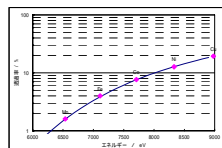
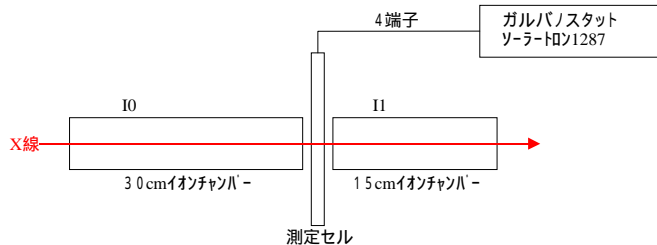


充放電セル概要



3

XAFS測定概要

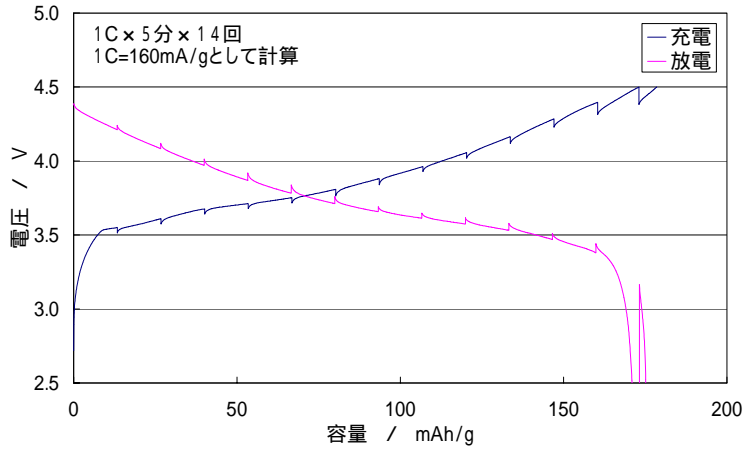


Mnで2%程度の透過率
Fe以降の元素であれば短時間で測定可能
Mnも時間をかければ測定可能

測定セルのX線透過率シミュレーション

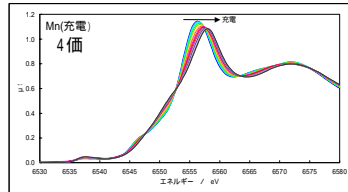
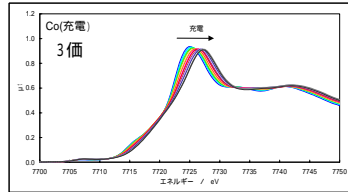
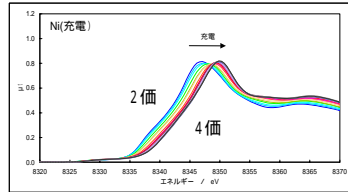
4

充放電結果



5

XANES測定結果



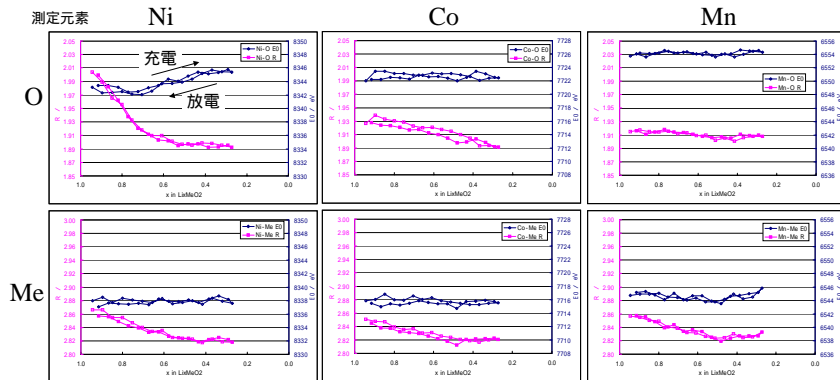
Niの価数変化: 2+ 4+ 180mAh/g
充電容量と同じ

Co・Mnの価数変化は無し

Co・Mnのシフトは構造変化

6

XAFS測定結果



充放電時Ni-O以外のEO変化無し

Me-Me間の結合距離変化は同じ

充電
放電

Niのみが価数変化

充電時ab平面内の収縮 酸素の位置変化?

7

まとめ

- InSituXAFS測定セルについて
 - ◆ ラミネートセルで充放電することを確認
 - ◆ XAFS測定可能であることを確認
 - ◆ 充電と放電で同じ履歴をたどることを確認 (XAFS結果)
 - ◆ 今回の試験でラミネートセルを使用したInSituXAFSで十分な精度を出すことが出来ることを確認した。

- 測定を行ったサンプルについて
 - ◆ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ に於いてNiの価数が2価から4価まで変化することを確認
 - 180mAh/gの充放電領域
 - ◆ Co・MnのXANES変化は構造によるものと推測
 - XAFS解析のEOがNi-O結合のみで変化有り

- 他の材料についても測定を行い、充放電メカニズムの検討を行いたい。