

SPring-8グリーンエネルギー研究会(第5回)～二次電池の最前線～

放射光による高容量リチウムイオン 電池材料の構造解析と劣化解析

日立マクセルエナジー株式会社
河野 聡

放射光によるリチウムイオン 電池材料の分析例

LiMn₂O₄のMn溶出低減への試み

LiMn₂O₄は高温貯蔵でのMn溶出が課題

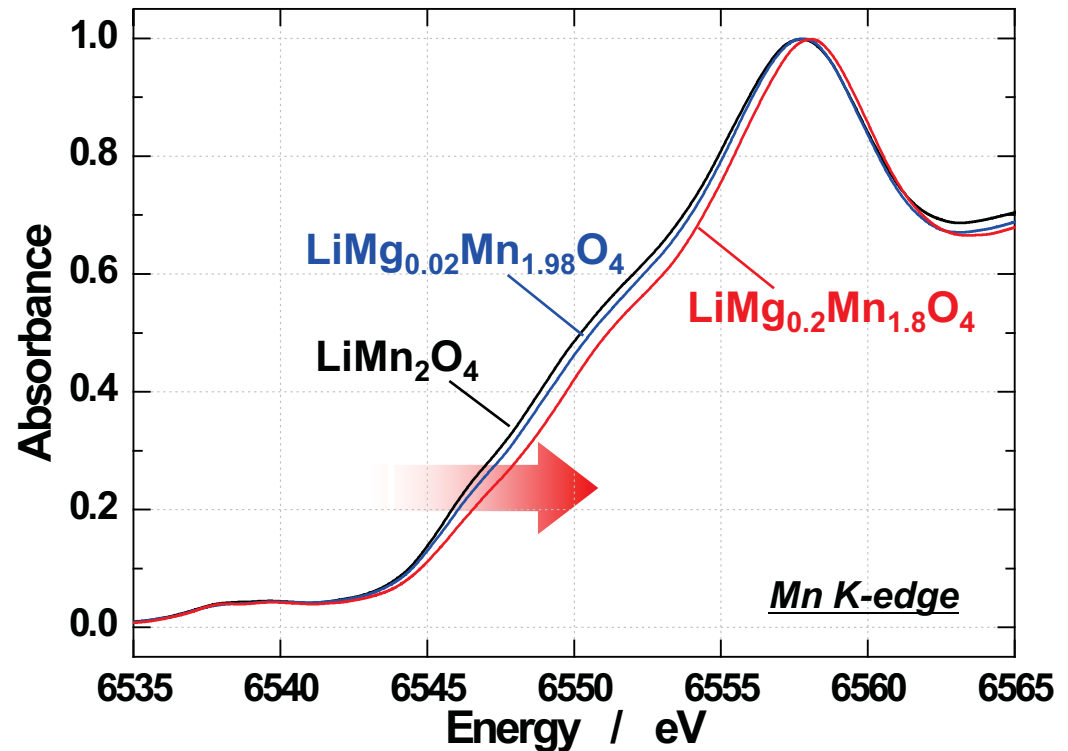


Jahn-Teller歪(Mn³⁺)の低減が必要
2Mn³⁺ → Mn²⁺ + Mn⁴⁺の反応抑制



(一例)
Mg²⁺添加によるMn³⁺の低減

【Mn K-edge XANES Profiles of LiMg_xMn_{2-x}O₄】



Mg²⁺添加により、Mn K-edgeが高エネルギーシフト
⇒ Mn³⁺の低減

放射光を用いた電池材料の分析例(負極材料)

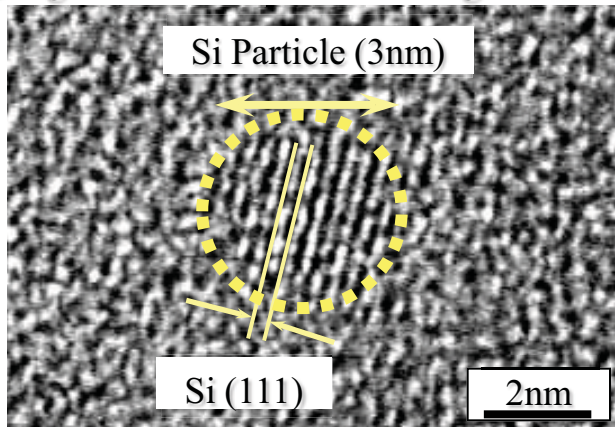
高容量負極材料SiOCの構造解析

SiOはXRD的にアモルファスであるため、詳細な構造解析が困難



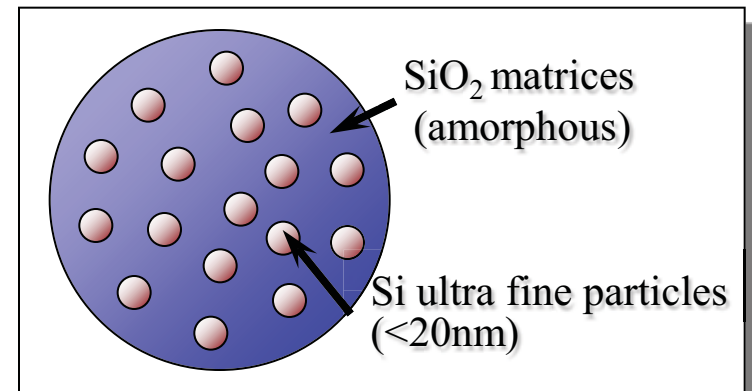
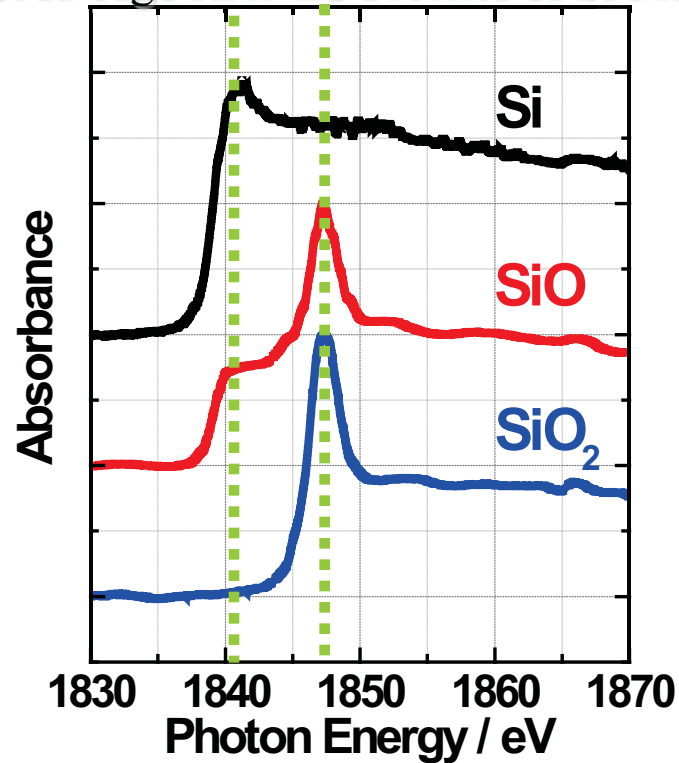
XANES測定とTEM観察により、詳細な構造解析が可能

【High Resolution TEM Image of SiO】



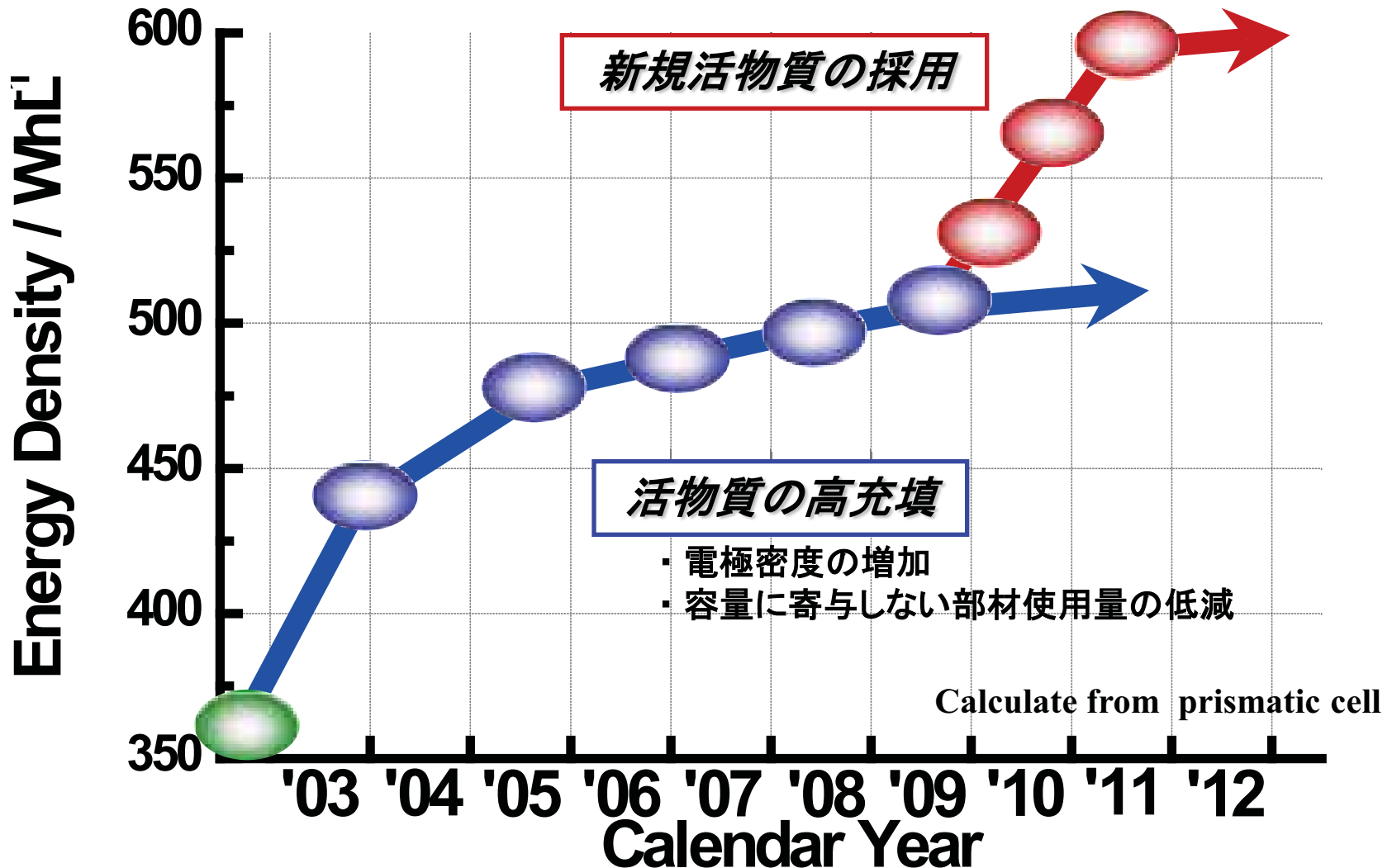
SiOはSiとSiO₂の複合体であり、アモルファスSiO₂中にナノSiが分散した構造であることが分かった。

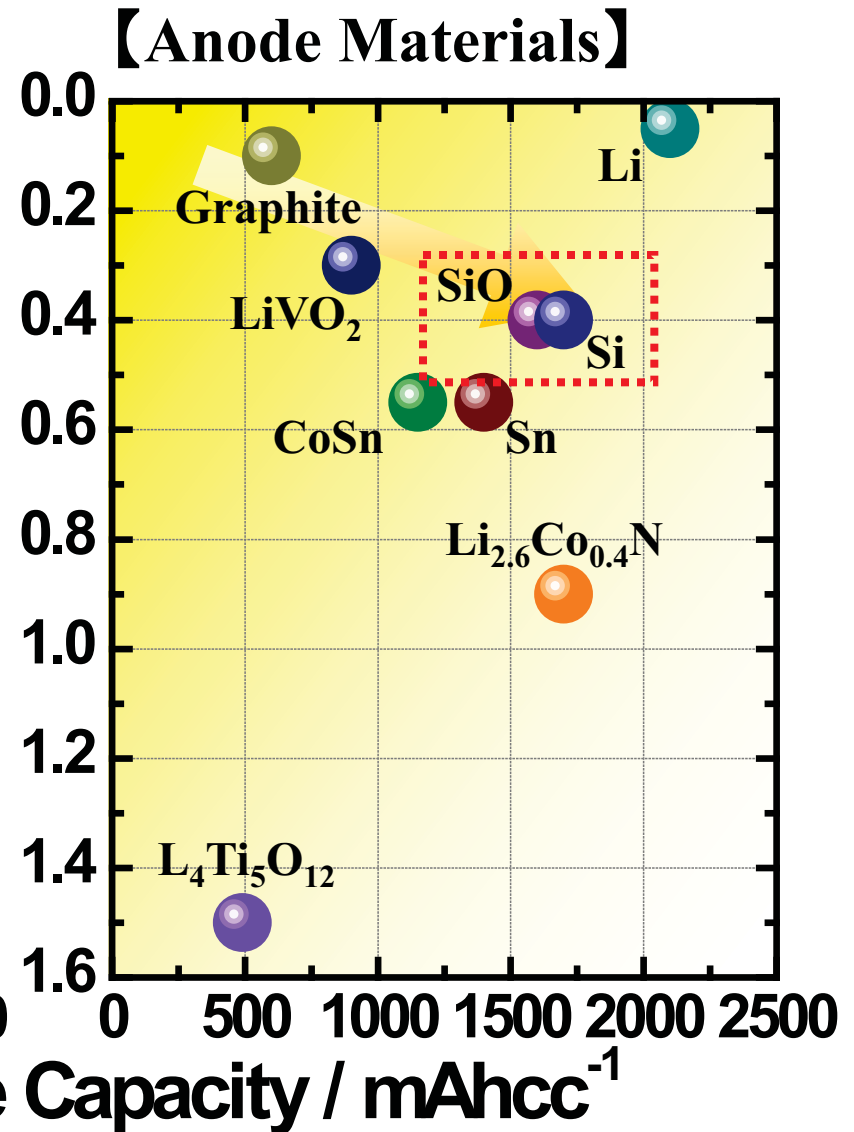
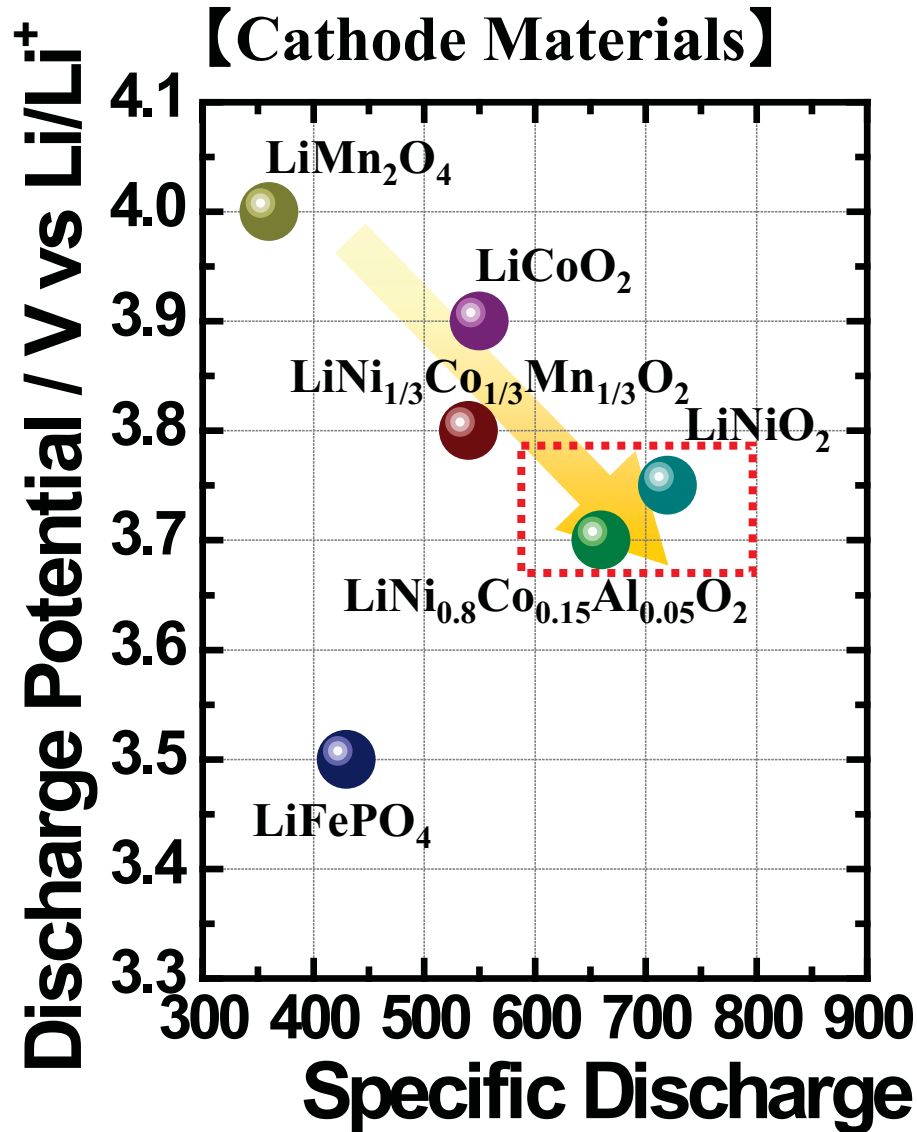
【Si K-edge XANES Profiles of Si Materials】



リチウムイオン電池材料の 高容量化に向けた材料開発

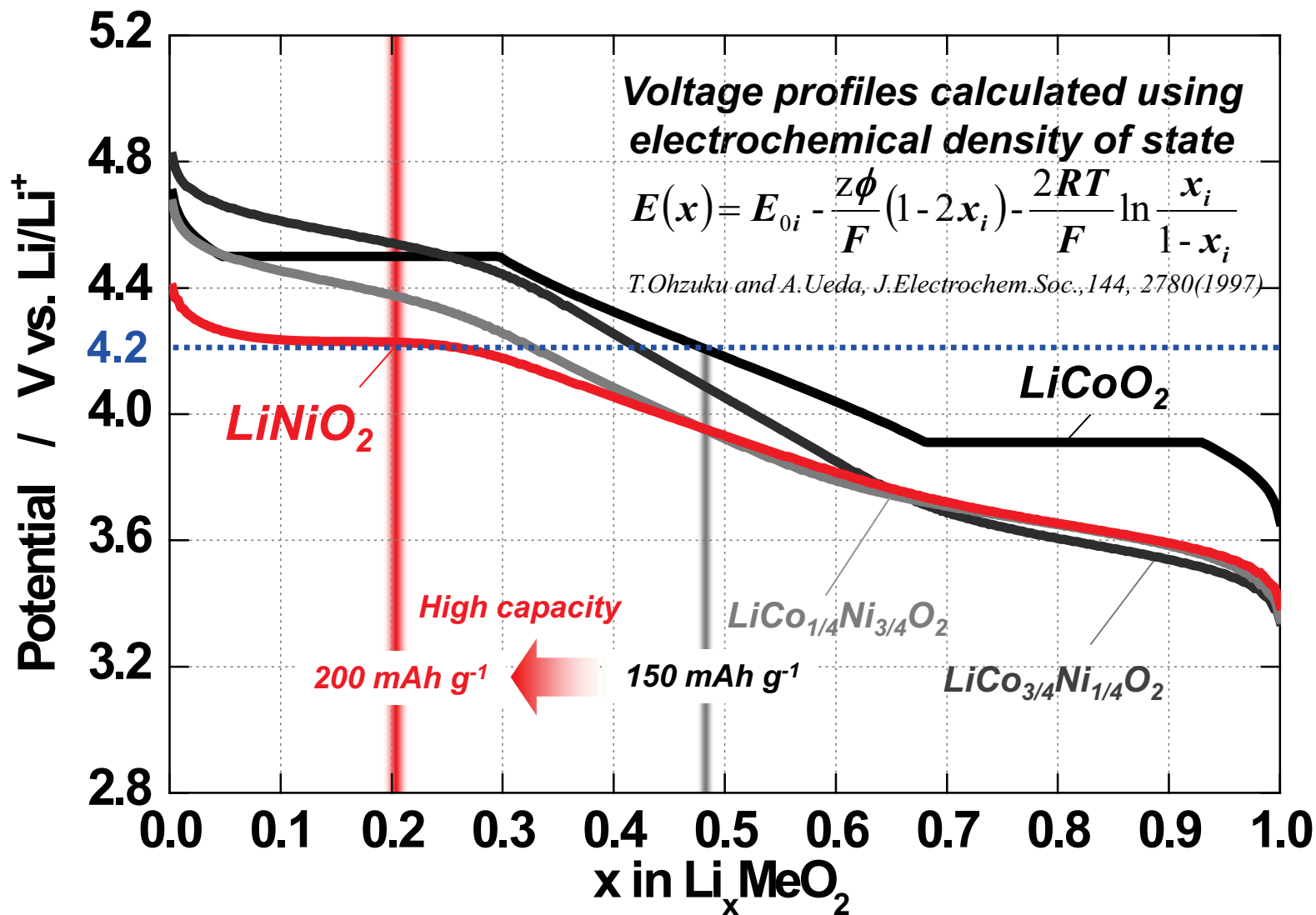
高充填化競争の終焉 高容量活物質の開発 必須



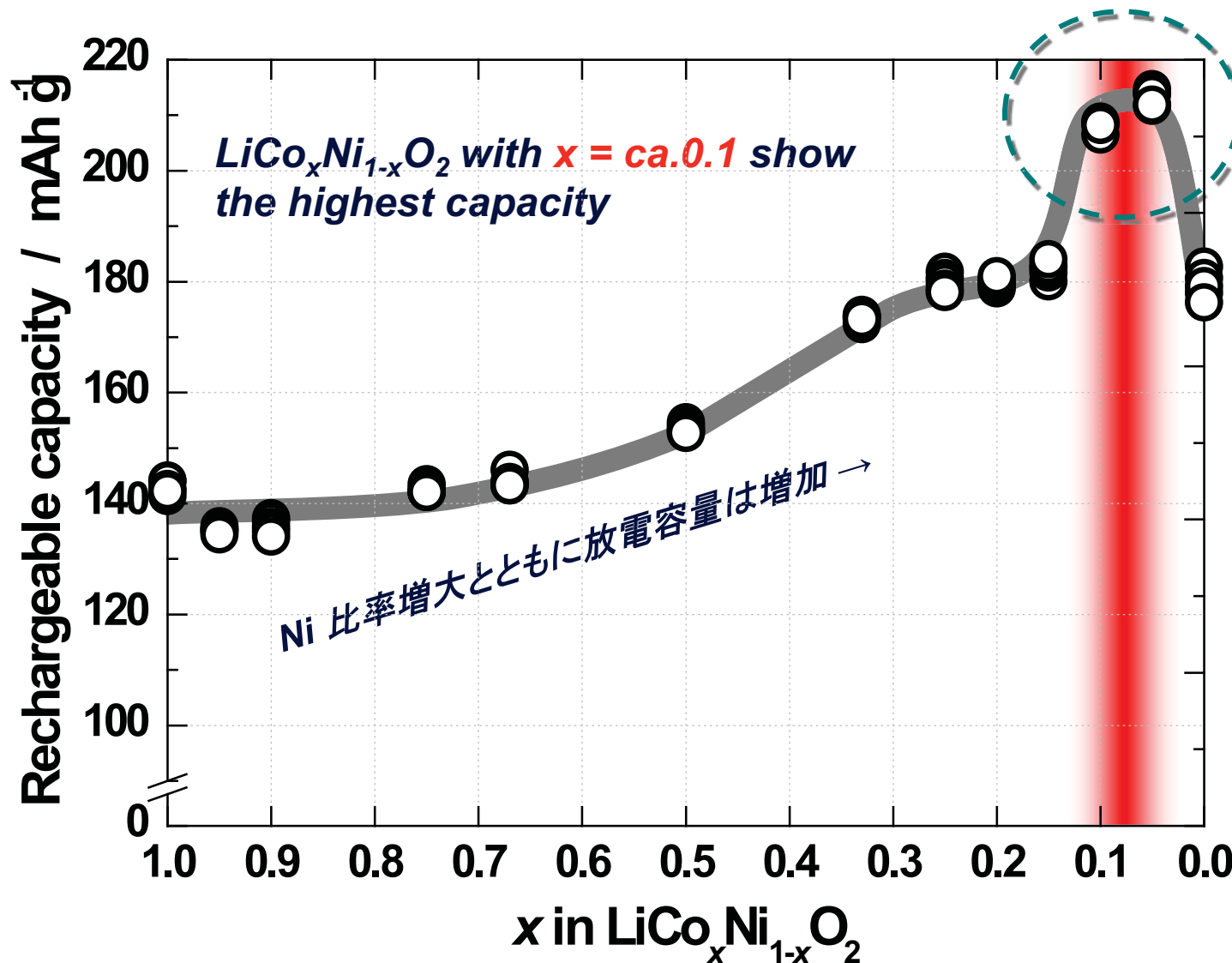


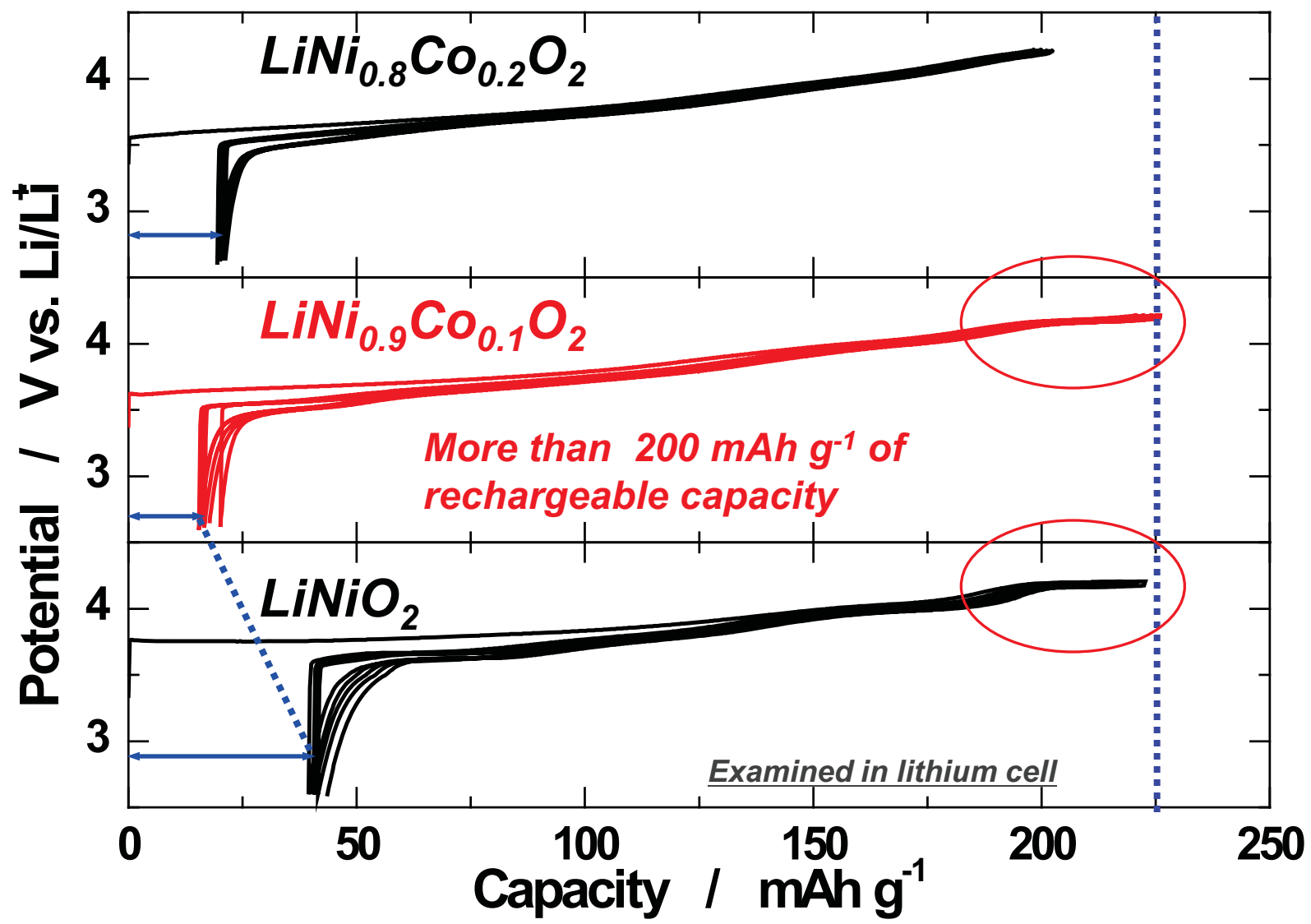
高容量リチウム・ニッケル酸化物 の構造劣化解析と構造安定化

Ni比率増大とともに4.2 VでのLi引き抜き量増加 ⇒ 4.2 V系での高容量化

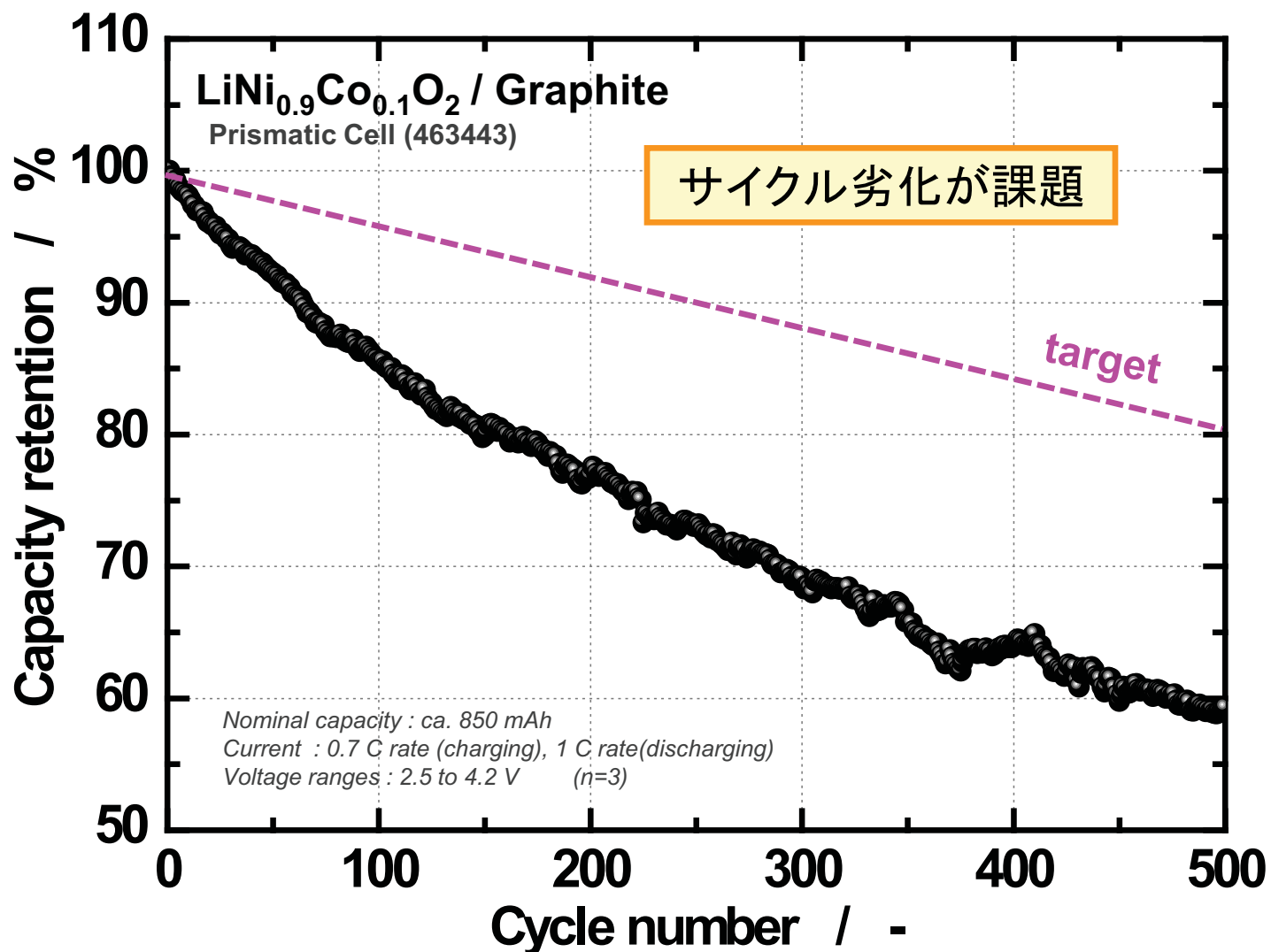


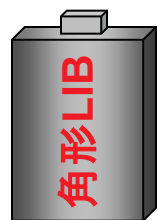
Ni/Co比率と放電容量の関係



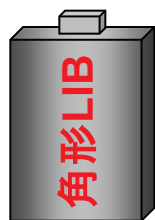


LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂を用いた角形リチウムイオン電池のサイクル特性





サイクル前



500サイクル後

2.5 Vに放電



電池を解体し、正極を打ち抜く

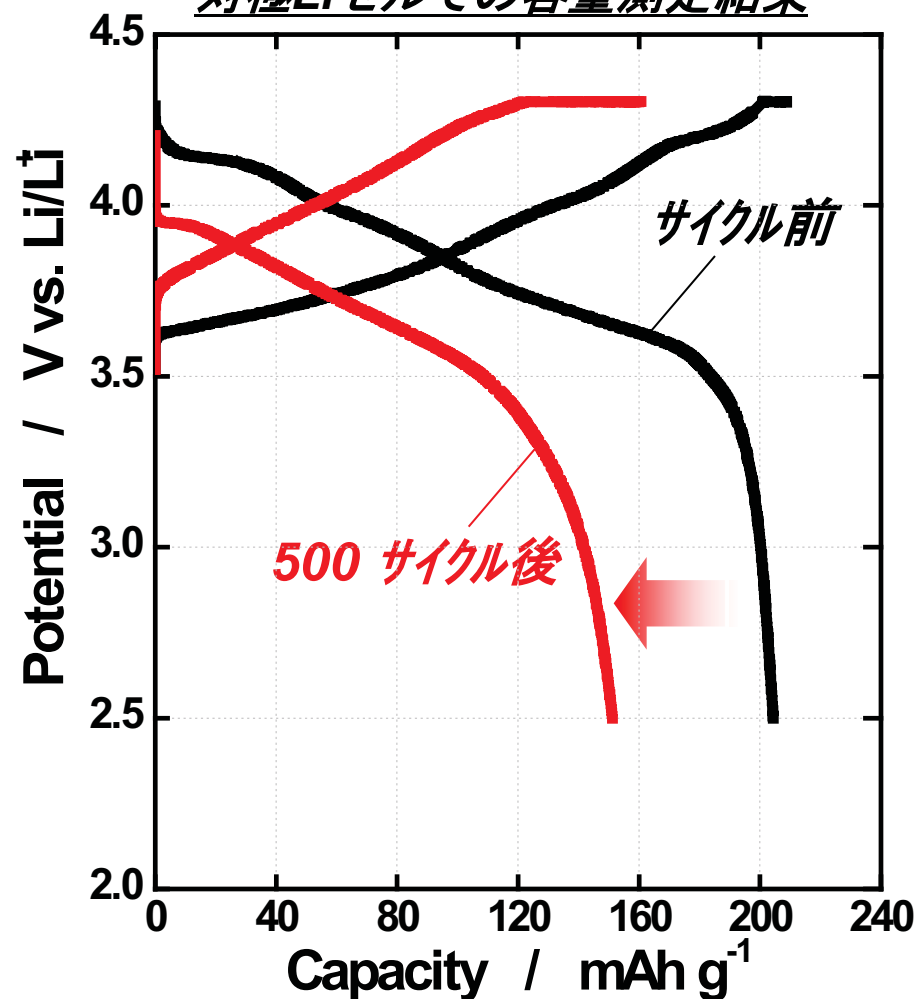


打ち抜いた正極をDME溶媒で洗浄、乾燥



対極Liセル容量測定

対極Liセルでの容量測定結果

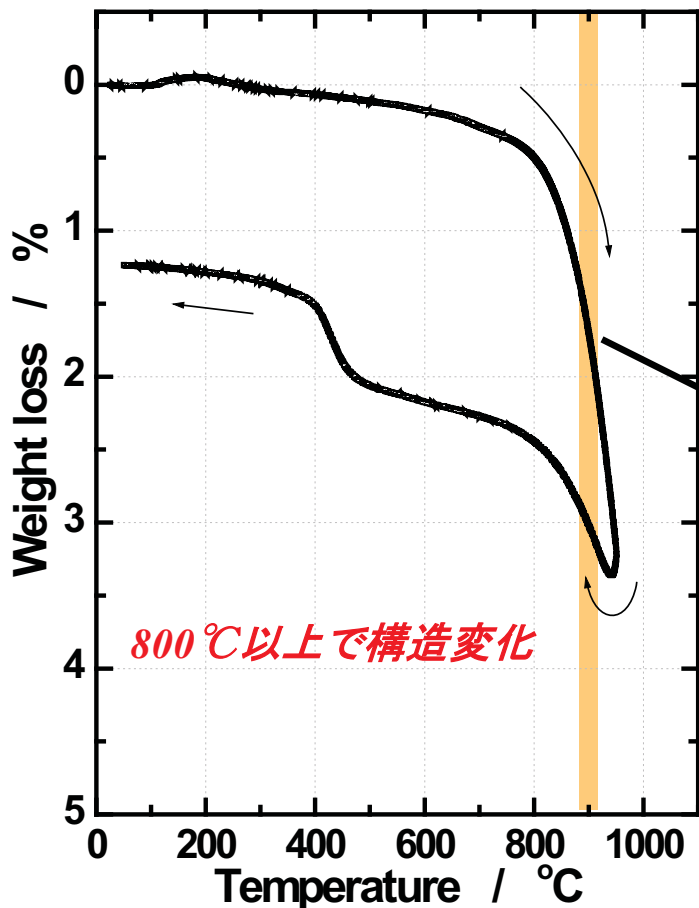


正極活物質の劣化がサイクル劣化要因であると考えられる

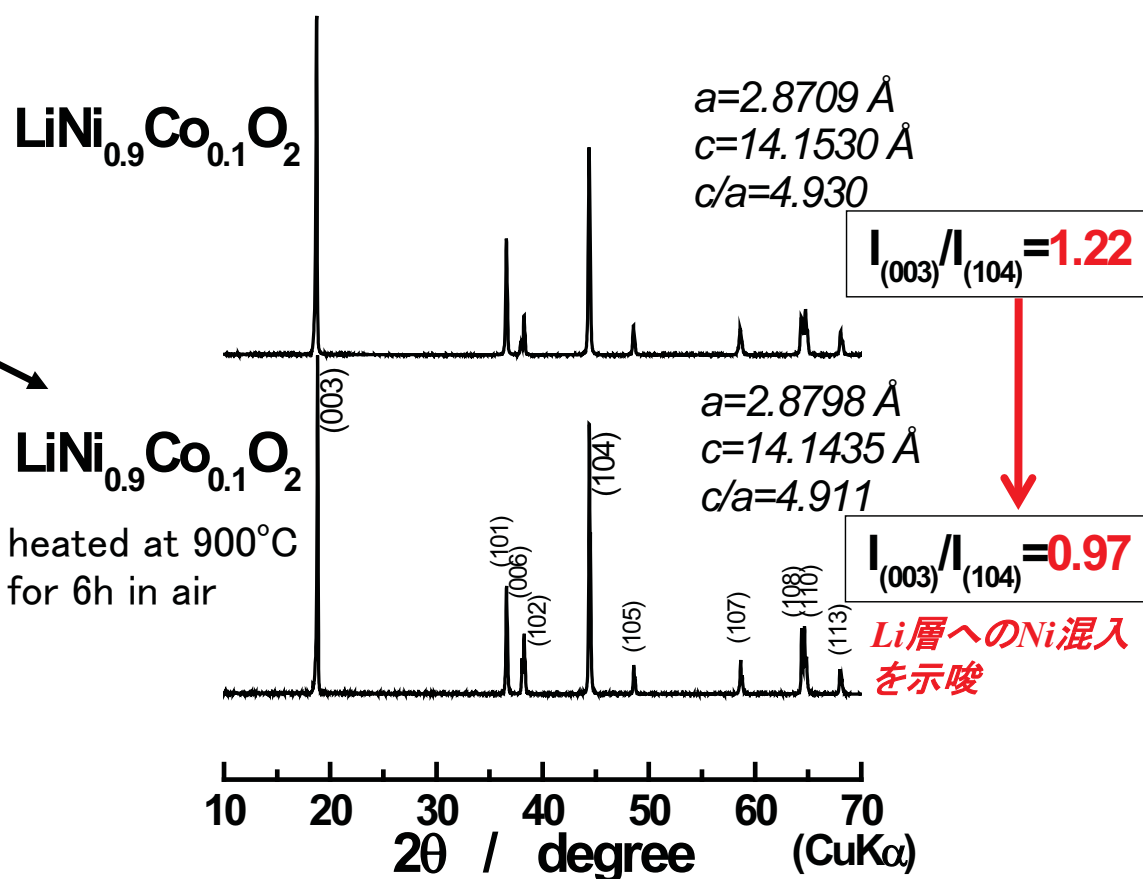
TG: 800°C以上で酸素放出

XRD: 800°C以上(900°C)で焼成すると積分強度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ が低下⇒Li層にNiが混入

【TG curves of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂】

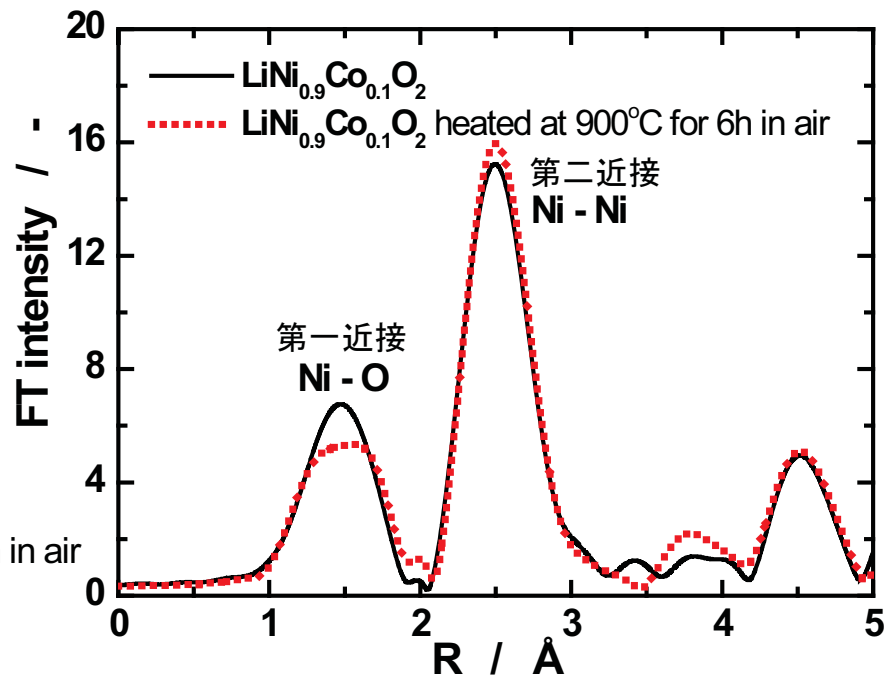
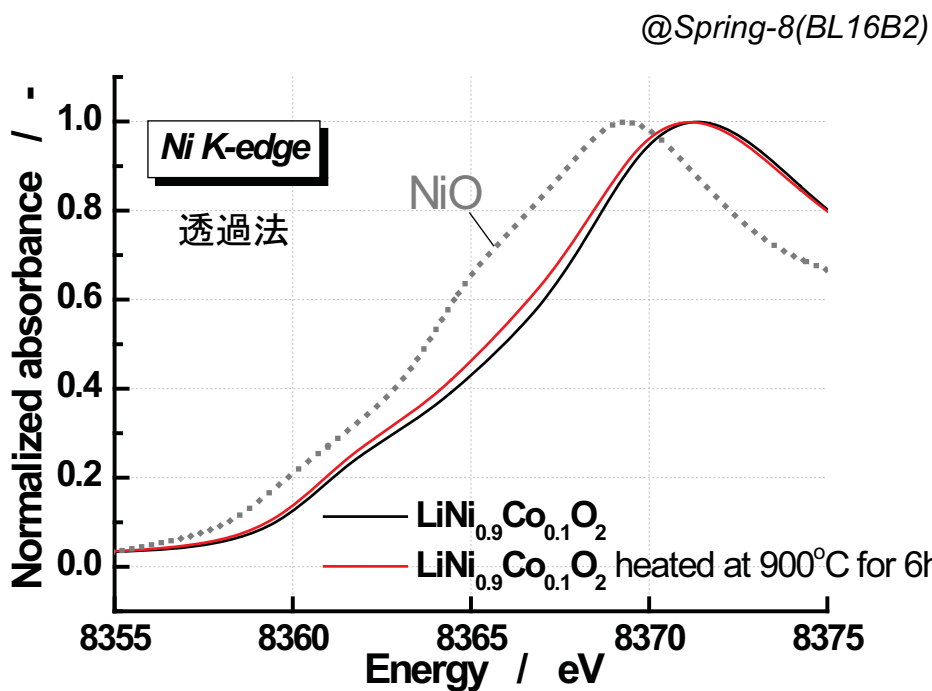


【XRD patterns of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂】

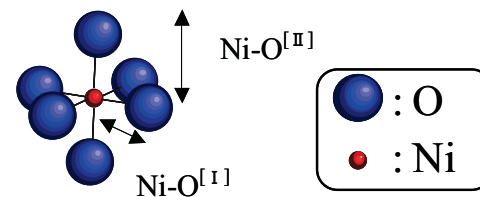


【Ni K-edge XANES Profiles of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂】

【FT of Ni K-edge spectra of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂】

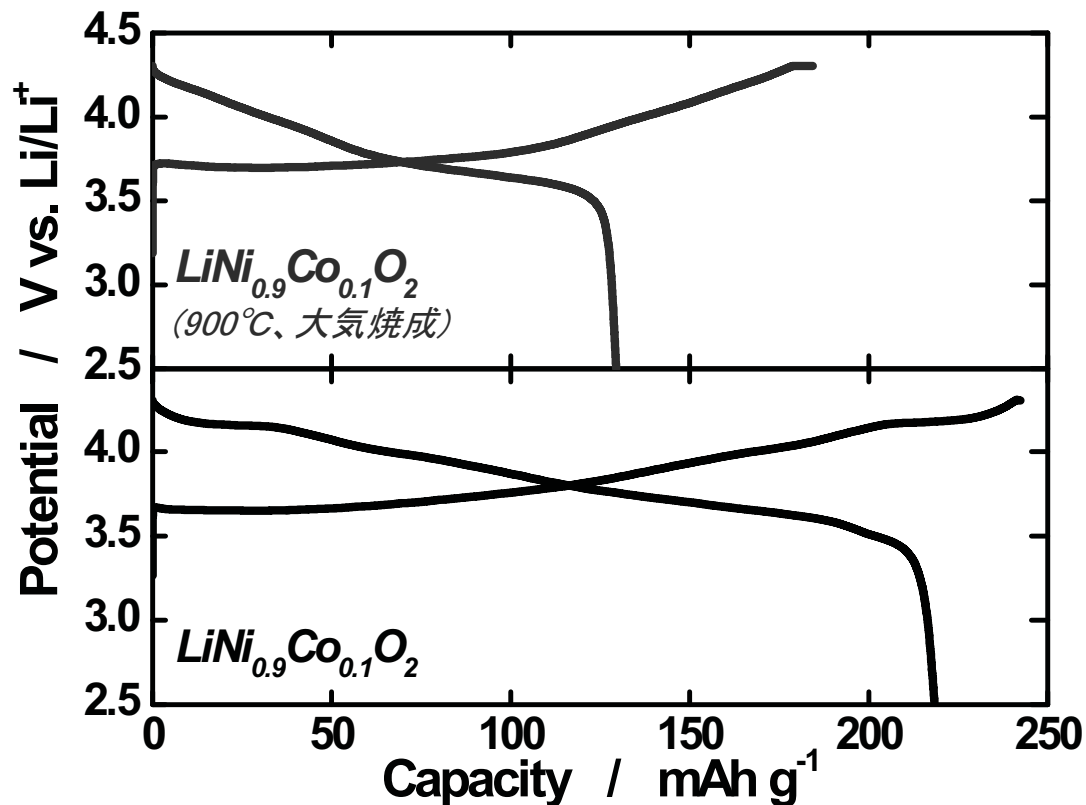
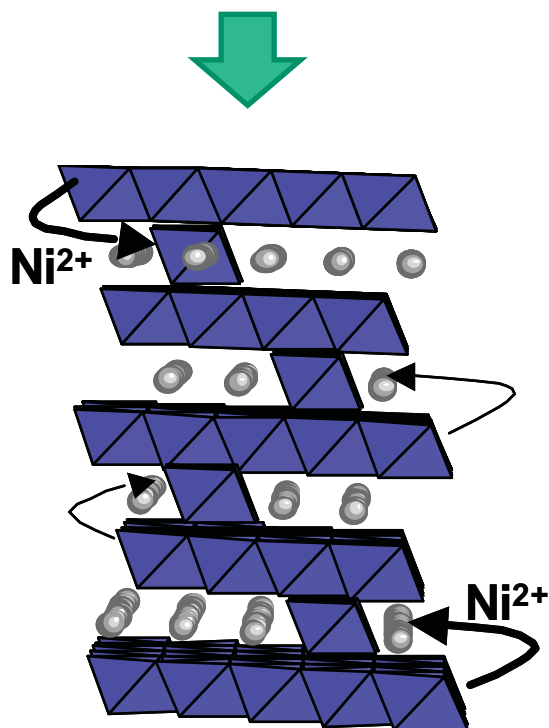


Li層へ混入したNiはNi²⁺であると考えられる



	Ni-O ^[I]	Ni-O ^[II]	ΔNi-O ^[II] -Ni-O ^[I]	Ni-Ni
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	1.922 Å	2.070 Å	0.148 Å	2.861 Å
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂ (heated at 900°C)	1.915 Å	2.049 Å	0.134 Å	2.873 Å

☆XRD ⇒ Li層へNiが混入
 ☆XAFS ⇒ Ni²⁺が存在



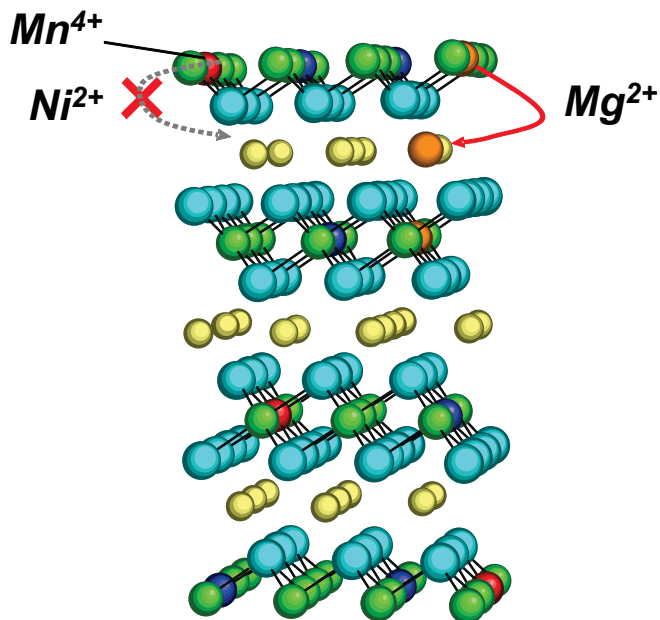
左のような構造変化は分極の増大、
 および充放電容量の減少を招く

- Ni 含有率 : 90%
- $\text{Co}^{3+} \Rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$

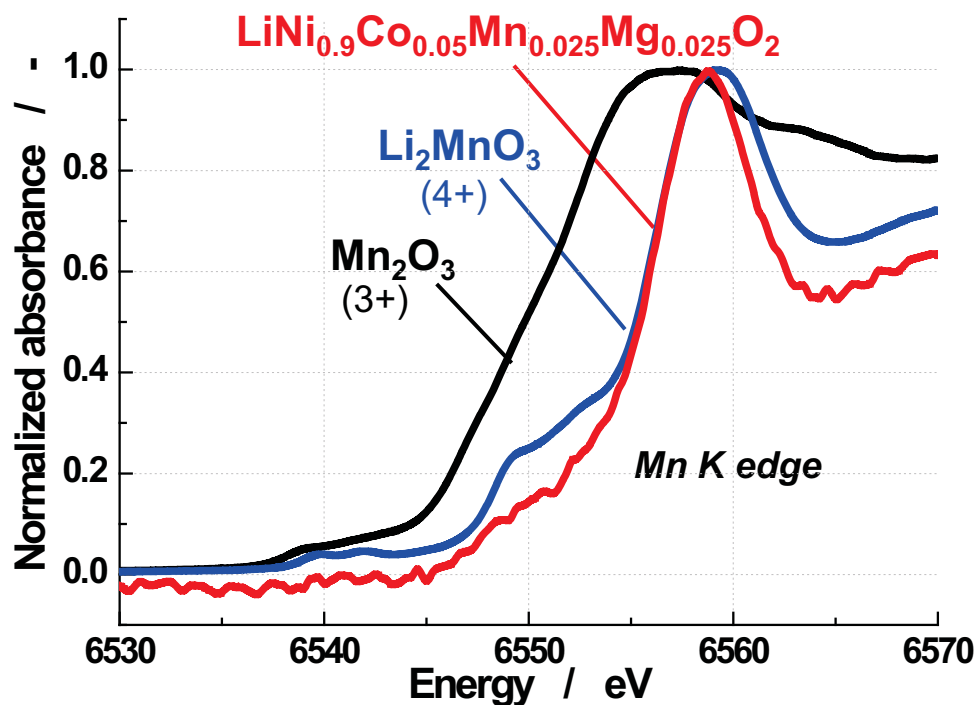


ねらい:

- ① NiのLiサイトへの移動を抑制
- ② Mn⁴⁺とMg²⁺の電荷バランス

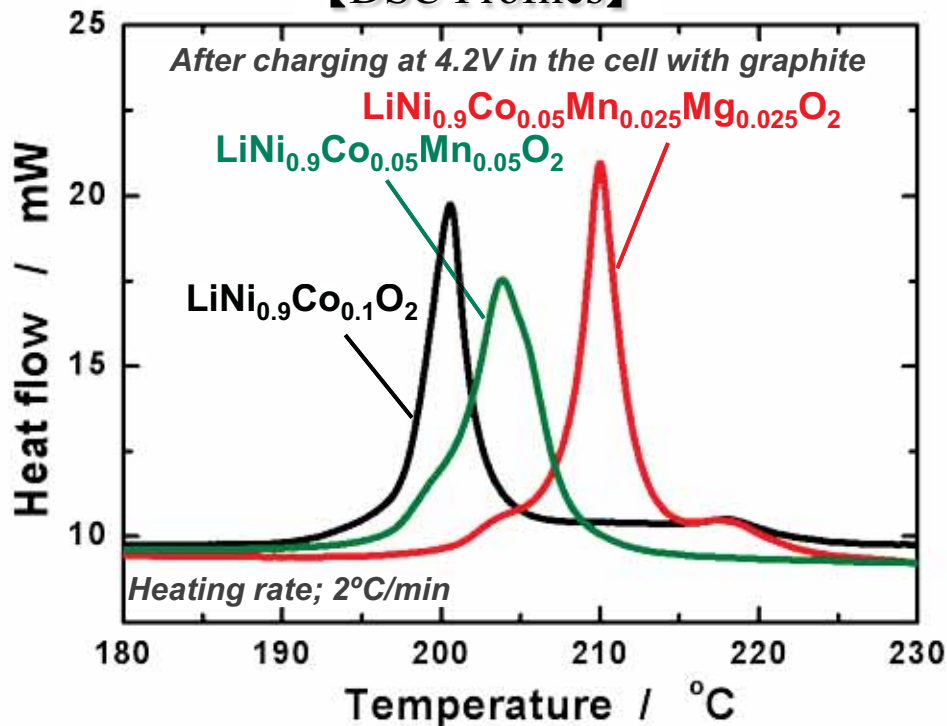


【XANES Profiles of LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.025}Mg_{0.025}O₂】



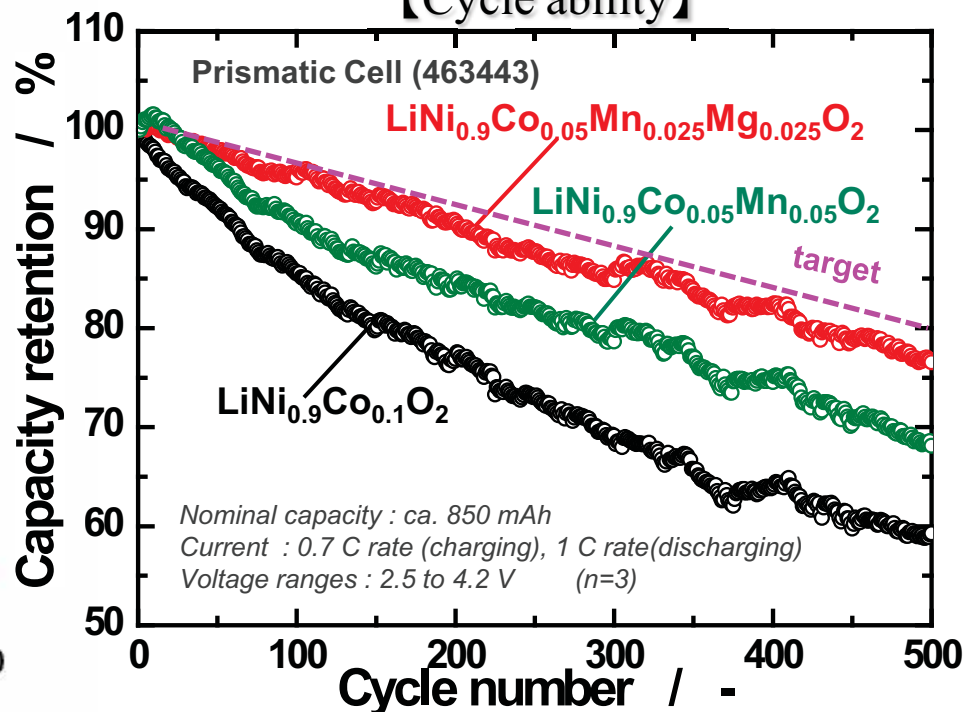
LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.025}Mg_{0.025}O₂中のMnは4価で存在

【DSC Profiles】



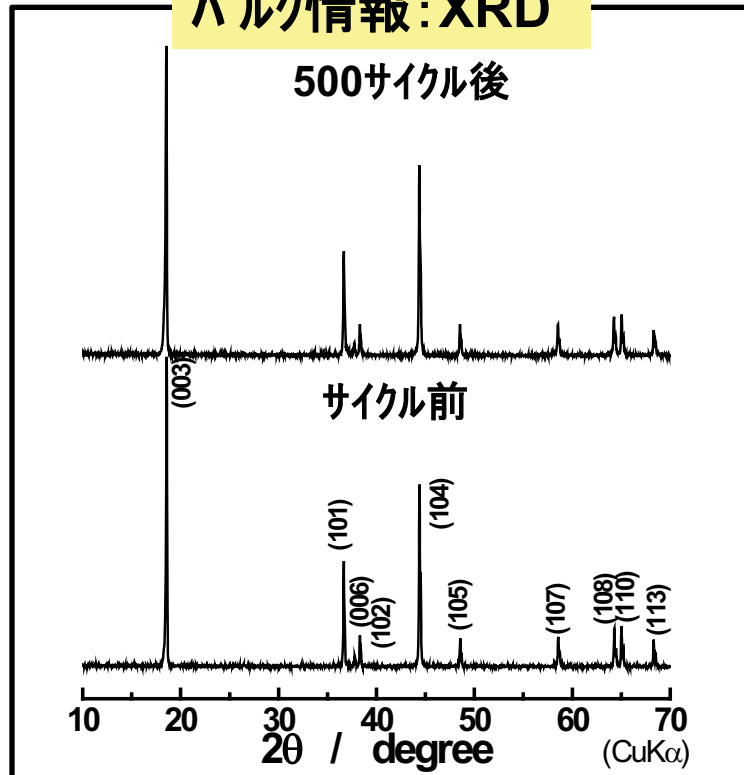
発熱開始温度が高温シフト: 構造安定化

【Cycle ability】

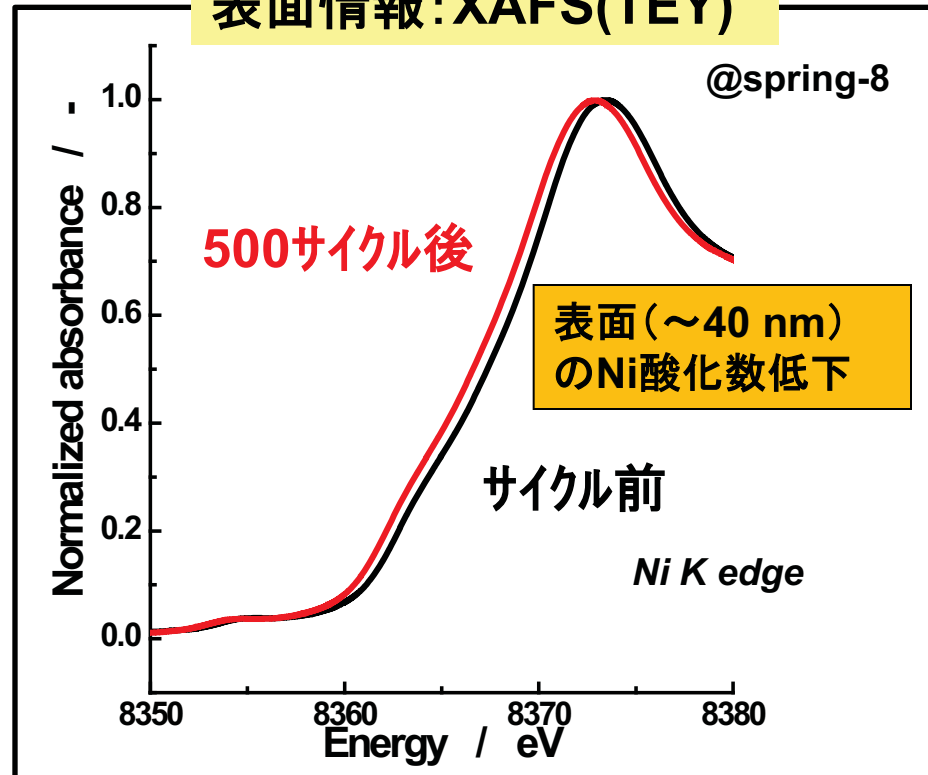


Mn, Mg添加によりサイクル特性向上
60%⇒76%@500cycle

バルク情報: XRD



表面情報: XAFS(TEY)

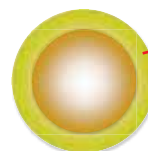


ICP 組成分析

- ・サイクル前: $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$
- ・500サイクル後: $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-x}$

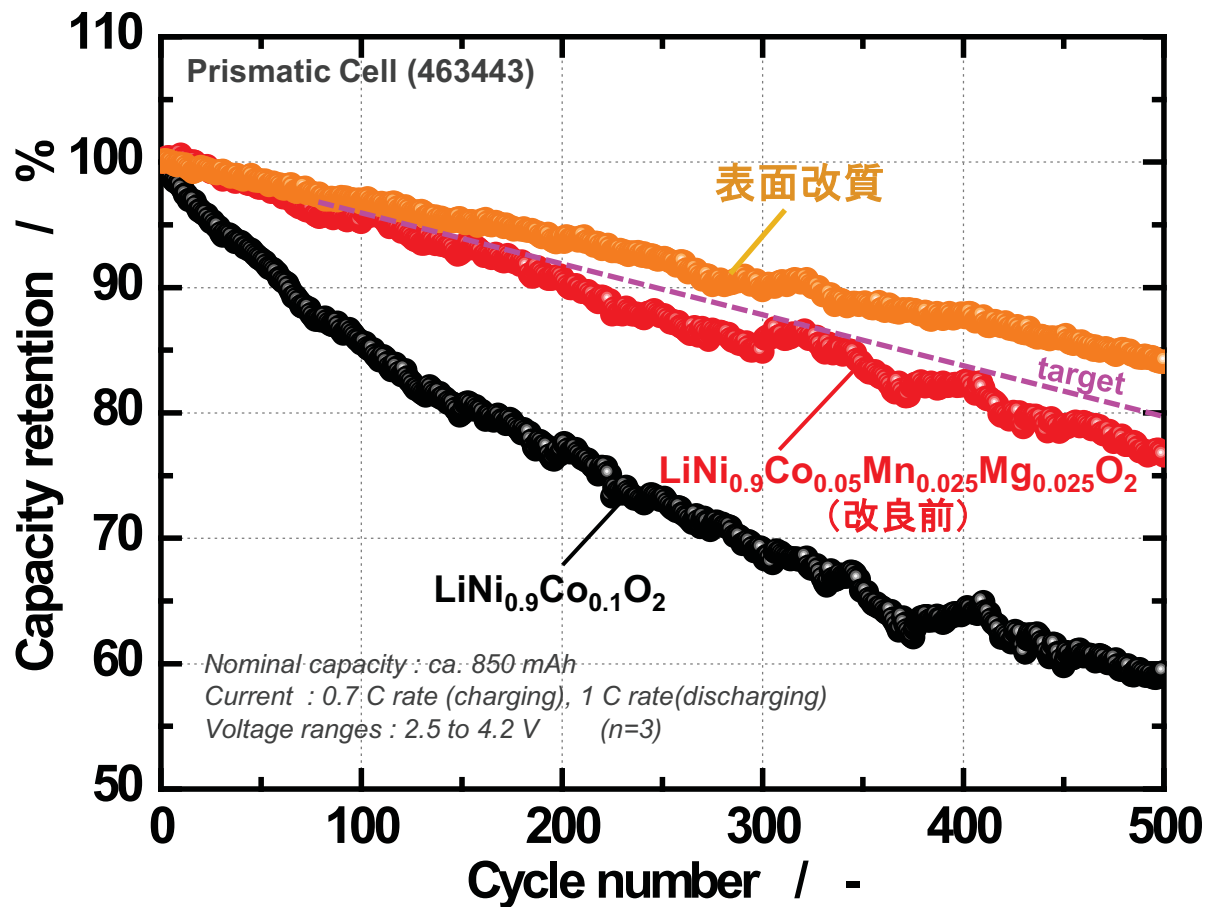
Niは高酸化状態?

正極活物質の想定劣化モデル



- 粒子表面にNiO-like 構造生成 (岩塩ドメイン構造)
- ⇒電気化学的に不活性
- ⇒抵抗相

粒子の高結晶化により比表面積低減、および表面改質
⇒サイクル特性の改良

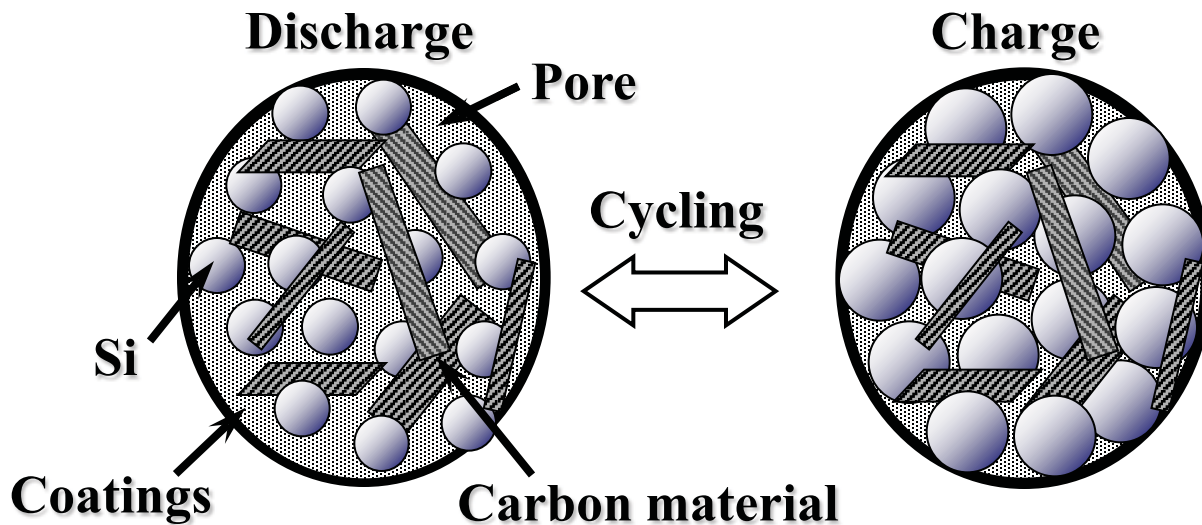
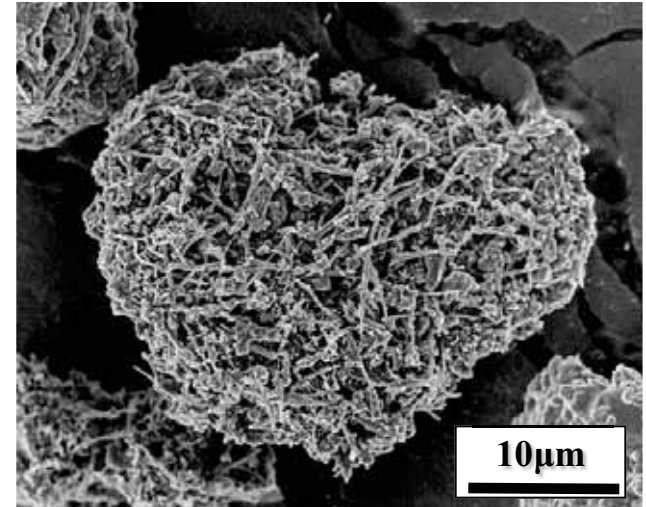


SiOCの充放電反応機構

- Reducing a volumetric expansion of Li-Si anode material for Li insertion
- Improving cycleability of Si anode

Concept for **Porous** Composite Particle

【SEM Image of Porous Si-C Composite】

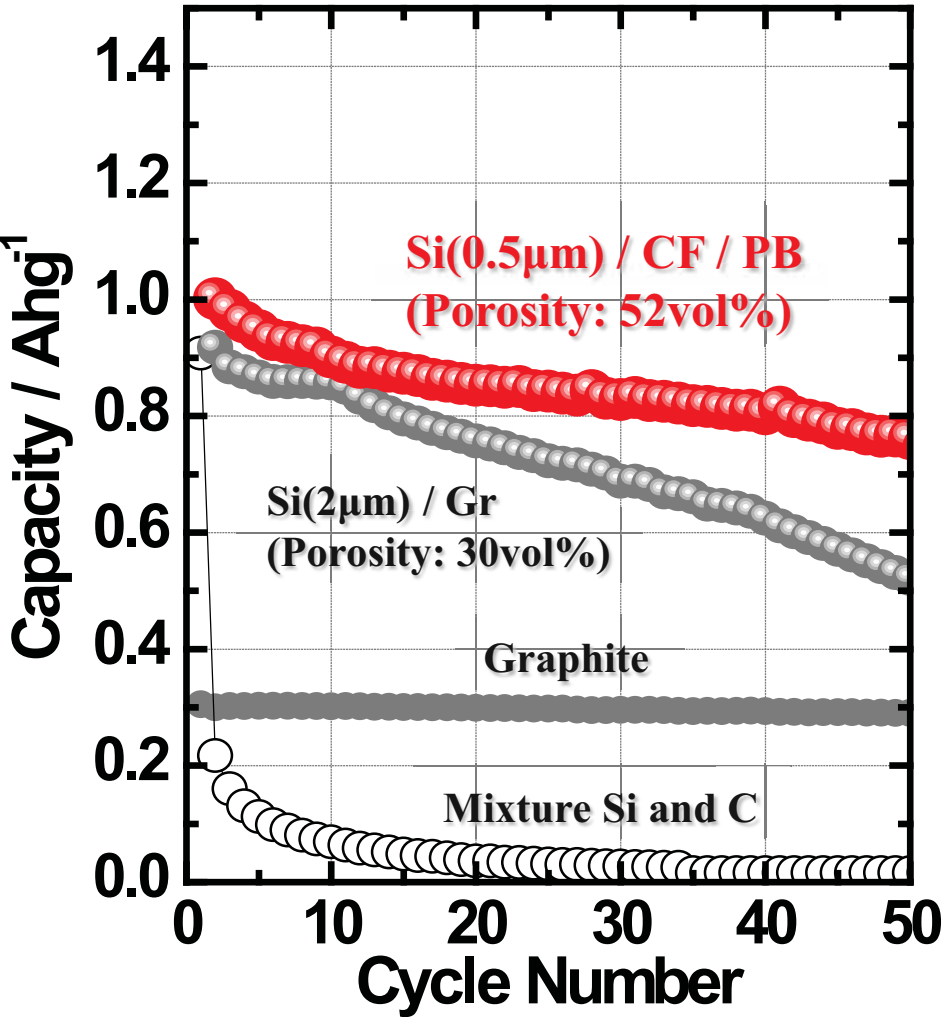
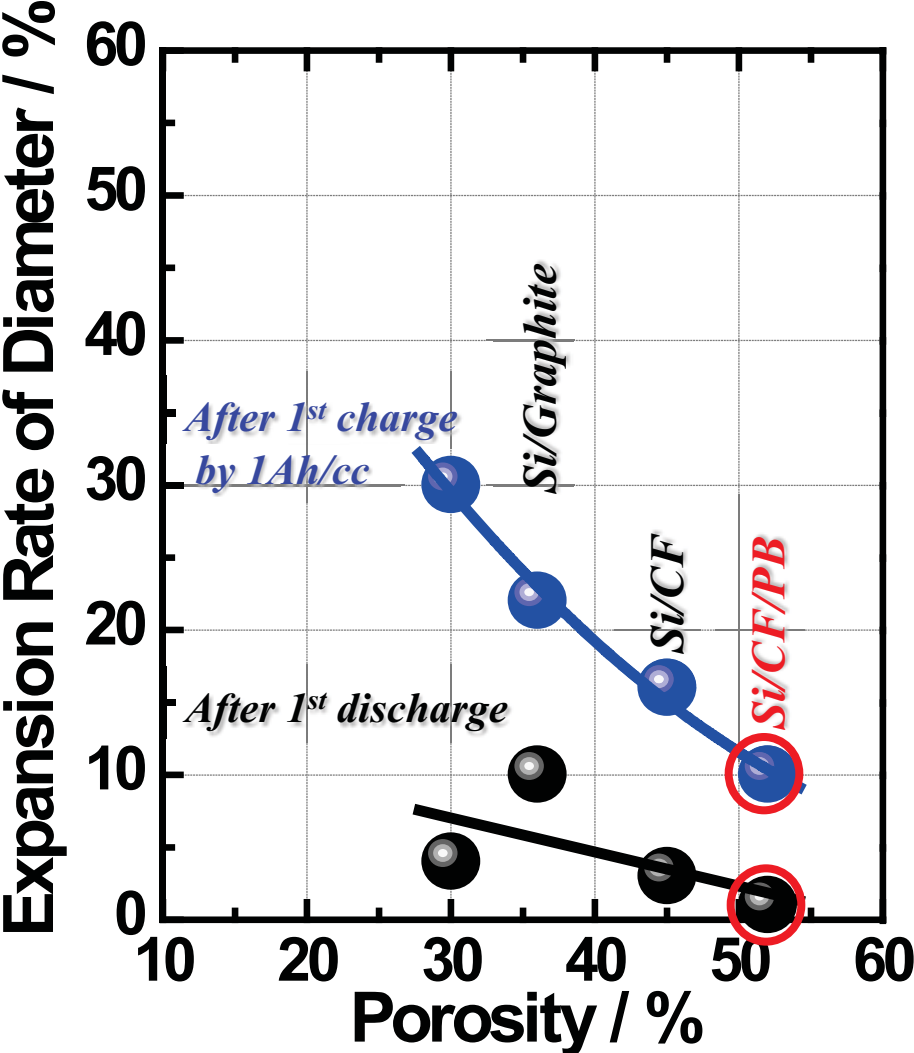


1. To use fine Si powder
2. To granulate fine Si and carbon with pore
3. To coat composites with carbon

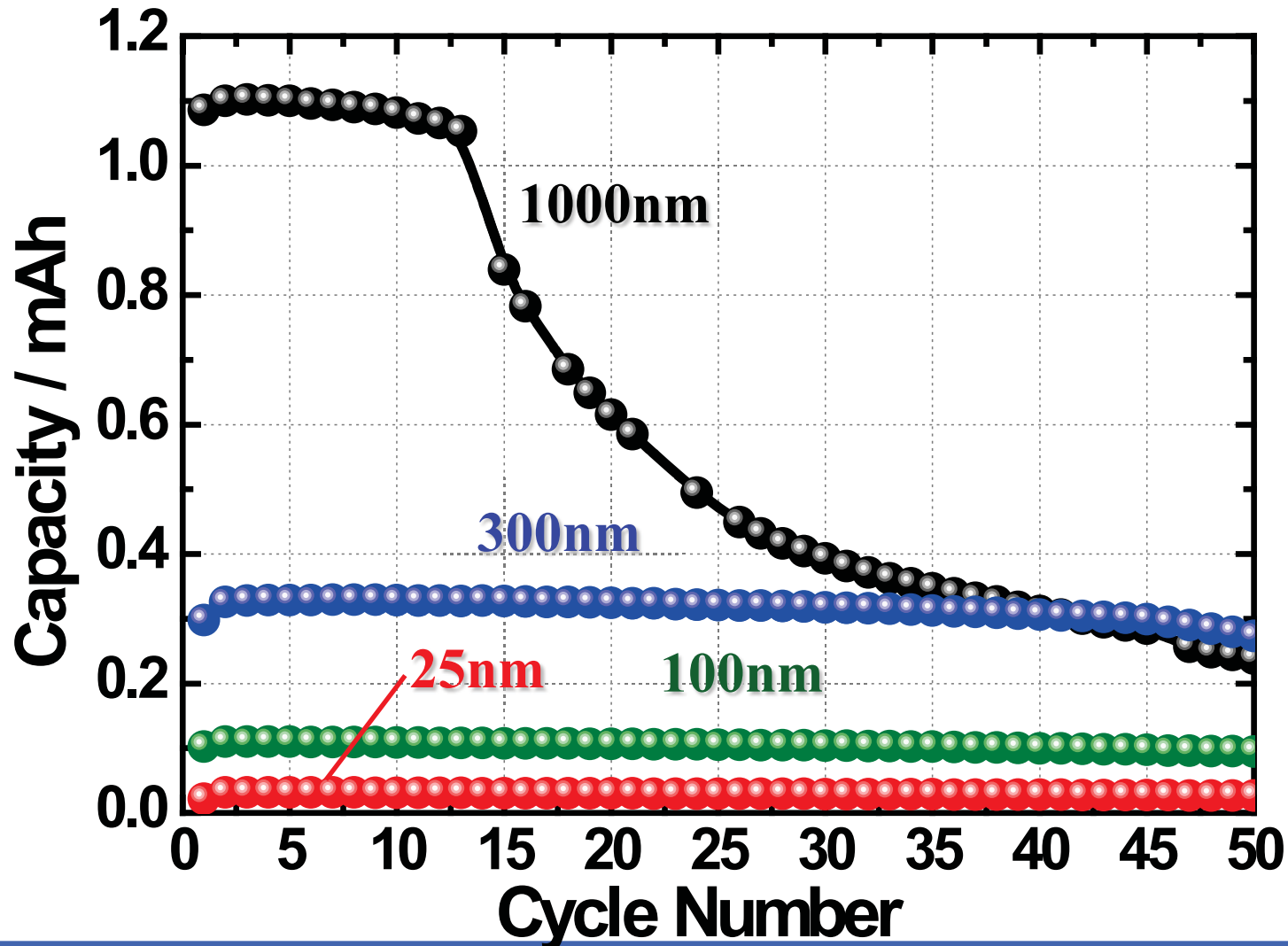
50サイクル後から急激な容量劣化 → Si粒子のさらなる小粒径化必要

【Expansion Rate of Porous Si-C Composite for Cycle】

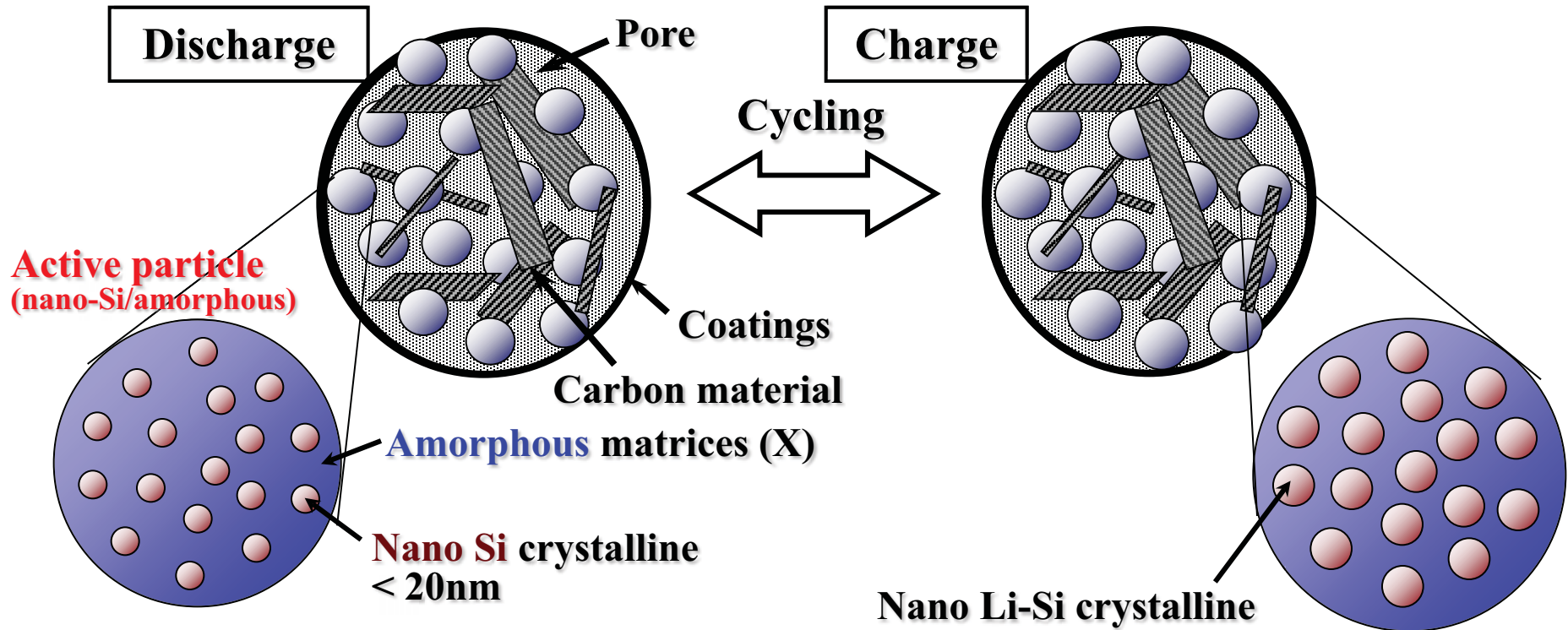
【Cycle Properties of Porous Si-C Composite】



ミクロンSi → 微粉化 → Siサイズはどこまで小さく？
→ 300nm以下では大きな劣化なし



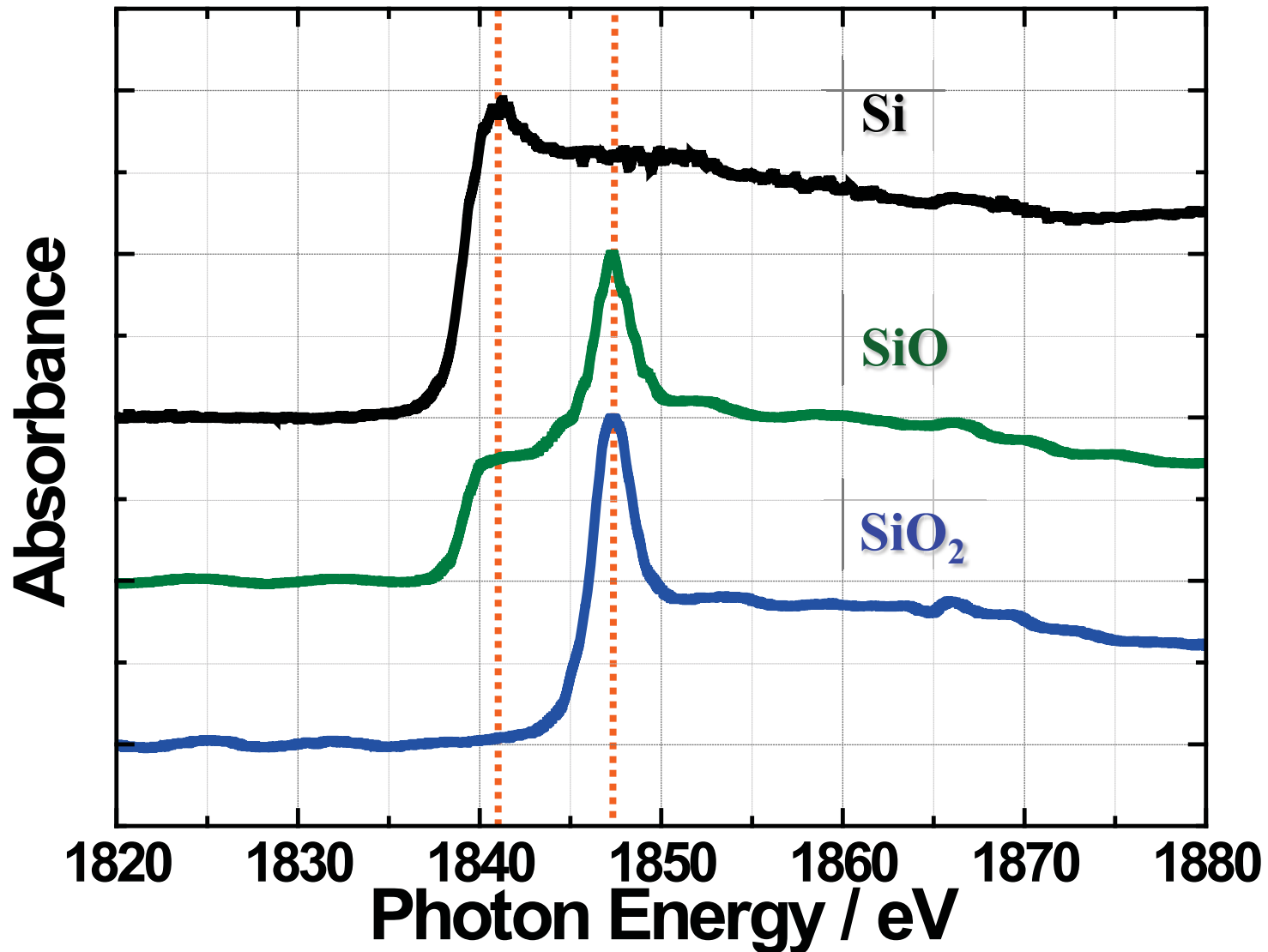
ミクロンサイズSi 微粉化 ナノサイズSi 分散複合化困難 SiO



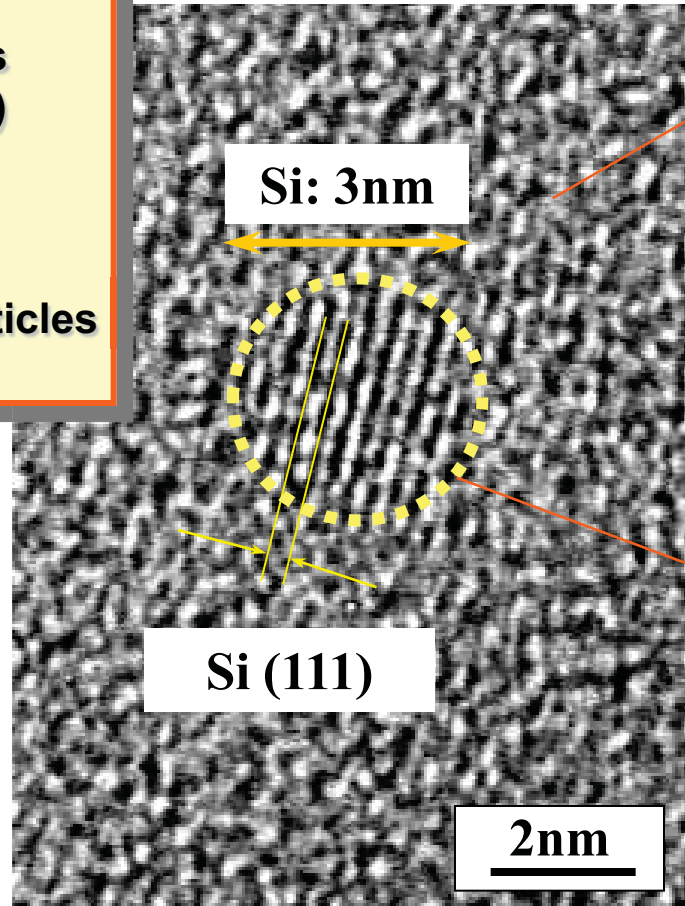
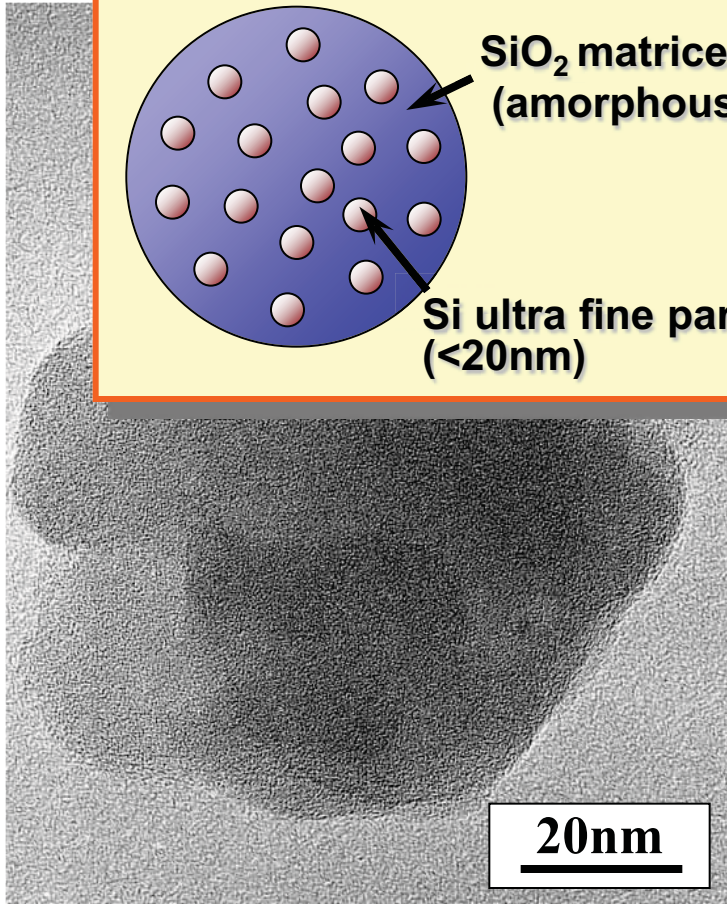
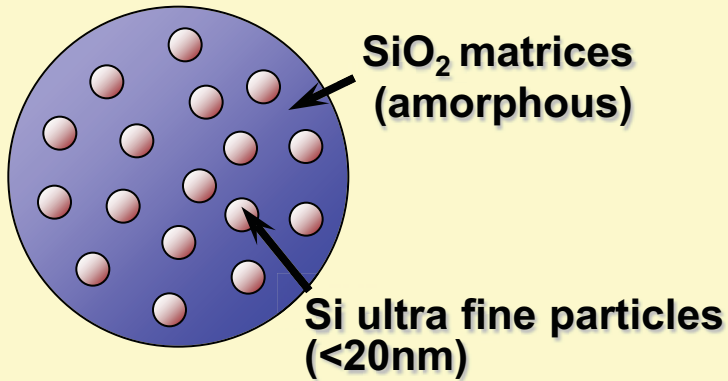
- **Nano-Si** can show improved cycleability without crumbling.
- **Amorphous** matrices can reduce the expansion rate for cycle.

SiO

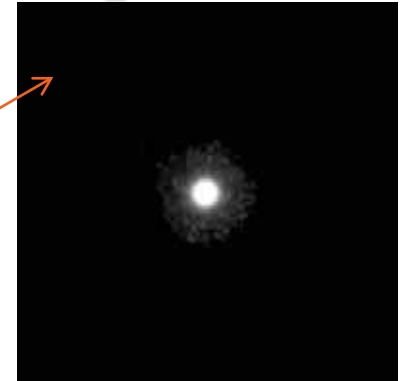
SiO = Si + SiO₂ (いずれもX線的に非晶質)



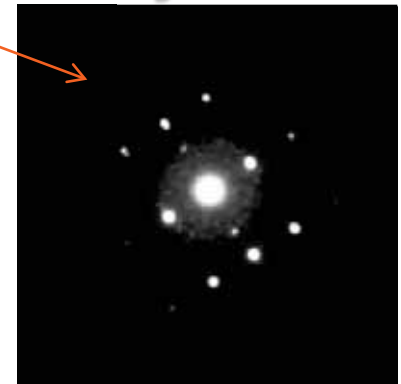
【Schematic Image of SiO】



SiO₂ matrices



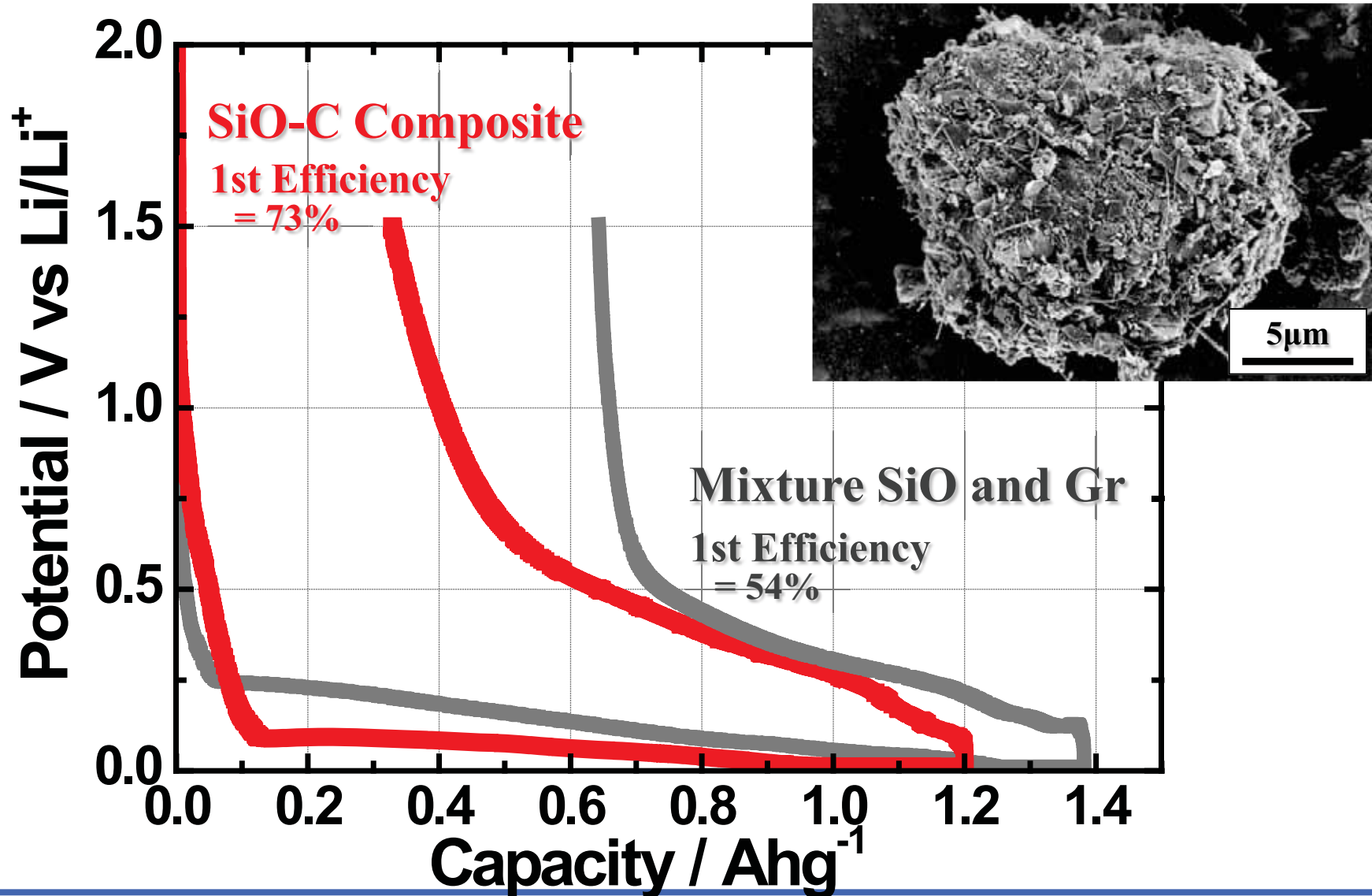
Si crystalline



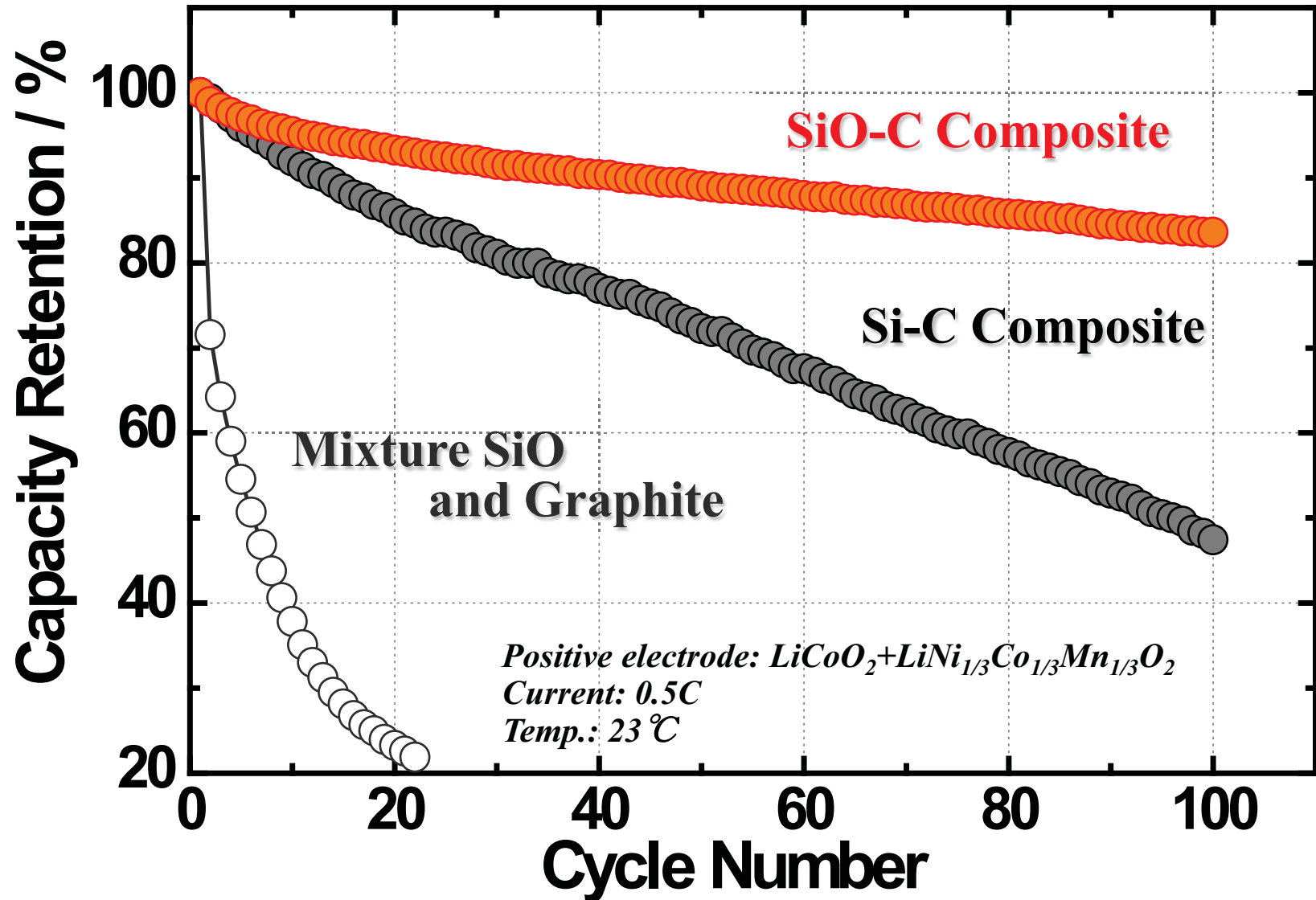
Reference: Y.Nagao, H. Sakaguchi, T. Esaka, et. al., J. Electrochem. Soc., 151, P.1572 (2004).

A.Hohl et al., J. Non-Cryst. Solids, 320, P.255 (2003).

SiOとCの複合化 → 初回効率20%UP



SiOとCの複合化 → サイクル特性大幅%UP



☆ Why does the first efficiency of SiO-C composite increase ?

Experimental Results	Charge Capacity / mAhg ⁻¹	Discharge Capacity / mAhg ⁻¹	1 st Efficiency / % (10mV~1.5V)
SiO-C Composite (per weight of SiO)	1200 (2560)	872 (1869)	73
Mixture SiO + Gr (per weight of SiO)	1382 (2570)	740 (1388)	54

(Assumption)



(Theoretical Value)

Charge Capacity = 3880mAh/g

1st Efficiency = 68%

Inconsistency

Charge & Discharge

XANES and STEM-EELS

→ Li cell

NMR

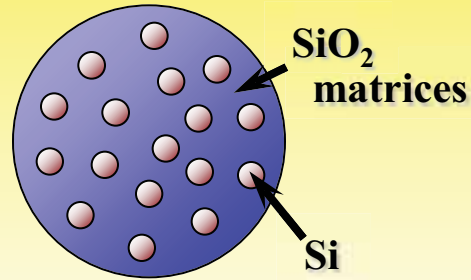
→ Full cell

Charge to **10mV** (Li/Li⁺)
0.25mA/cm² CCCV
(until 0.025mA/cm²)

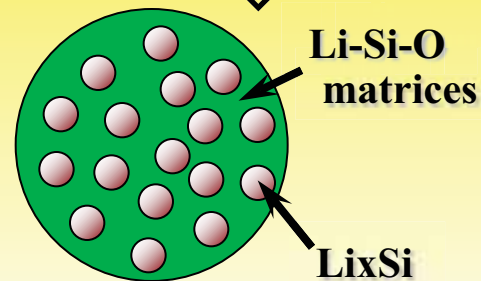
(NMR: 4.2V CCCV)

Discharge to **3V** (Li/Li⁺)
0.25mA/cm² CC

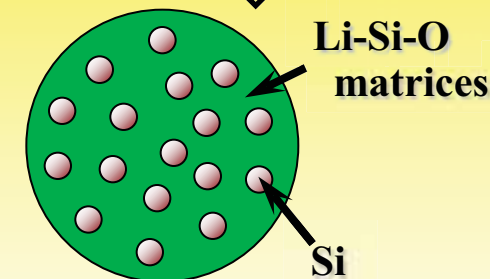
(NMR: 2.5V CC)



Charge



Discharge



Structural Analysis

Extract the sample in Ar

→ Wash with DEC

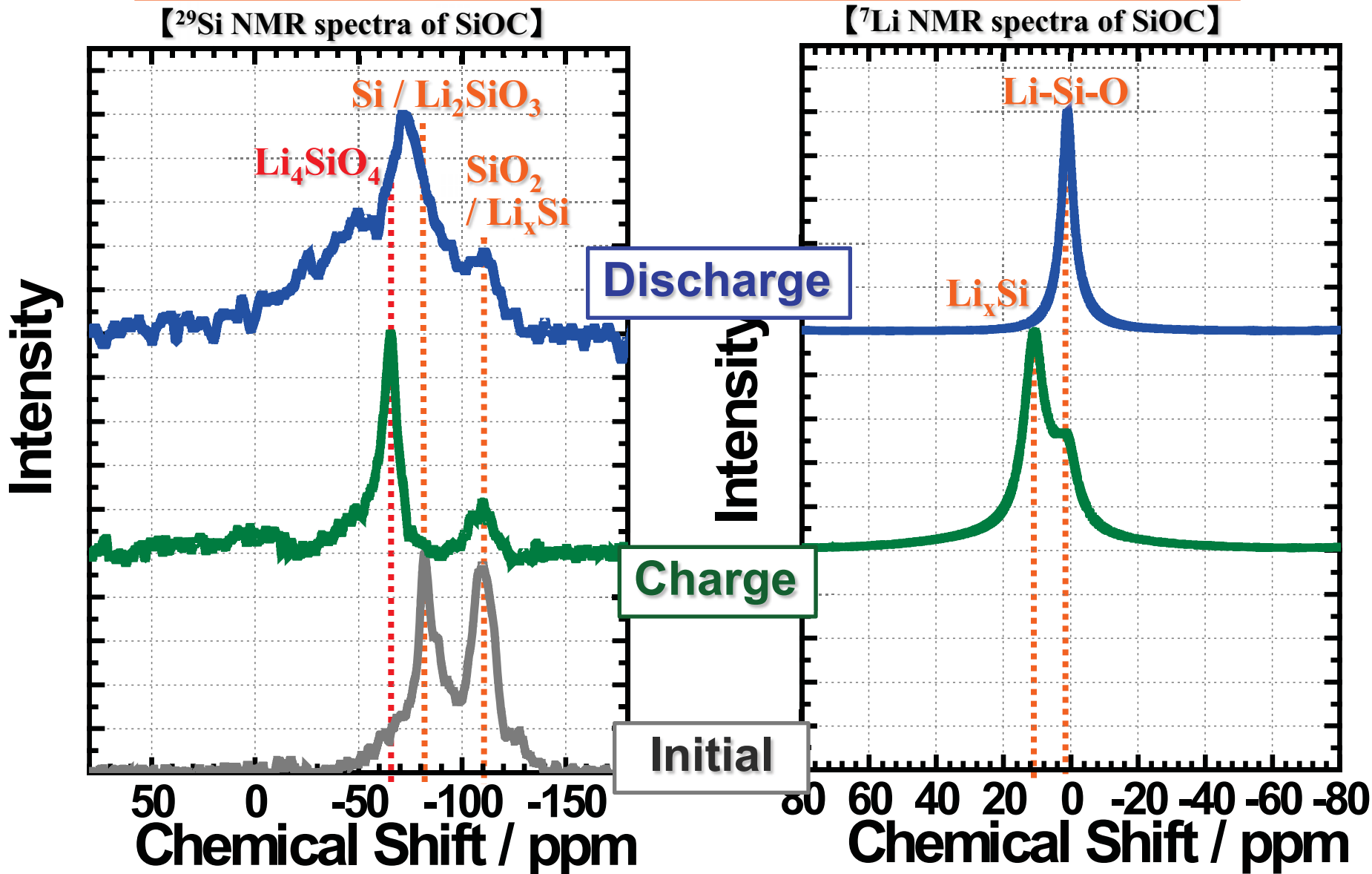
→ Dry and transfer to ...

XANES system in Ar
using Ar flow bag
Measuring in vac.

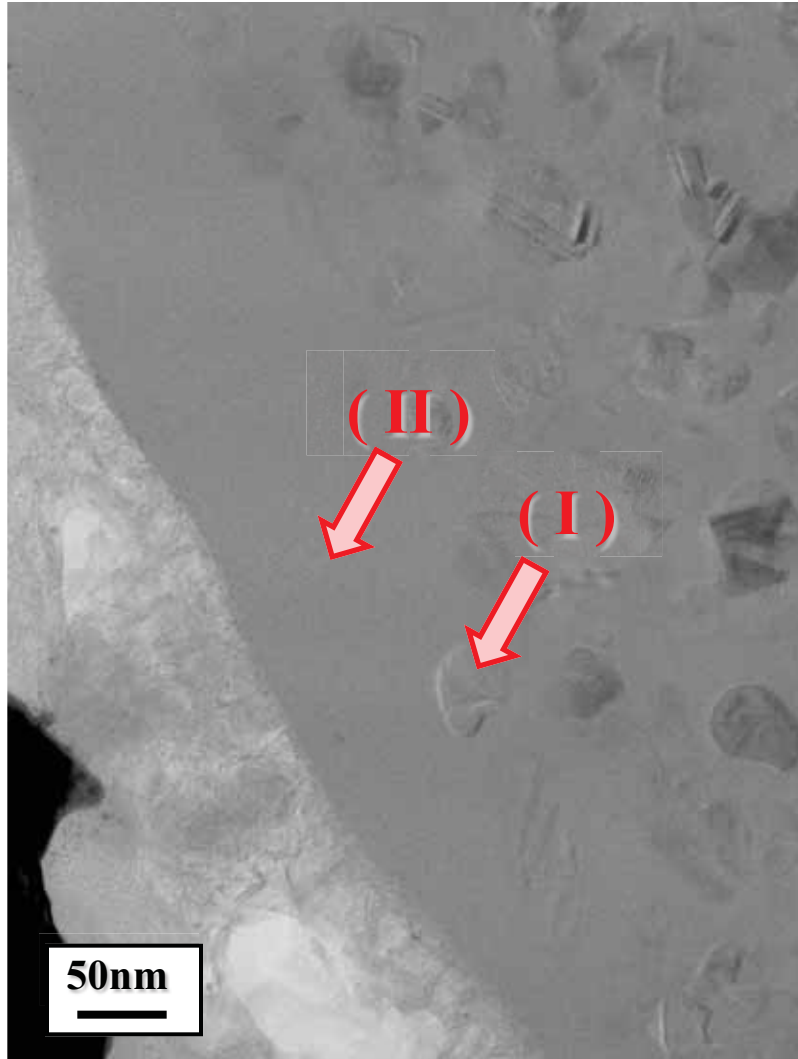
NMR system in Ar
using atmosphere blocking cell
Measuring in Ar

FIB system in Ar
STEM system in vac.
using atmosphere blocking cell
Measuring in vac.

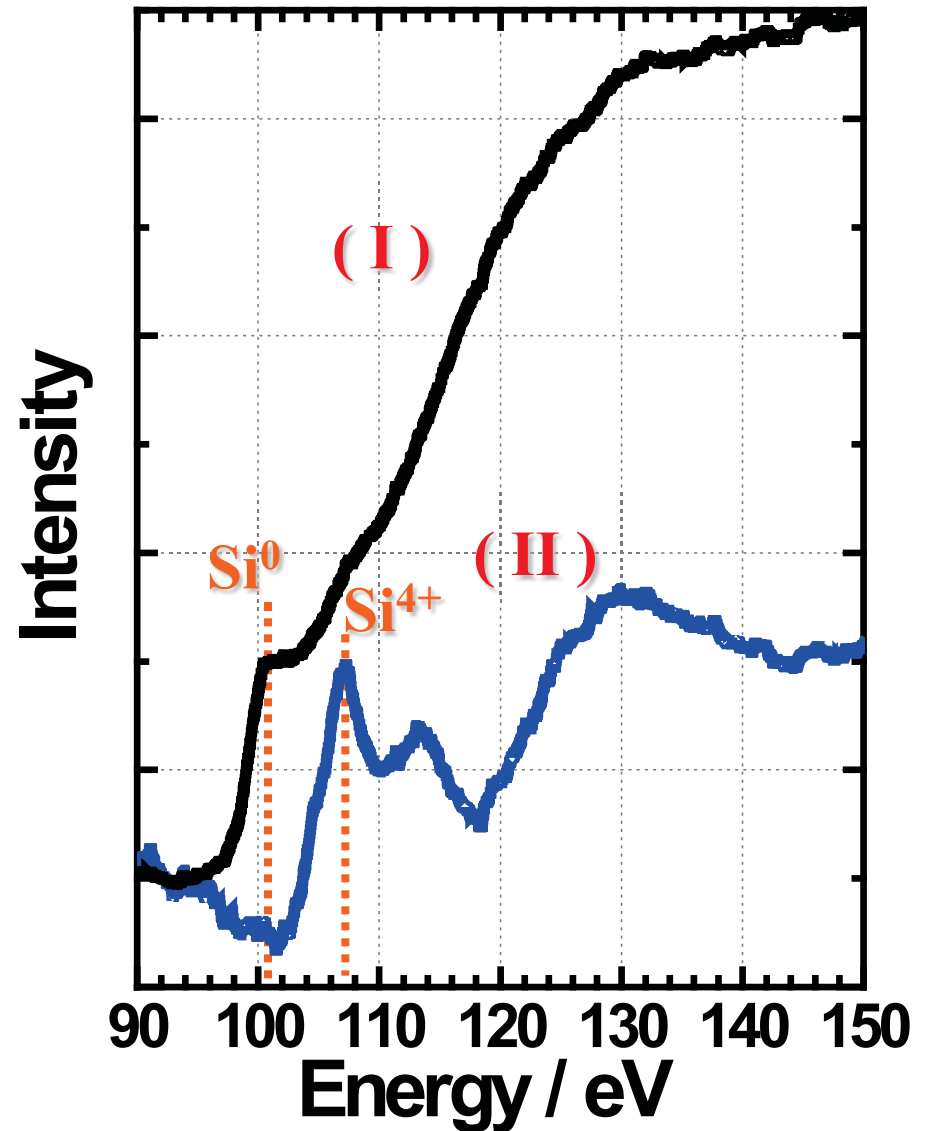
充電状態・放電状態いずれも Li_4SiO_4 の存在を確認



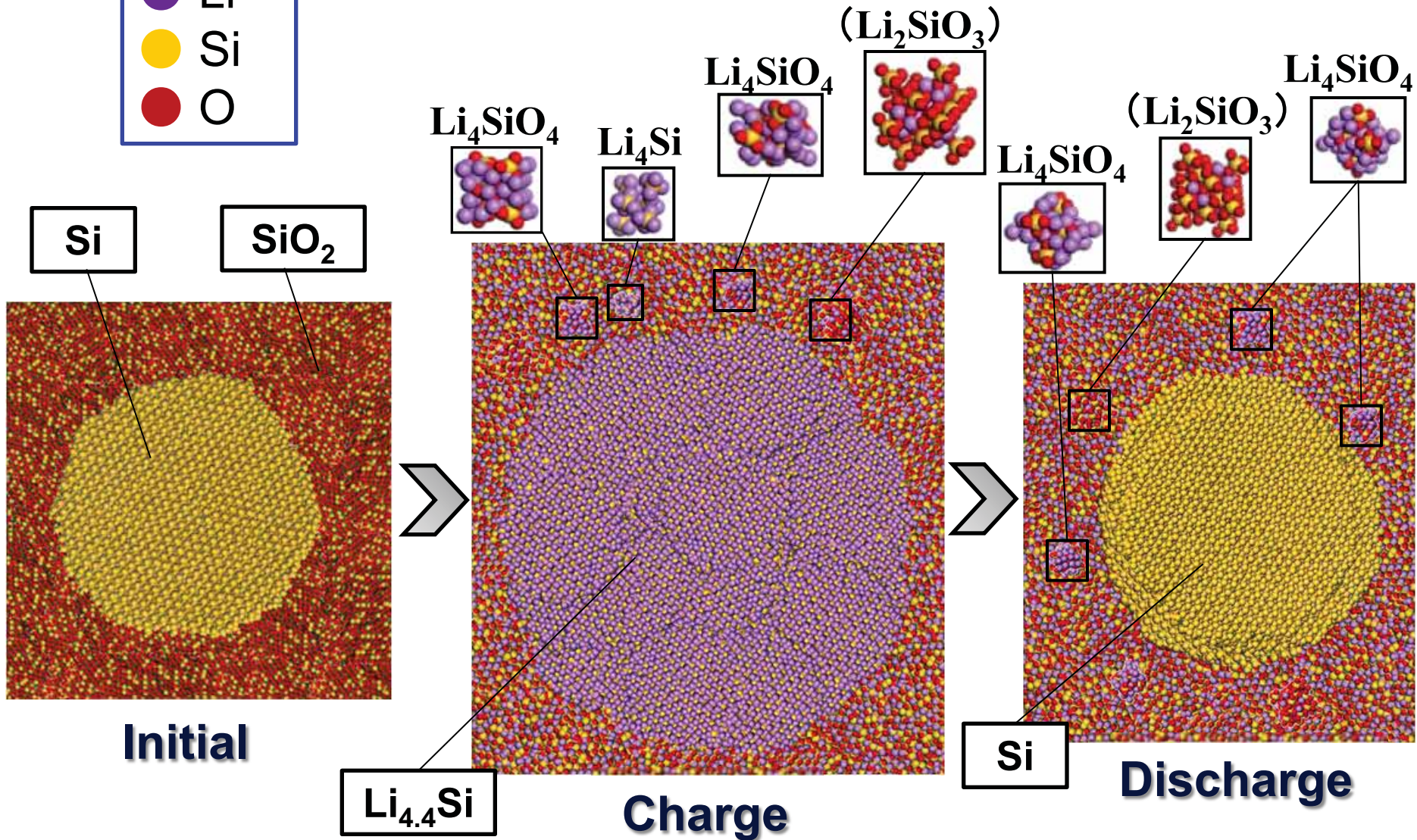
【STEM image of SiOC (discharge state)】



【EELS spectra of SiOC】



Lithium ion conductor



複合化による強固な導電ネットワーク → 本来の充放電反応が結果に反映

Charge Capacity (Qc) and First Efficiency (E_{1st}) of SiO

Experimental Results

Mixture SiO and C: Qc= 2560mAh/g(SiO), E_{1st}= 54%

SiO-C Composite: Qc= 2570mAh/g(SiO), E_{1st}= 73%

Calculated Value (from Analysis)

Reaction : 4SiO + 17.2Li → 3(SiLi_{4.4}) + Li₄SiO₄

Qc= 2610mAh/g, E_{1st}= 76.7%

Good Agreement

2Si + 8.8Li → 2(SiLi_{4.4})

2SiO₂ + 8.4Li → SiLi_{4.4} + Li₄SiO₄ (irreversible phase)

Causing a superior battery properties

Causing an increase in Si size

- ▶ 高容量電池材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ およびSiOCについて放射光を用いた構造解析を行った。
- ▶ $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ は Ni^{2+} がLi層に混入する構造変化を引き起こす。
- ▶ $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ のサイクル劣化は粒子表面近傍で上記の構造変化が起きたためである。
- ▶ MnおよびMgの添加による構造安定化、および表面改質により $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ のサイクル特性向上を実現した。
- ▶ SiOはSiと SiO_2 の複合体であり、アモルファス SiO_2 中にナノSiが分散した構造であった。
- ▶ SiOは充放電後にLi-Silicateが生成していた。