

XAFS解析によるLiイオン電池のサイクル劣化機構解明

1) Liイオン電池について

2) 負極材料の解析事例

- ・ Sn-Co系Li合金負極の充放電サイクル時の構造変化

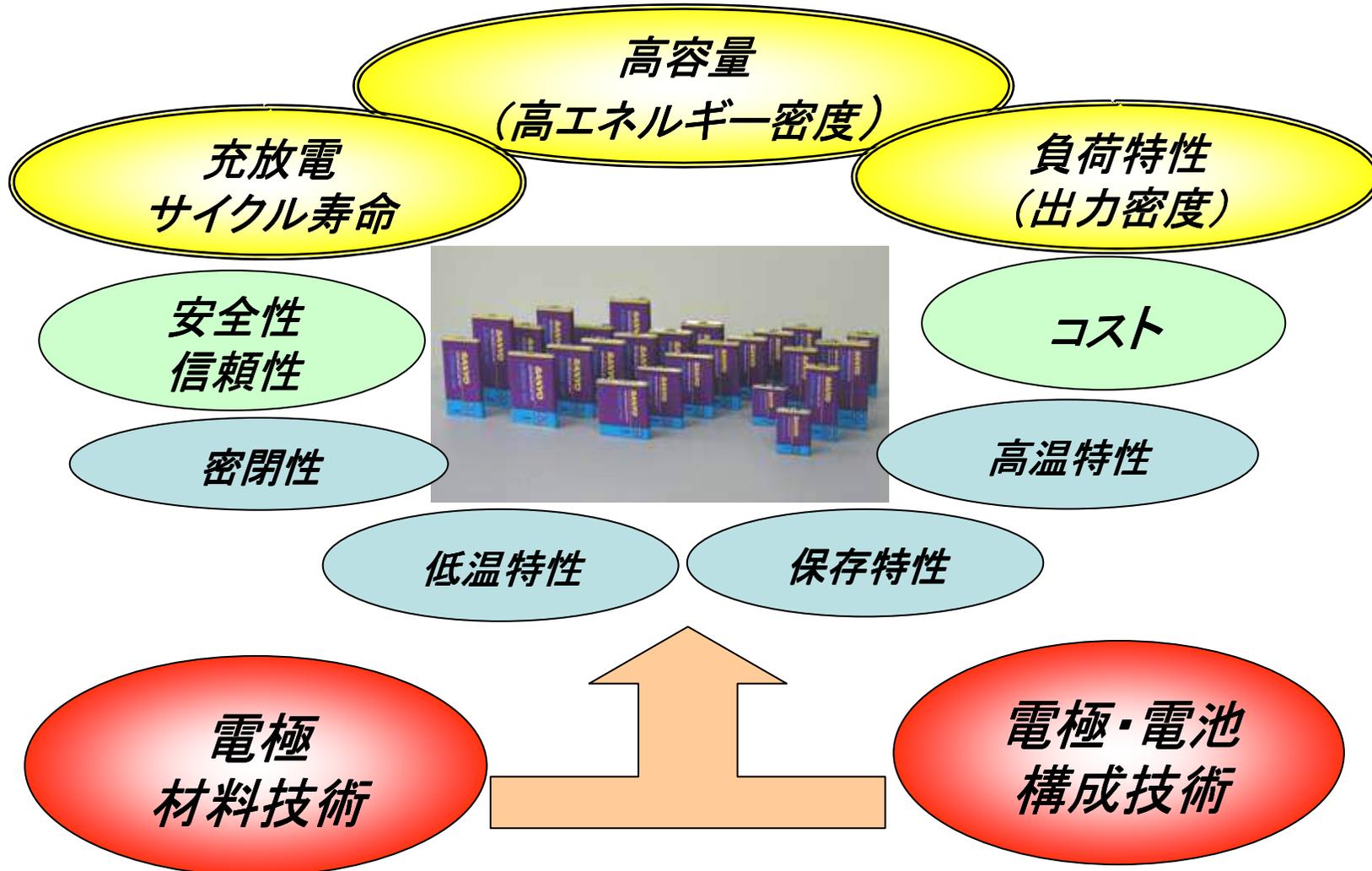
3) 正極材料の解析事例

- ・ NiMn層状酸化物の組成変更に伴う熱安定性変化と状態解析
- ・ Li_2MnO_3 正極材料の劣化解析

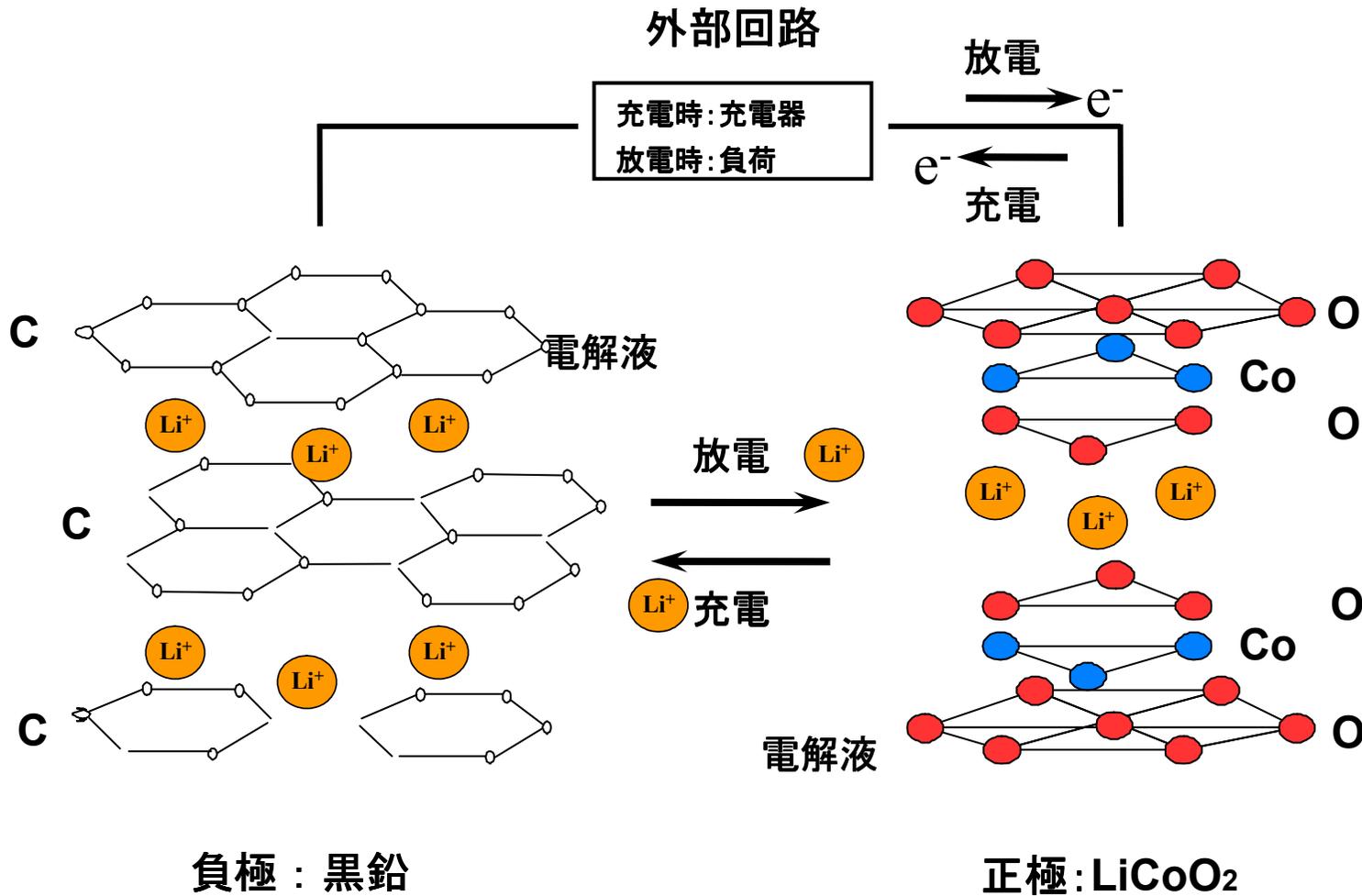
三洋電機株式会社
エナジーデバイスカンパニー
エナジー研究所
松田 茂樹

二次電池に要求される特性

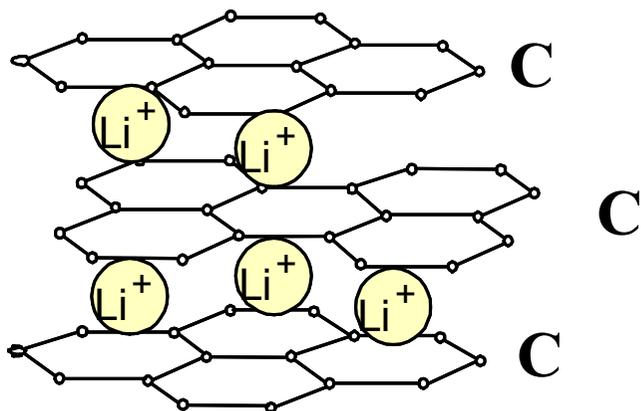
下記の要求特性を同時に満たすことが必要



リチウムイオン電池の反応の模式図 (正極:コバルト酸リチウム LiCoO_2 /負極:黒鉛C)



リチウムイオン電池の反応の特長



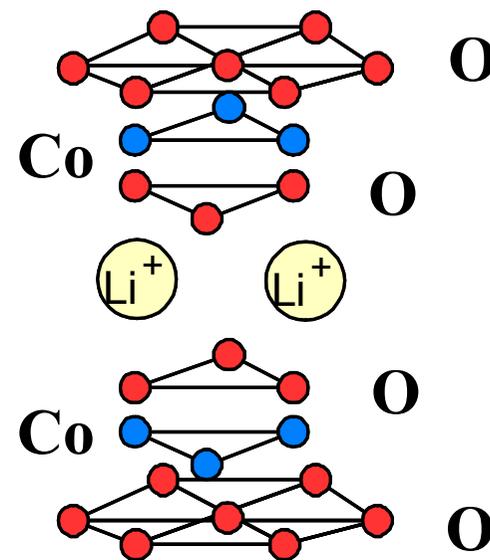
負極 : $x\text{C}_6\text{Li}$

- ・層間化合物である
→Liの吸蔵による体積変化が特異的に小さい
- ・電極電位がLi金属とほぼ同じ ($0-0.1\text{V vs Li/Li}^+$)
→電池電圧を高くできる

放電 Li^+ 充電

- ・層間化合物である
→Liの吸蔵による体積変化が特異的に小さい
- ・電極電位が高い (3.8V vs Li/Li^+)
→電池電圧を高くできる
- ・比容量が大きい ($\sim 150\text{mAh/g}$)
→電池容量が大きくできる

正極 : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$



Sn-Co系Li合金負極の 充放電サイクル時の構造変化

Sn系負極のサイクル特性改善

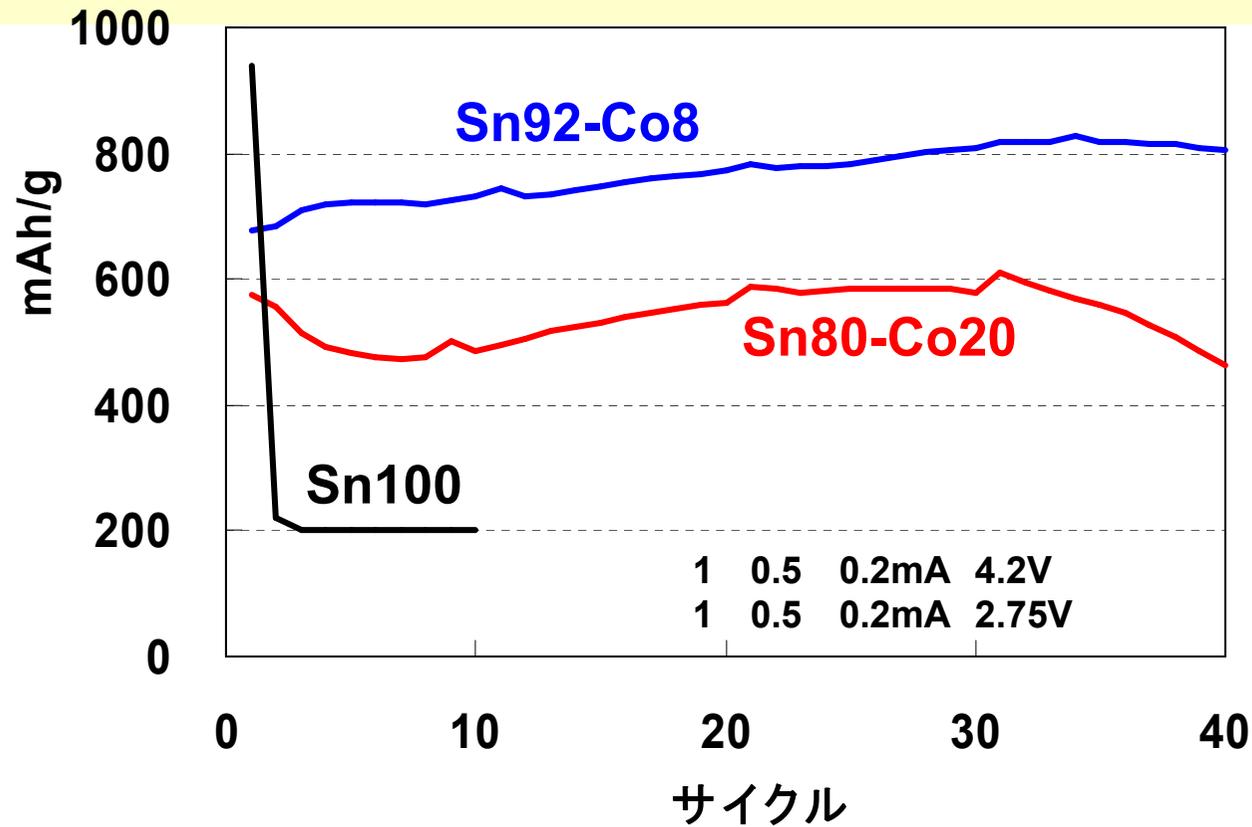
Sn単独

- ・微粉化
- ・劣悪なサイクル特性

改良



Sn合金化



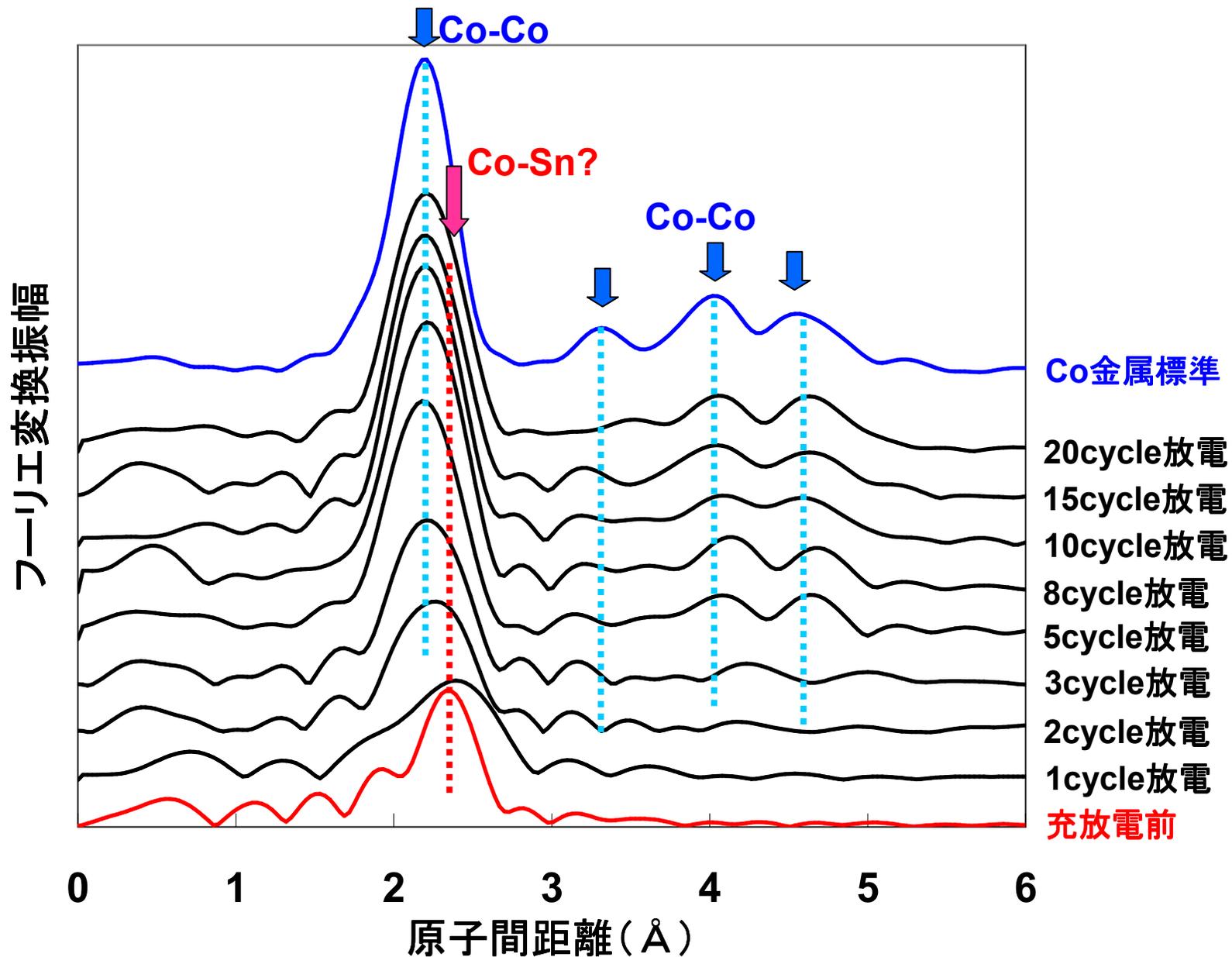
Co K-edge EXAFS測定条件

測定設備	SPring8
ビームライン	BL16B2
分光結晶	Si(111)
ビームサイズ	1 × 2mm ²
測定方法	蛍光法(Co-K edge)
検出器(電離ガス)	ライトル検出器(Ar)
測定範囲	7.4~9.1keV

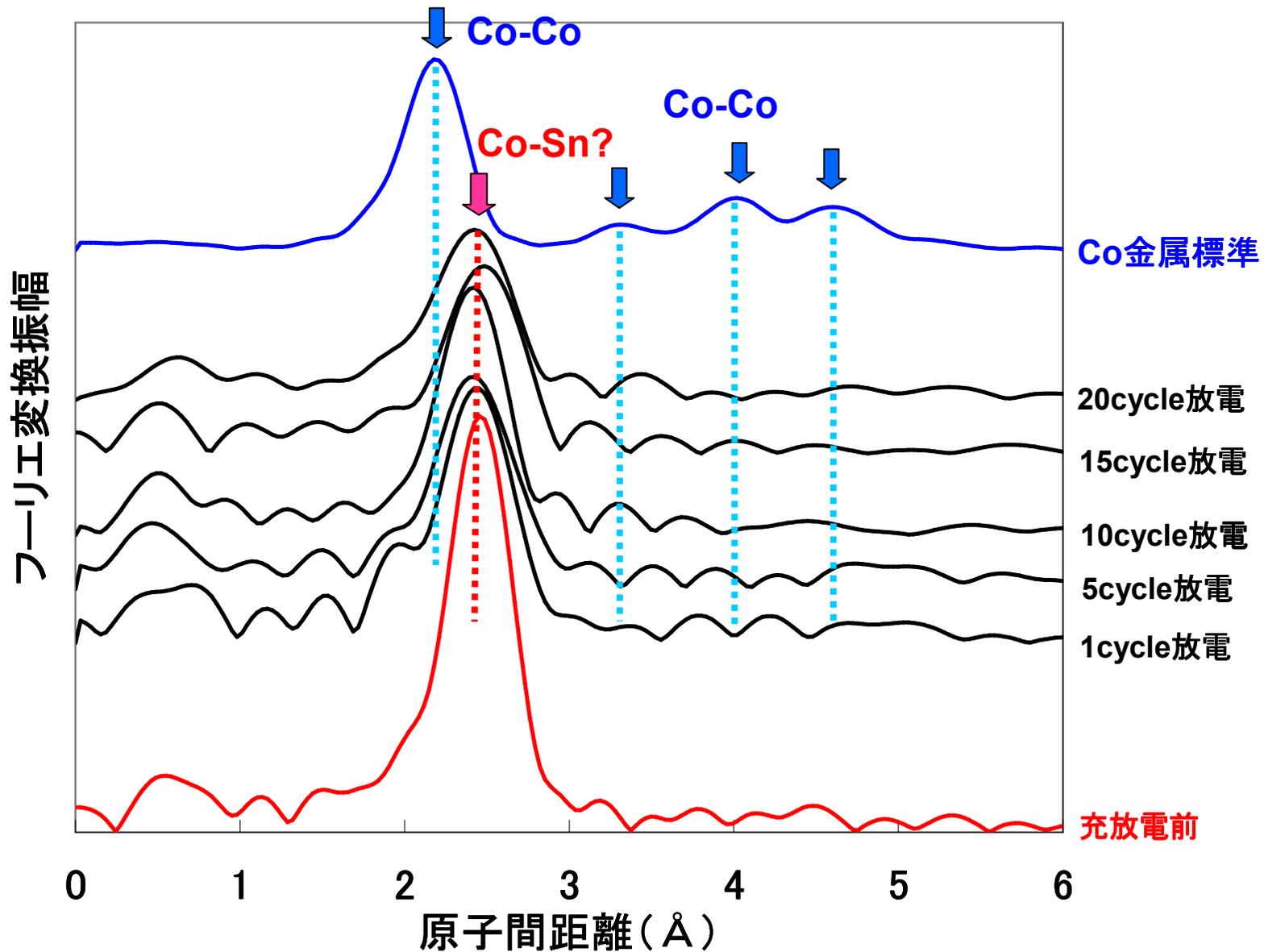
* 試料はポリエチレンフィルムにより密封し、測定した。

* エネルギー校正はCu-foilを用いCu K-edgeで行った。

Sn80-Co20の EXAFS振動のフーリエ変換結果



Sn92-Co8の EXAFS振動のフーリエ変換結果



まとめ

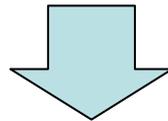
1. Sn92-Co8はSn80-Co20より容量維持率が高い。
2. Sn92-Co8はSn80-Co20より
充放電サイクル前後での構造の安定性が高い。

<Sn92-Co8>

- ・安定した結晶性成分が存在する。
- ・サイクル前後で構造の変化がない。

<Sn80-Co20>

- ・サイクル後にCo金属クラスター及び
Sn92-Co8と同じ結晶性成分が出現



**Sn-Co合金負極において充放電サイクル特性向上には
微細構造の高い安定性が必要**

NiMn層状酸化物の組成変更に伴う 熱安定性変化と状態解析

実験方法

<試料の準備>

- ・ $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ ($y = 0.5、0.55、0.6、0.7$)

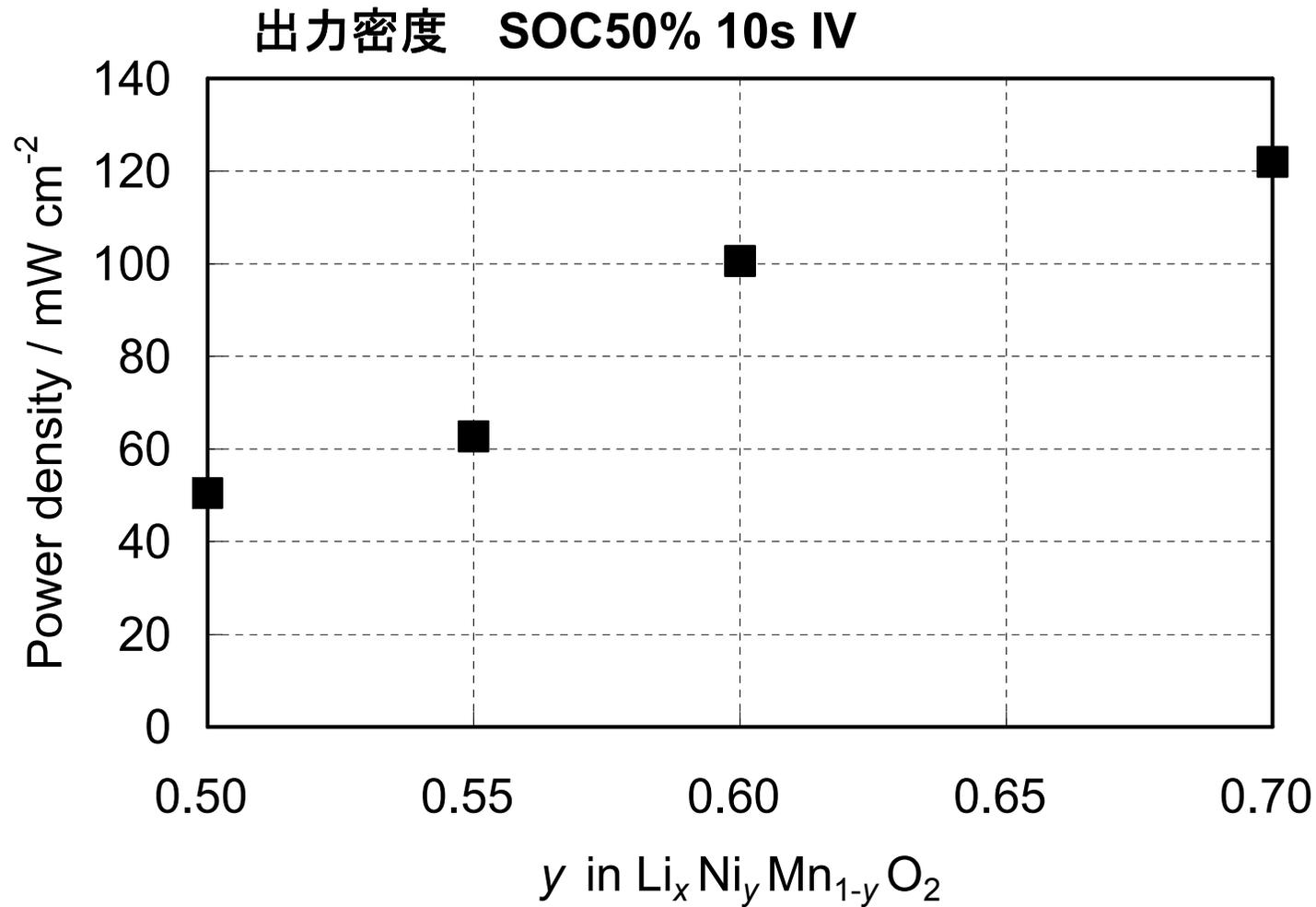
<電気化学特性評価>

- ・ 充放電試験 : 充電 (CCCV) 4.3V vs. Li/Li⁺ cut 0.2mA/cm²
放電 (CC) 2.5V vs. Li/Li⁺ cut 0.2mA/cm²
- ・ 出力特性試験 : SOC50%、10s IV、25°C
- ・ 示差走査熱量測定 (DSC)

<電子構造の解析>

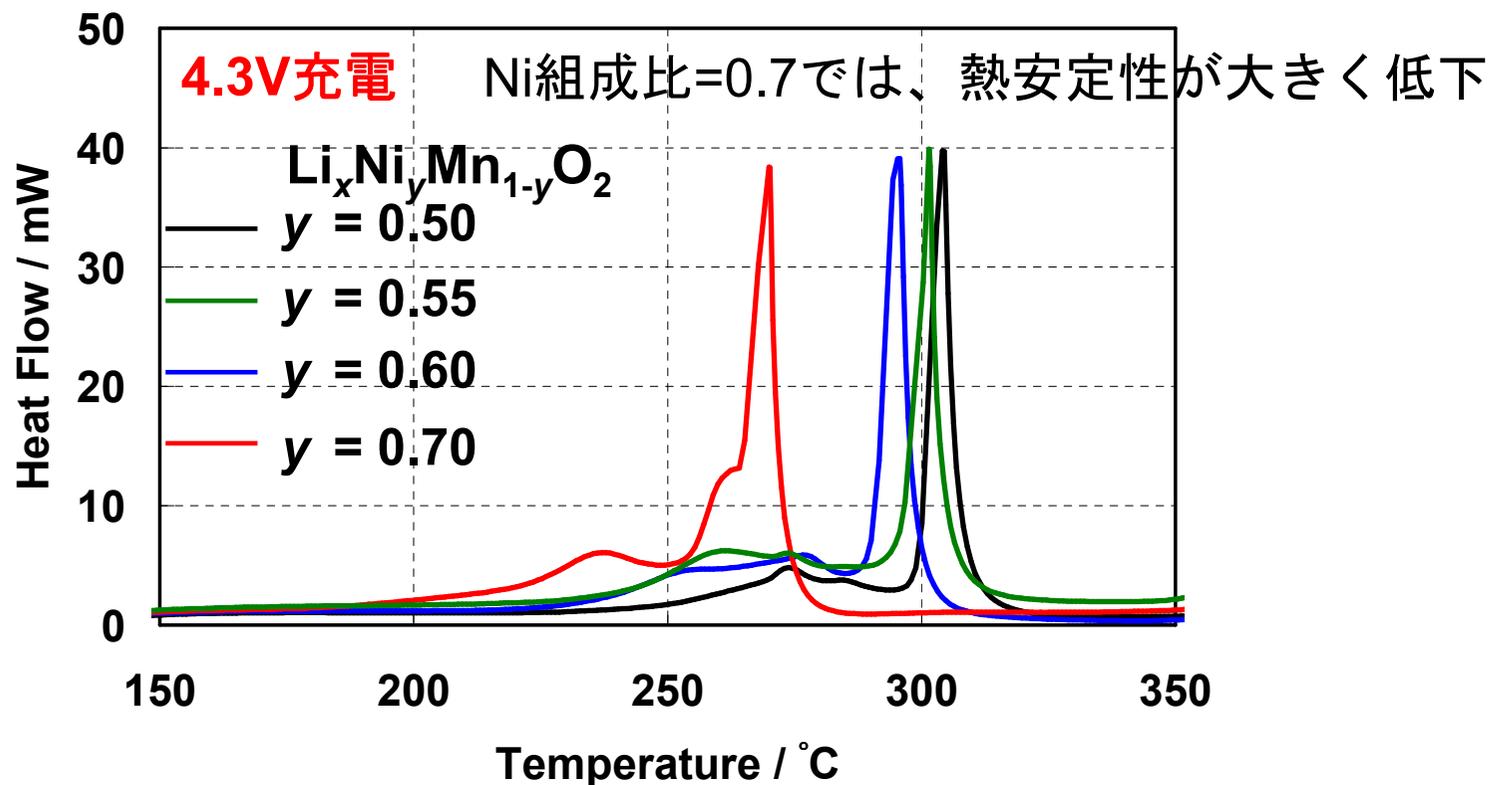
- ・ XAFS測定(Spring8 BL08B2)→充電状態の電子構造の解析

Ni組成比と出力密度の相関



Ni組成比が高くなるに従い、出力密度が向上

示差走査熱量測定 (DSC)



4.3V充電では、2つのパラメーターがDSC結果に影響

①Ni組成比 y ($y = 0.50$ 、 0.55 、 0.60 、 0.70)

②Li組成比 x (Ni組成比が高い程、Li脱離量が大きく、Li組成比 x が小さい)

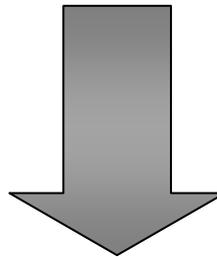
→ $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 中のLi組成比 x を一定にして(Li比 $x=0.95$ 、 0.75 、 0.50 、 0.25)
 x 、 y の発熱ピーク温度へ及ぼす影響を調査

DSC結果に関する考察



- ①Ni組成比 y ($y = 0.50、0.55、0.60、0.70$)
- ②Li組成比 x ($x = 0.95、0.75、0.50、0.25$)

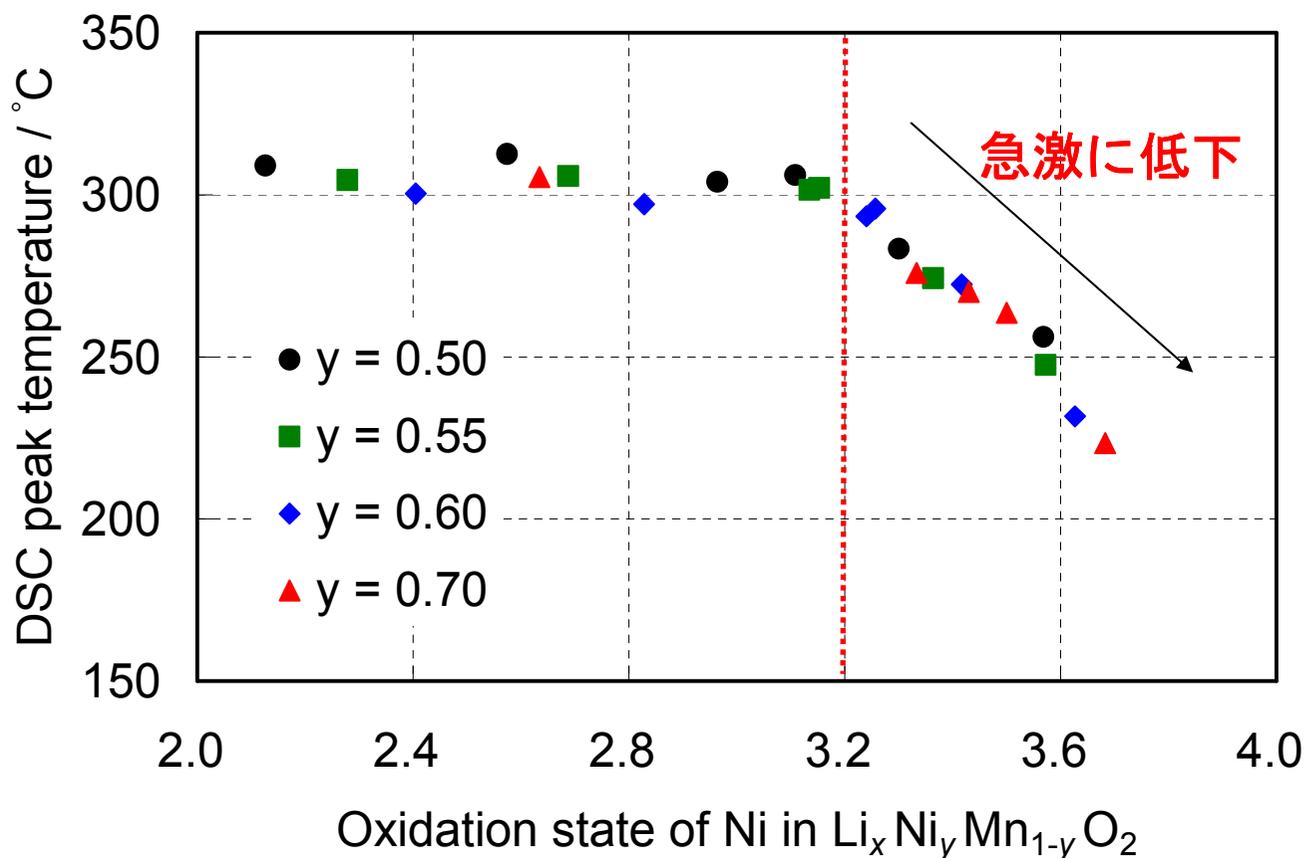
①、②のどちらもDSCの結果に影響



Niの形式酸化数に着目

Ni形式酸化数と発熱ピーク温度の相関

Niの形式酸化数の算出 $\xrightarrow{\text{組成比はICPで算出}}$ $\text{Li}_x \quad \text{Ni} \quad \text{Mn} \quad \text{O}_2$
 $+1 \quad ? \quad +4 \quad -2$



Niが3.2価を超えるとなぜ熱安定性が急激に低下するのか??

→ XAFSを用いて、電子構造を解析

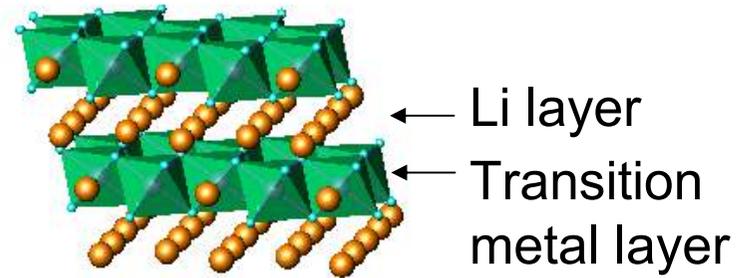
まとめ

- ・ $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ の充電状態 ($x = 0.95, 0.75, 0.5, 0.25$) を変化させると、Ni組成比が高く、Li脱離量が多いほど、DSC発熱ピーク温度は低温側へシフトした。Niの形式酸化数に着目すると、Niの酸化数が3.2価を超えると発熱ピーク温度が急激に低温側へシフトし、熱安定性が低下することが明らかとなった。

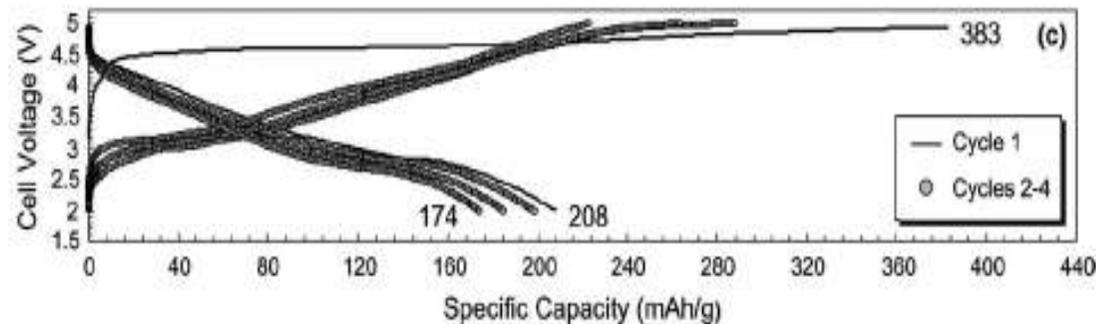
Li_2MnO_3 正極材料の劣化解析

Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$)について

- c2/m structure (layered)
- Li in TM layer
- Li/Mn ordering (honeycomb)
- structurally compatible with LiMO_2



Typical charge-discharge curves of Li_2MnO_3



Johnson et al., *Electrochem. Comm.* **7**, 528-536 (2005).

Current status:

Inconsistency in reported discharge capacity

What is limiting discharge capacity?

Mn valence is 4+; why can Li_2MnO_3 be charged?

Li₂MnO₃の充放電メカニズムは?

Proposed charge mechanism of Li₂MnO₃:

Literature results:

We want to find out:

- Li removed from lattice (ICP results)

From which site? (XRD)

- Mn remains 4+ (XPS results)

Other evidence? (XAFS)

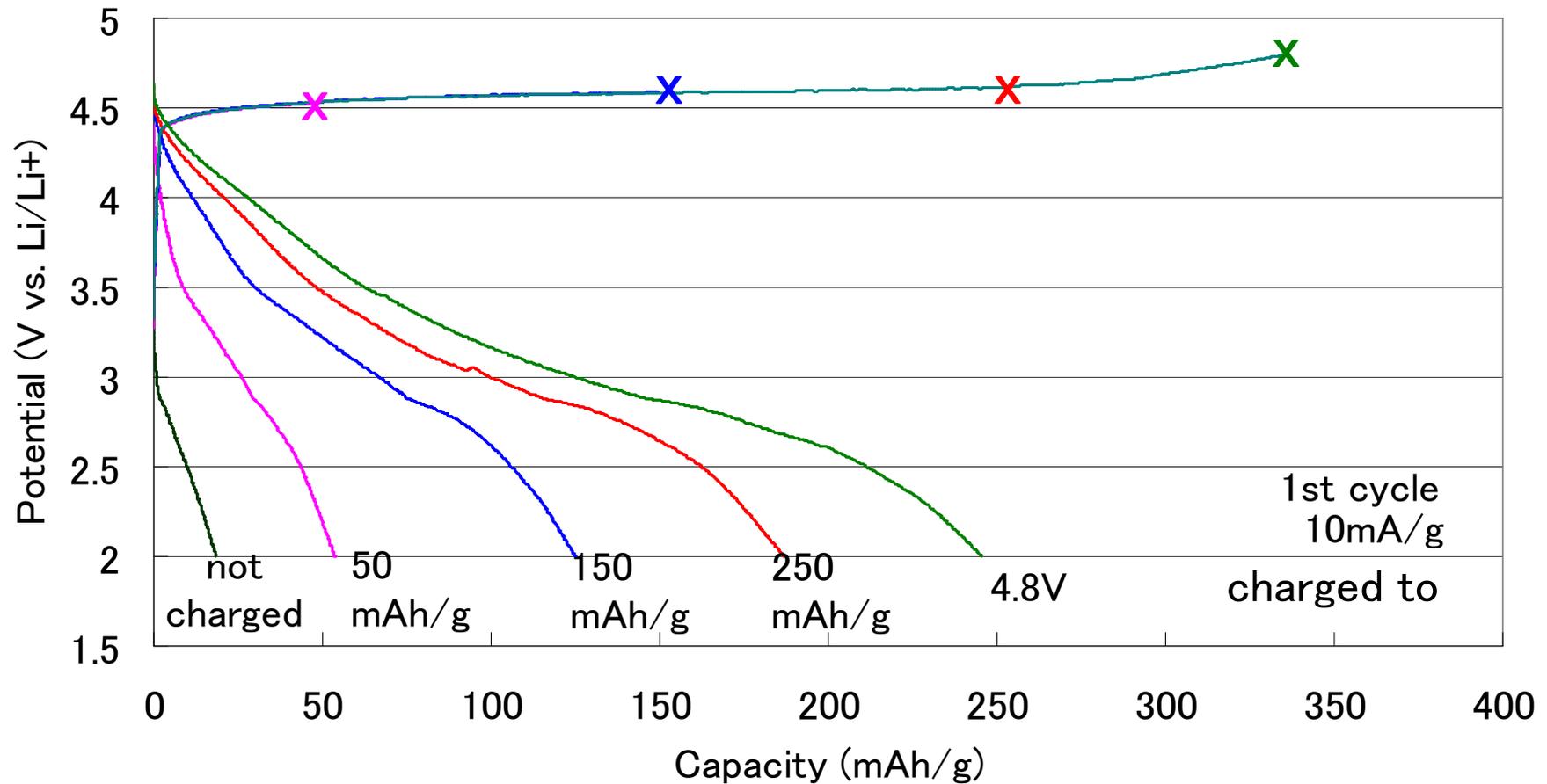
- oxygen loss (oxygen gas detected with DEMS)

Amount of oxygen gas? (GC)

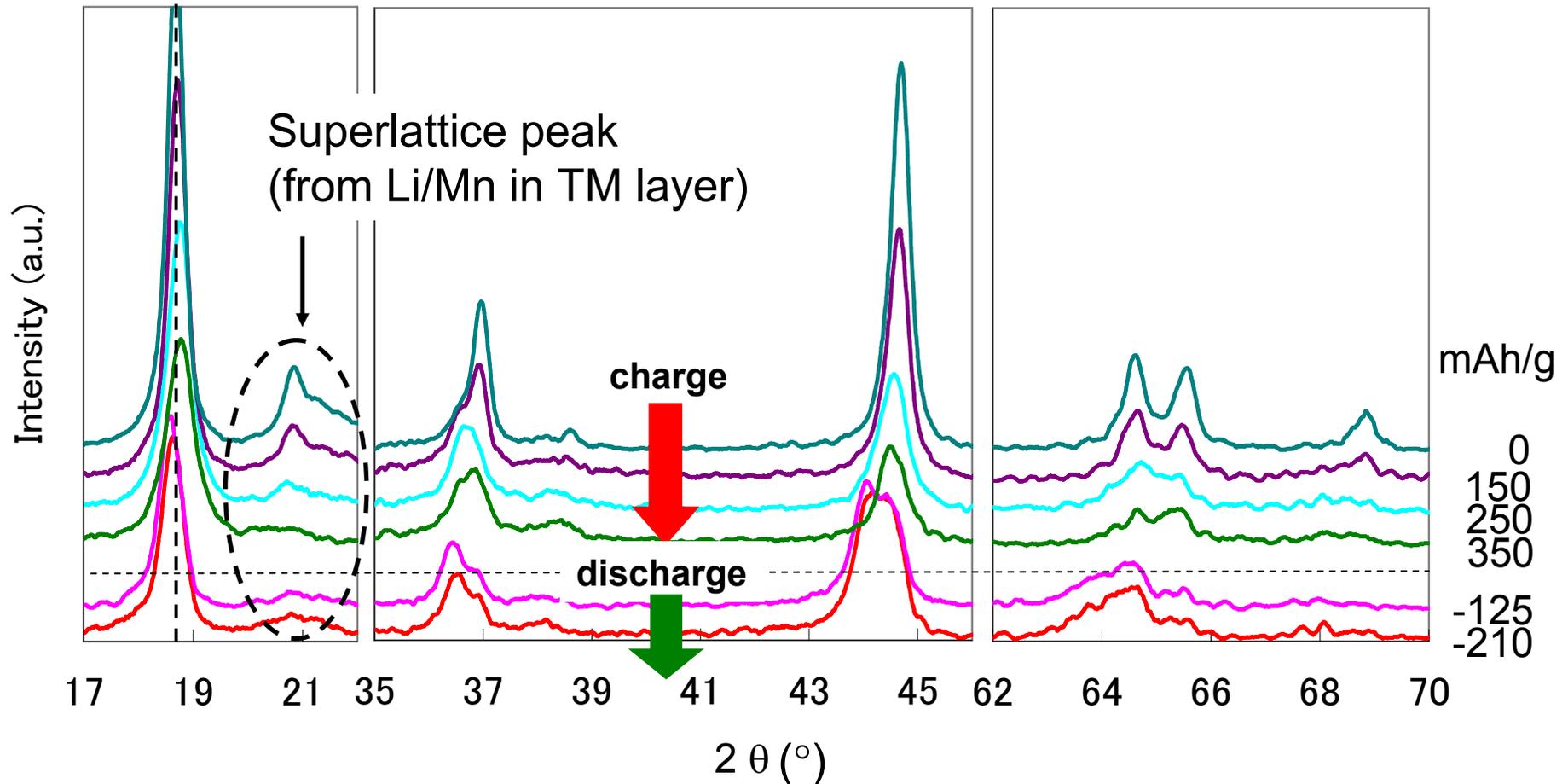
Robertson & Bruce, *Chem. Mater.* **15**, 1984-1992 (2003).

Armstrong et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8694 (2006).

400°C焼成のLi₂MnO₃正極の充放電特性



充放電時の構造変化 (XRD)

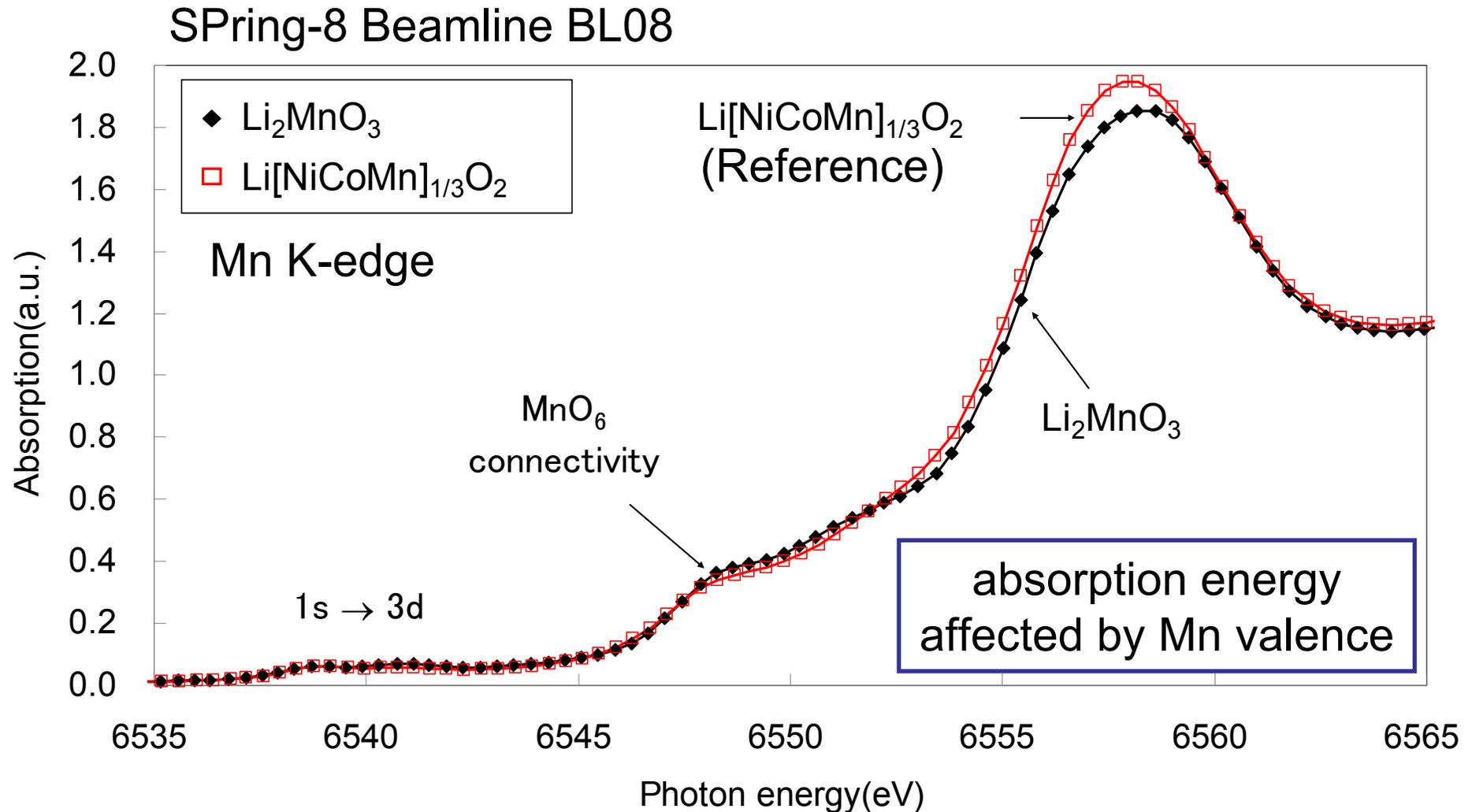


Disappearance of superlattice peak with charging
Li removed from Li layer and TM layer



>+4 ??

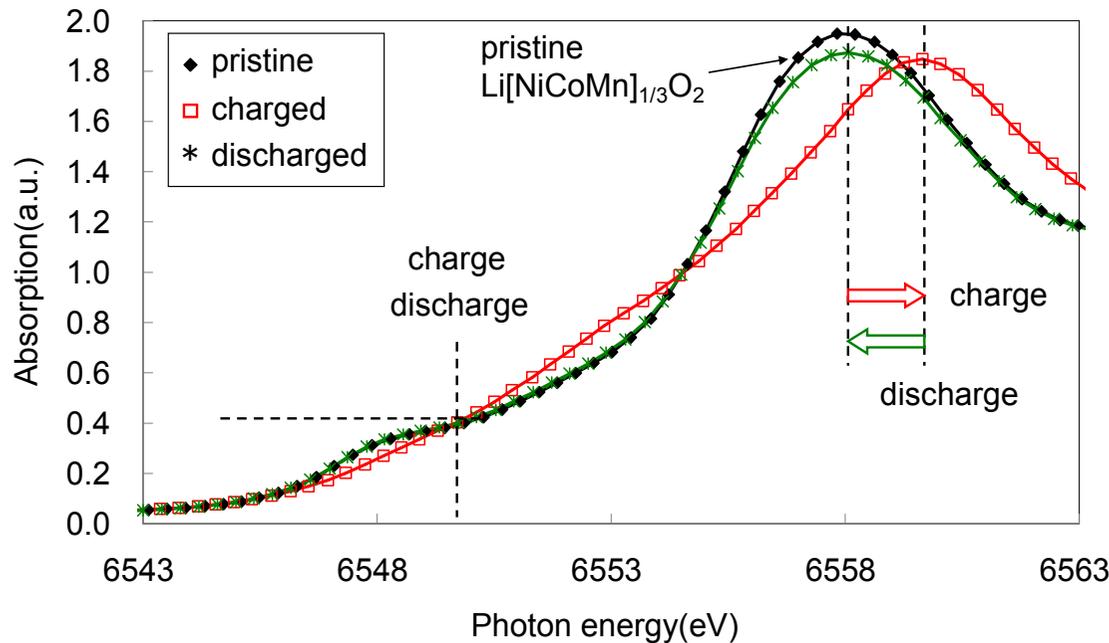
Valence of Mn: X-ray Absorption Near Edge (XANES)



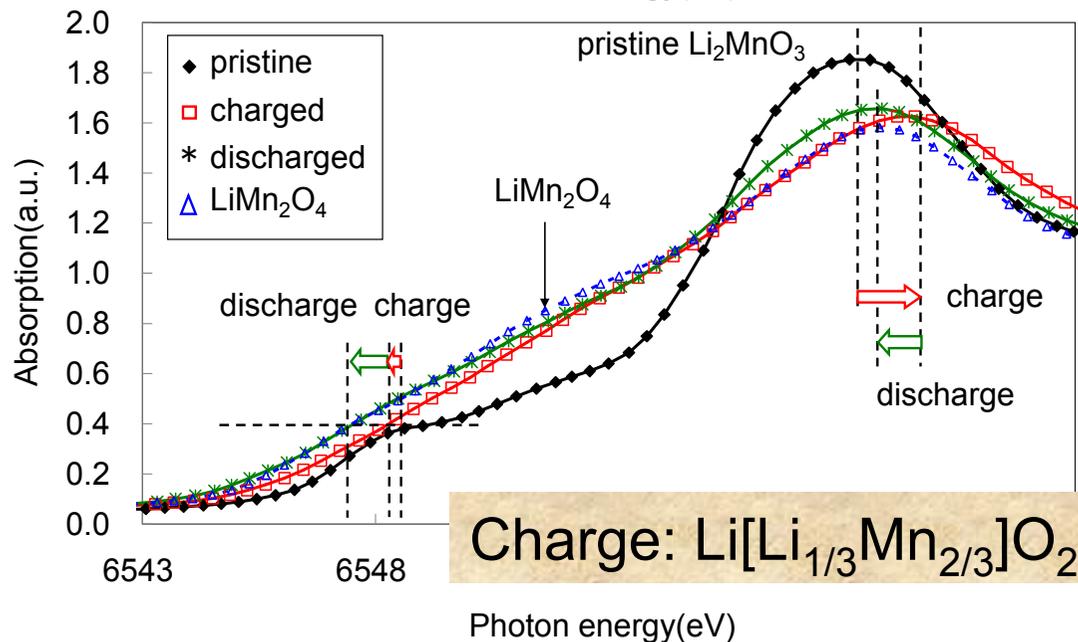
Li_2MnO_3 and LNCM show similar Mn XANES before charging

Compare XANES profiles after charge-discharge

Valence of Mn during charge-discharge (XANES)



- $\text{Li}[\text{NiCoMn}]_{1/3}\text{O}_2$:
(reference)
- Reversible
 - Mn remains +4

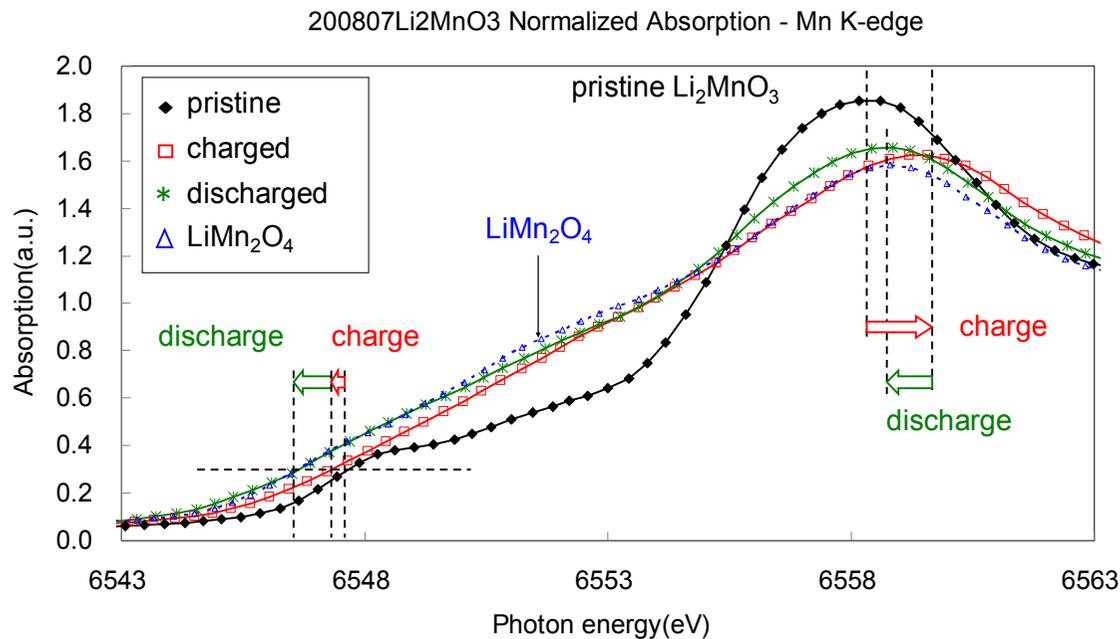


- Li_2MnO_3 :
- Mn stays +4 during charging
 - Mn < +4 on discharge

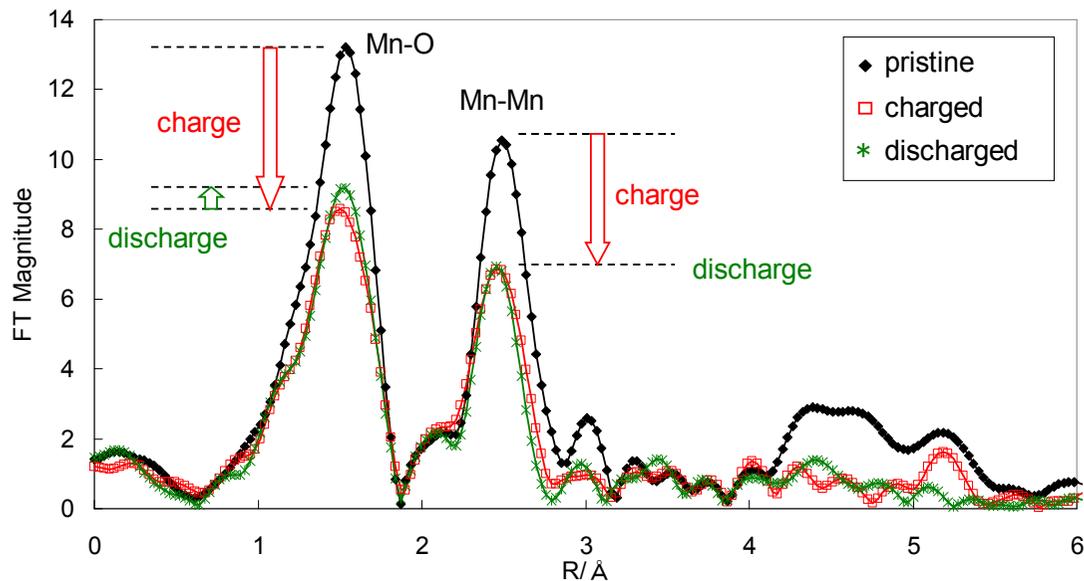
充電の補償?



Mn local structure with charge-discharge (XAFS)



Li_2MnO_3 :
Mn stays 4+ during charging
Reduce to low valence on discharging

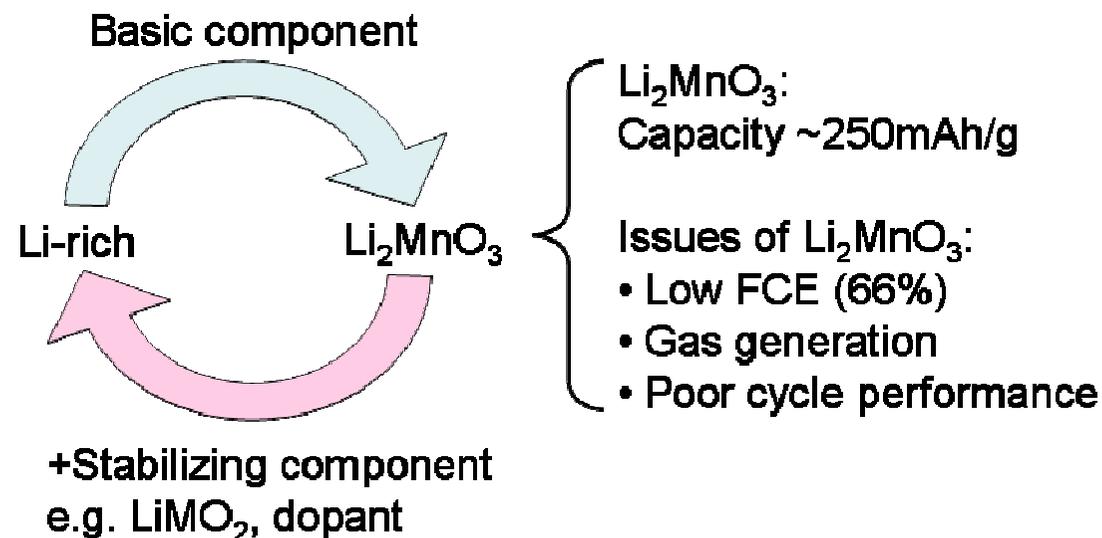


Reduce in Mn-Mn FT suggests another change (e.g. oxygen loss)

Li₂MnO₃正極材料の劣化解析まとめ

Charge-discharge: 1 mol Li extracted; 2/3 mol Li reinserted
XRD: Li extracted from both Li and TM layers
XAFS: Mn remains 4+ during charging;
 valence decreases with discharge
GC: ~1/8 mol O₂ detected

Liリッチ材料におけるLi₂MnO₃の役割



Symbiotic relationship between Li₂MnO₃ and LiMO₂