

# リチウムイオン電池スピネル型材料の理解

佐藤吉宣<sup>A</sup>, 下西裕太<sup>A</sup>, 伊東真一<sup>B</sup>, 浅井英雄<sup>B</sup>, 清水皇<sup>B</sup>,  
高井茂臣<sup>C</sup>

A 株式会社デンソー 研究開発2部

B 株式会社デンソー 材料技術部

C 京都大学 大学院 エネルギー科学研究科

**TOPIC1. Al置換した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の電子構造・電荷補償機構**

**TOPIC2.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に関する研究**

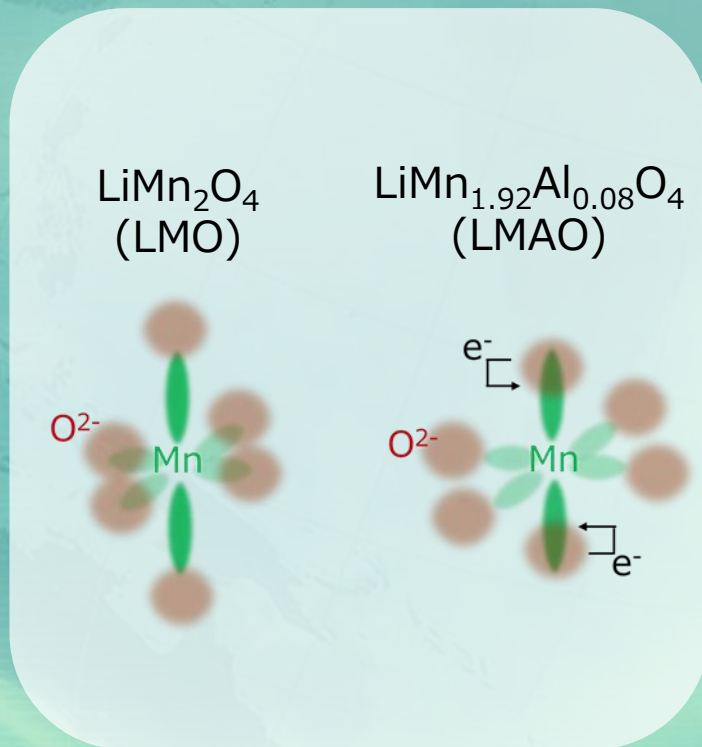
2017.03.06 あいちシンクロトロン光センター成果発表会

# Al置換したLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電子構造・電荷補償機構

## -概要-

Al置換したLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>および比較のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に対してUPS/XAFS測定を行い、

- ・ 電子構造のアサイメント
- ・ MnO<sub>6</sub> 8面体の対称性の向上
- ・ 充放電時のO2p電子の電荷補償の増加が確認された。



2017.03.06 あいちシンクロトロン光センター成果発表会

## 電子構造/電荷補償機構に着目したリチウムイオン電池正極の理解

### 5V級正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電子構造理解<sup>[1]</sup>

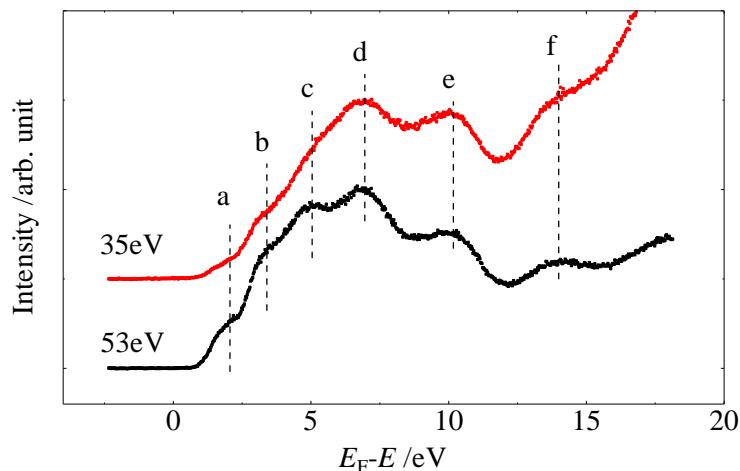


図. エネルギー可変UPSを用いた価電子帯電子構造の測定結果

### 5V級正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の電荷補償機構の理解<sup>[2]</sup>

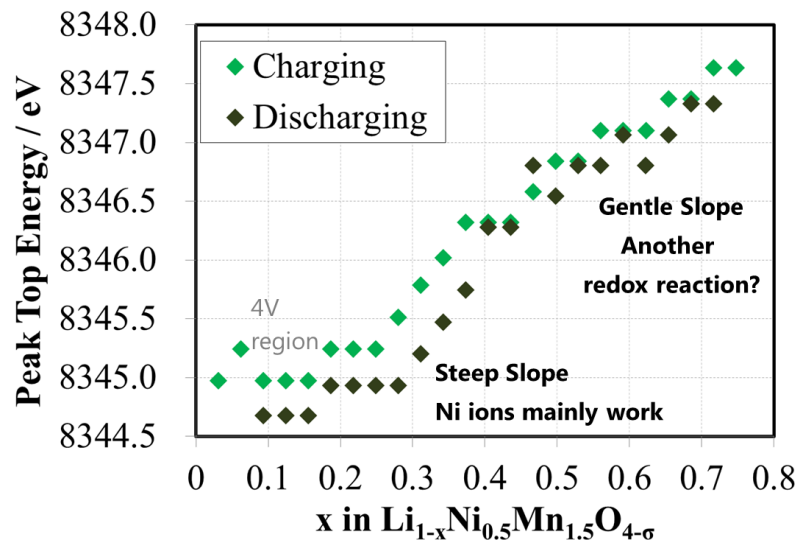


図. 充放電中のNi K端XAFSピークトップエネルギー変化

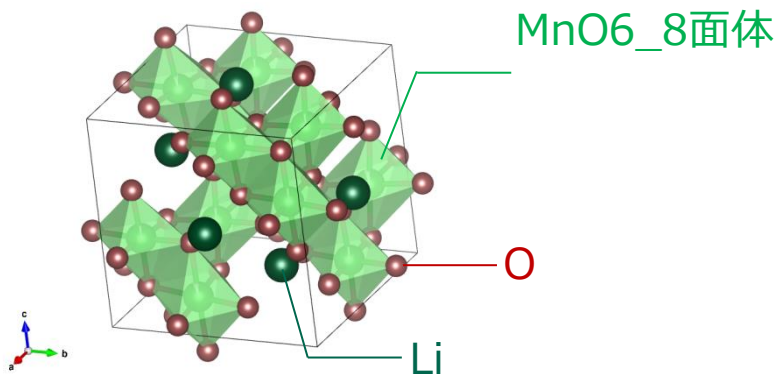
[1] あいちSR2015年度 成果報告書

[2] Y.Satou et al., Prime2016 @Hawaii

有望材料であるがその耐久性向上には未だ予知がある

## LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の特徴

- ・ 安定な資源量
- ・ 高い安全性
- ・ 耐久性に改善余地



スピネル型結晶構造 (空間群:  $Fd\bar{3}m$ )

[1] VESTAで描写, K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276(2011).

## 元素置換による耐久性向上

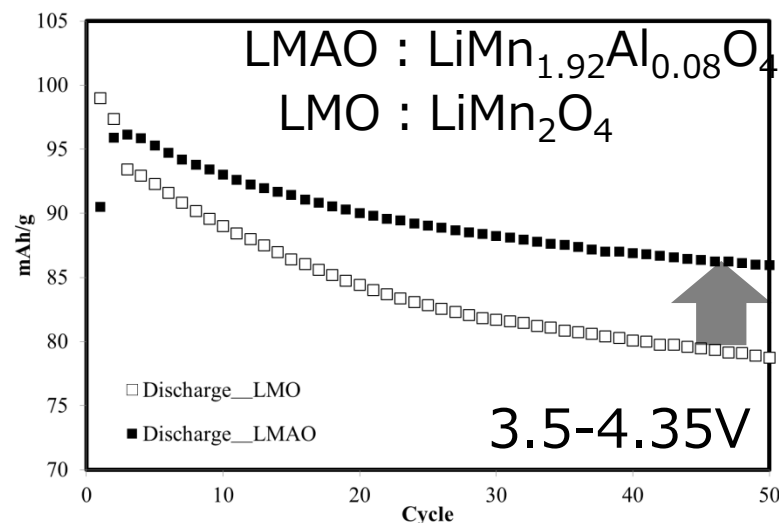


図. Al置換LiMn<sub>1.92</sub>Al<sub>0.08</sub>O<sub>4</sub>によるサイクル特性の向上(弊社)

⇒より良い置換元素・材料設計のために耐久性向上メカニズム理解は重要

モテル正極 AI置換LMOを用い電子構造/電荷補償機構の変化を確認

## 本研究

AI置換に伴う電子構造/電荷補償機構の変化を確認する

- 1 価電子帯の電子構造把握
- 2 電荷補償(電池反応時の電子利用)機構の把握



## 将来研究

電子構造/電荷補償機構変化の結果に基づき、  
耐久性向上メカニズムを解明



## エネルギー可変UPS / *in-situ* XAFSの適用

### エネルギー可変UPS測定

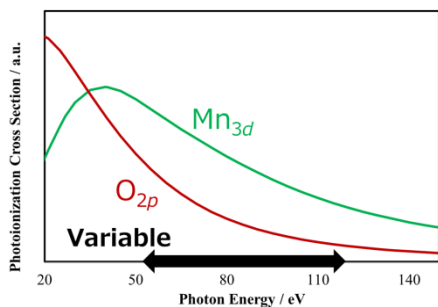


図.  $Mn_{3d}$ ・ $O_{2p}$ 軌道  
電子イオン化断面積[1]

[1] J.J. Yeh, Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PE (USA), 1993

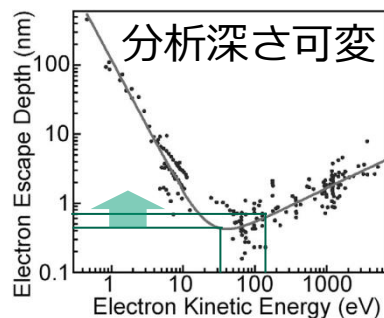
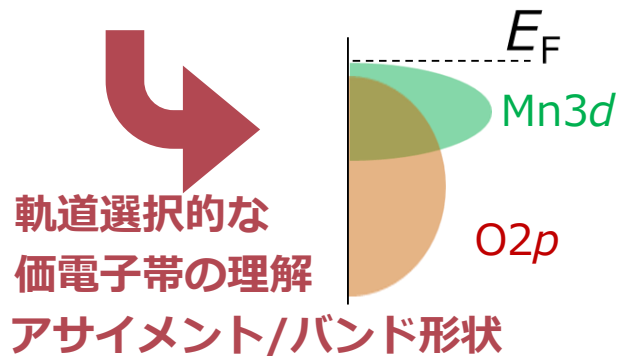


図. ユニバーサル  
カーブ[2]

[2] S. Tsuda, T. KISS and S.SHIN, J. Vac. Soc. Jp.,51, 335, 2008



### *in-situ* XAFS測定

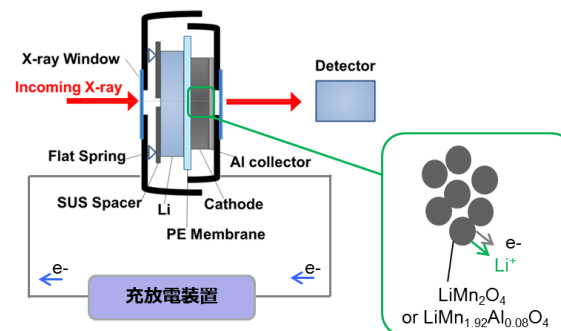
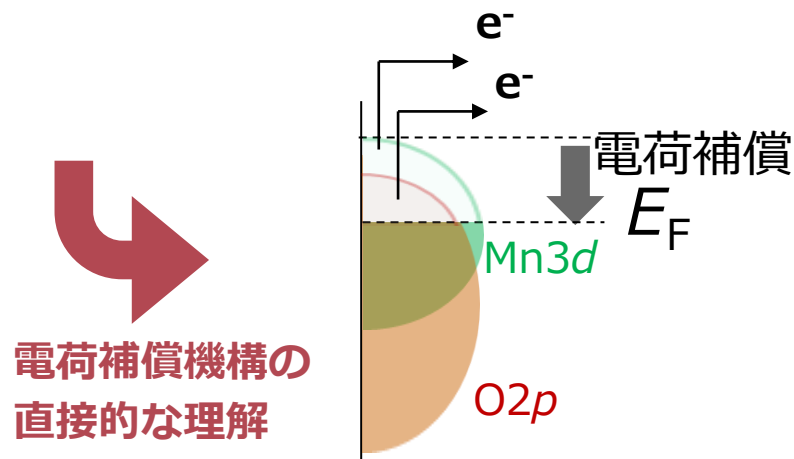


図. *in-situ* XAFS 装置 模式図



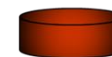
## エネルギー可変UPS測定

サンプル：LMO, LMAO Arボックス中で劈開

測定装置：あいちSR BL7U

測定条件：入射光エネルギー  $h\nu=35,38,53,120$  eV

Pelleted  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  /  $\text{LiMn}_{1.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_4$



Cleavage in Ar filled box



Measured XPS/UPS in Synchrotron

Ultraviolet (various incident energy)



## *in-situ* XAFS

セル：2032コイン型ハーフセル (X線窓付)

正極：LMO(LMAO)/AB/PVDF = 80/10/10(wt.%)

測定レート/範囲：0.5C/3.5-4.35V

測定装置：あいちSR BL5S1

XAFS測定条件：Mn K-edge XAFS

スキャン：ステップスキャン 80sec./scan

解析：Athena/Artemisを利用<sup>[1]</sup>

## サンプル

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_4$

[1] Ravel B.; Newville, M. J. Synchrotron Rad. 2005, 12, 537-541.

## バンド/半導体特性のアサイメントおよびバンドの形状変化を把握

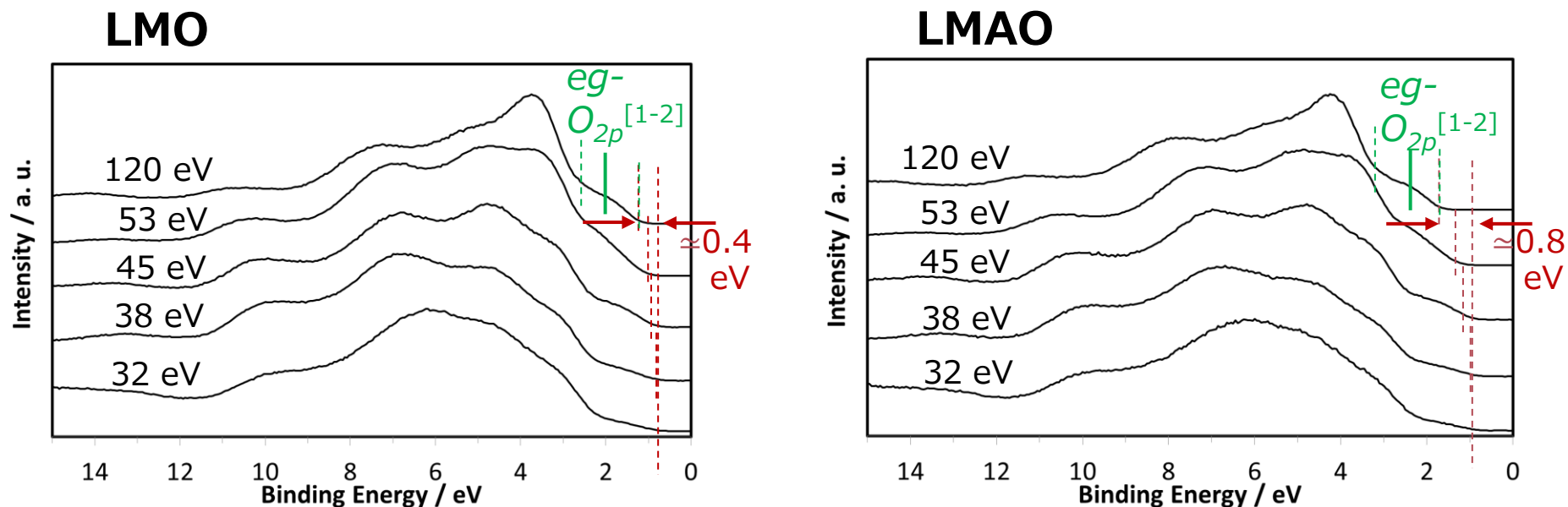


図. 可変紫外光エネルギーによるUPS測定結果

[1] E. Iguchi, T. Tokuda, H. Nakatsugawa, and F. Munakata, Journal of Applied Physics, 91(2002)

[2] S. Shi, D. Wang, S. Meng, L. Chen, and X. Huang, Physical Review B, 115130(2003)

バンド/半導体特性のアサイメント

先行文献通りの価電子帯<sup>[1-2]</sup>/ n-型半導体特性<sup>[1]</sup>を確認  
ベンディングはLMAOで大 ⇒ 対称性の増加を示唆

バンド形状の把握

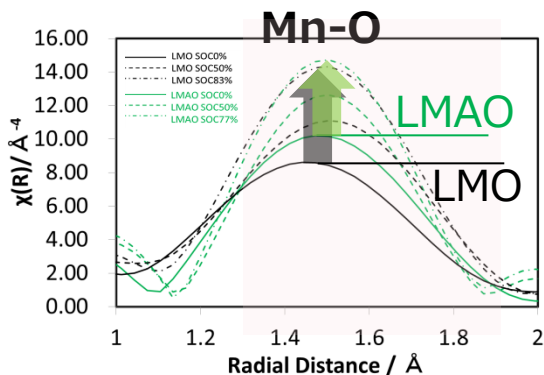
$eg-O_{2p}$ バンド幅LMAOで大\* ⇒  $E_F$ 直下での混成増加示唆

\*バンド形状の詳細は現在解析中



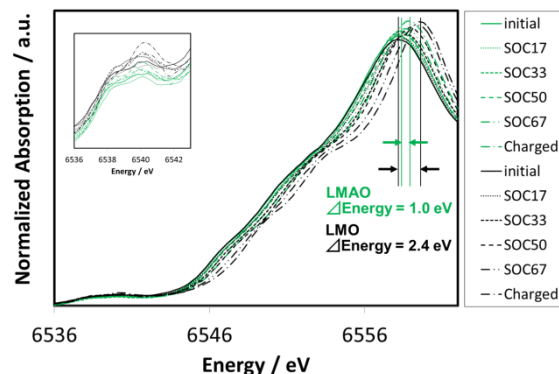
## Al置換による対称性の変化 および 電荷補償機構を把握

### EXAFS



**LMAO**  
 充電中を  
 通じて  
 Mn-Oの  
 強度が強い  
 ⇒Y.T.効果の  
 抑制？

### XANES



**LMAO**  
 ピークトップ  
 エネルギー値  
 変化小  
 プレエッジ強度  
 変化率[1]小

図. 充電中のFT-EXAFS動径分布

Mn-OのFEFFフィッティング(SOC=0%)※

	Number of Short+long bonding (Mn-O)	r-short	r-long	average r	σ²
LMAO	6+0	1.920	-	1.920	0.004
LMO	5+1	1.890	2.080	1.921	0.004

※解析中

図. 充電中のMn K-edge XANESパターン

[1] Deb, A.; Bergmann, U.; Cramer, U.P.; Cairns, E.J. *J. App. Phys.* **2006**, *99*, 063701.

MnO6\_8面体の対称性確認

電荷補償機構の把握

解析結果はAl添加による対称性の増加を示唆

⇒UPS結果を支持

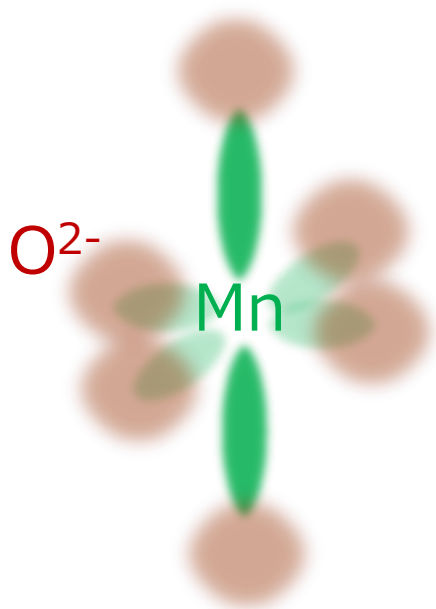
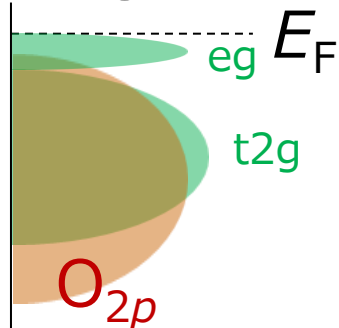
Al添加によりMnの価数/プレエッジ強度の変化率減少

⇒電荷補償にはE<sub>F</sub>直下の特定の酸素電子が寄与

LMAOは $e_g$ - $O_{2p}$ 混成が強い電子構造をとり特定の酸素からの電荷補償が増大

## Al置換による電子構造および電荷補償機構の変化

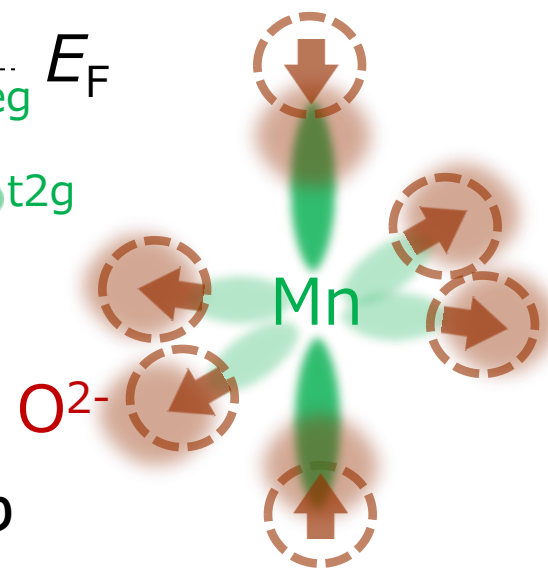
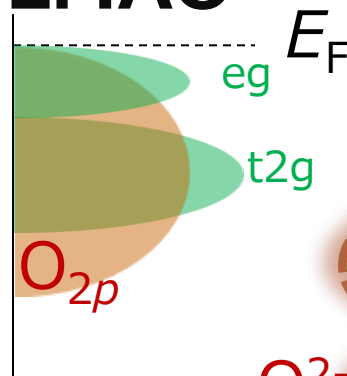
### LMO



8面体の  
対称性が低い

$E_F$ 直下の軌道混成( $Mn^{3+}e_g-O_{2p}$ )が小

### LMAO



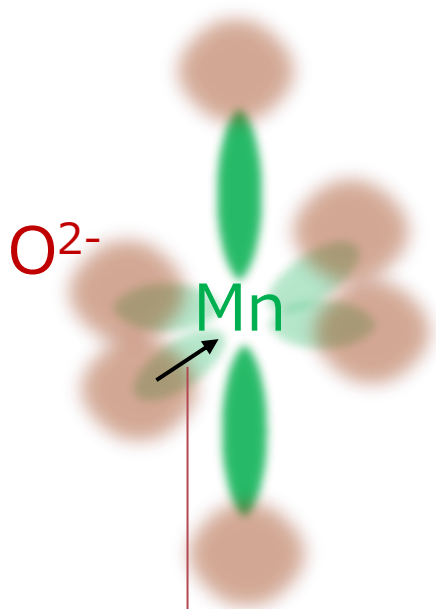
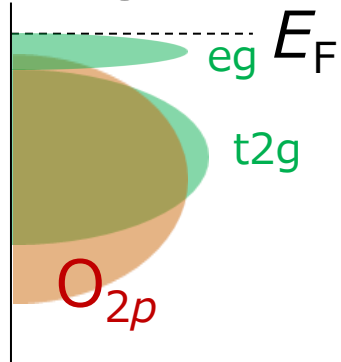
Al置換により  
8面体の  
対称性が高まる

$E_F$ 直下の軌道混成( $Mn^{3+}e_g-O_{2p}$ )が増加

LMAOは $e_g$ - $O_{2p}$ 混成が強い電子構造をとり特定の酸素からの電荷補償が増大

## Al置換による電子構造および電荷補償機構の変化

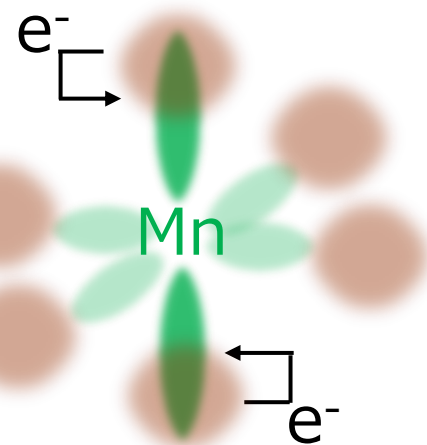
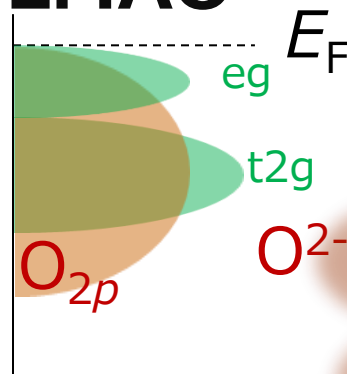
### LMO



8面体の  
対称性が低い

充電時には  
Mnイオンの平均価数が  
LMAOより高くC.T.が  
増加?

### LMAO



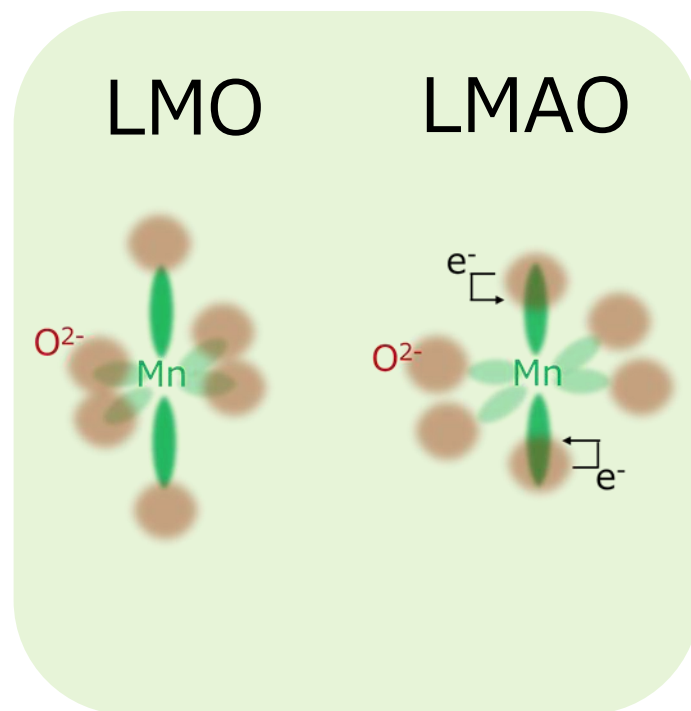
Al置換により  
8面体の  
対称性が高まる

充電時は特定の酸素電子による  
電荷補償の結果、Mnイオンの平均価数  
はLMOより小さい

モデル正極 Al置換LMOを用い電子構造/電荷補償機構の変化を確認

## 結論

- 先行研究通りのバンド構造・半導体n型特性のアサインに成功。
- LMAOはLMOに対し対称性の高いMnO<sub>6</sub>八面体を含むことを確認。
- LMAOはO2p電子の電荷補償への寄与が大きいことを確認。



## 今後の予定

電子構造変化の観点から、耐久性向上メカニズムの解明

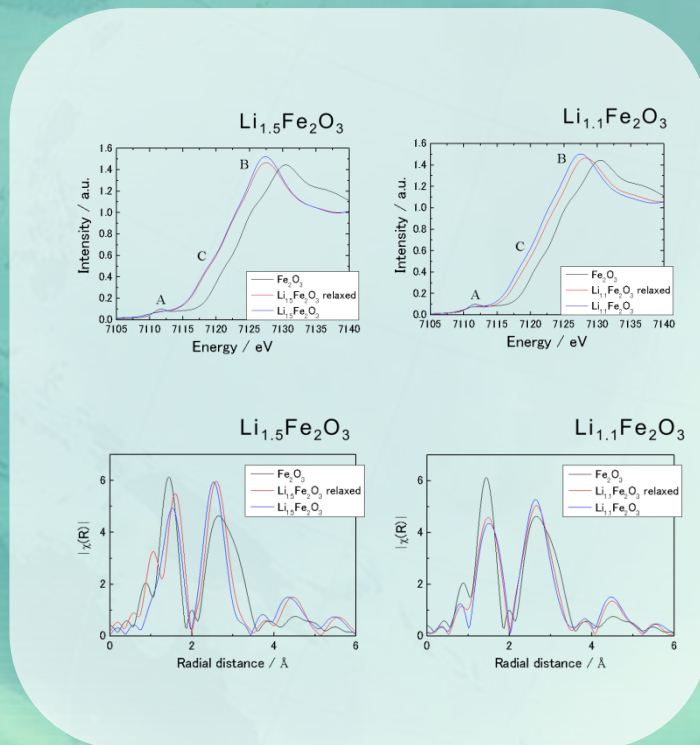
# $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に関する研究

-概要-

Li挿入停止後の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の緩和過程をXAFSにて押さえた。

その結果、

XANES領域/EXAFS領域のスペクトルから緩和現象を示唆するデータを得た。



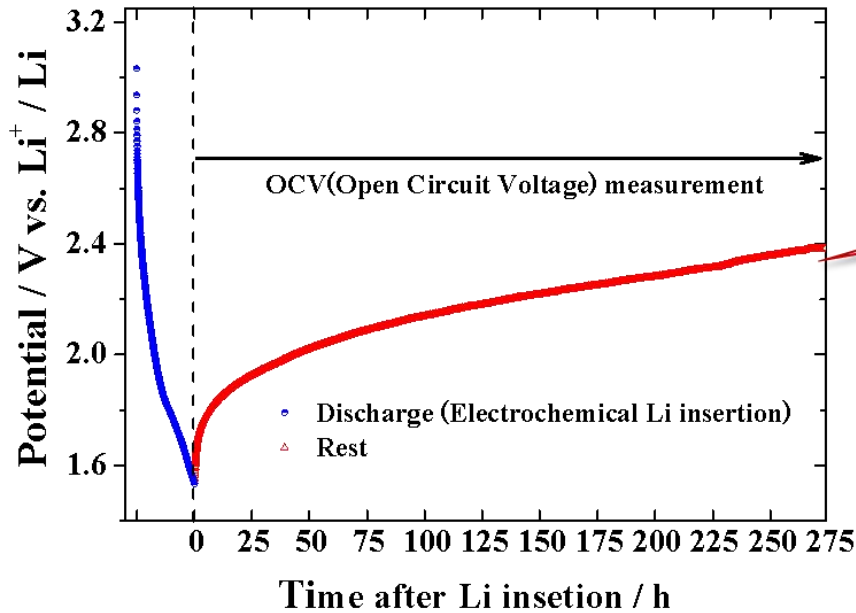
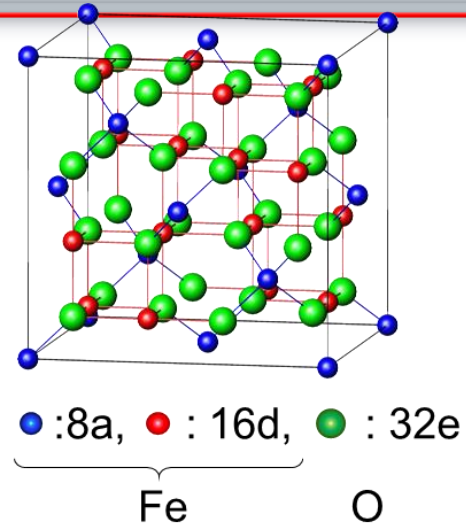
2017.03.06 あいちシンクロトロン光センター成果発表会

# $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

スピネル型構造を示し、Liの還元電位に対して  
1.2 – 2 VでLiを挿入可能



リチウムイオン二次電池の負極材料として期待



電位が次第に変化

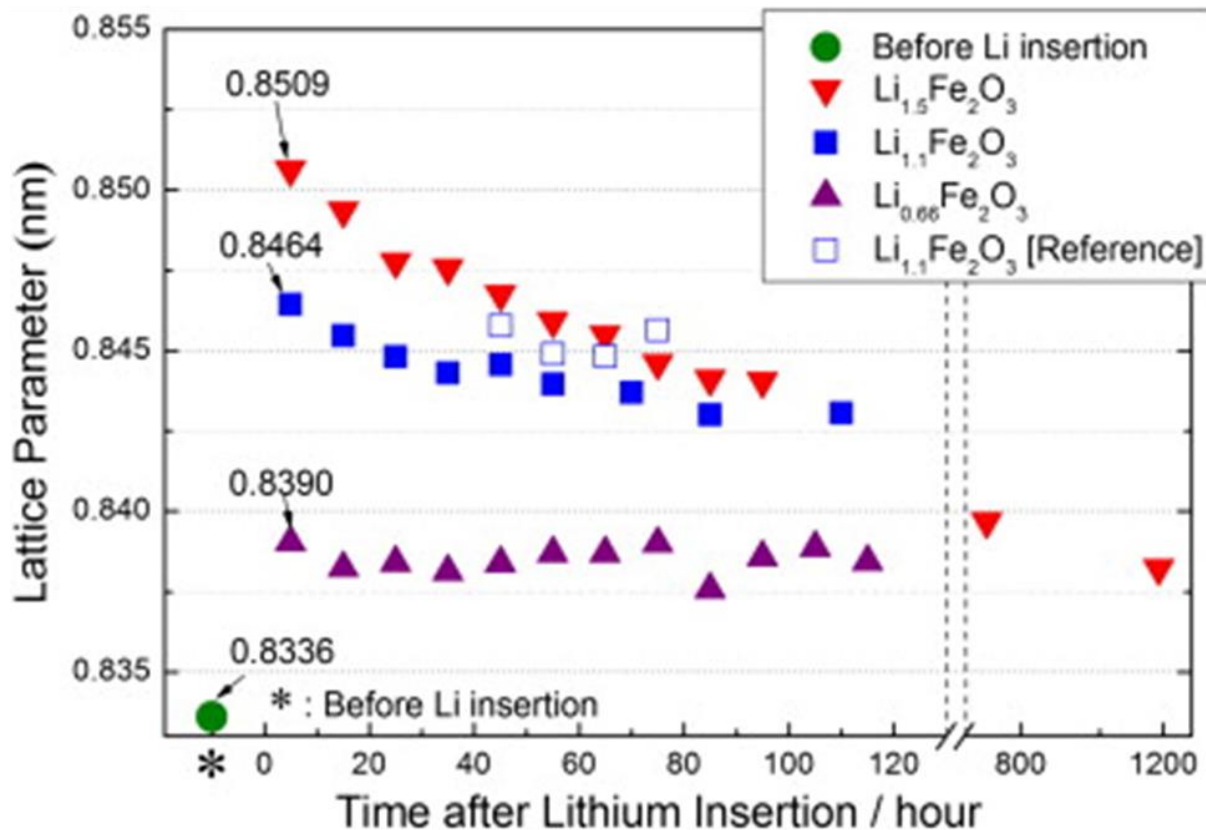


電位の変化は構造  
の変化に対応

Li挿入後、電池を開回路にして測定したOCVの時間変化



# Li挿入後の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数の変化



電気化学的にLi挿入後、  
Ar雰囲気です時的にX線  
回折

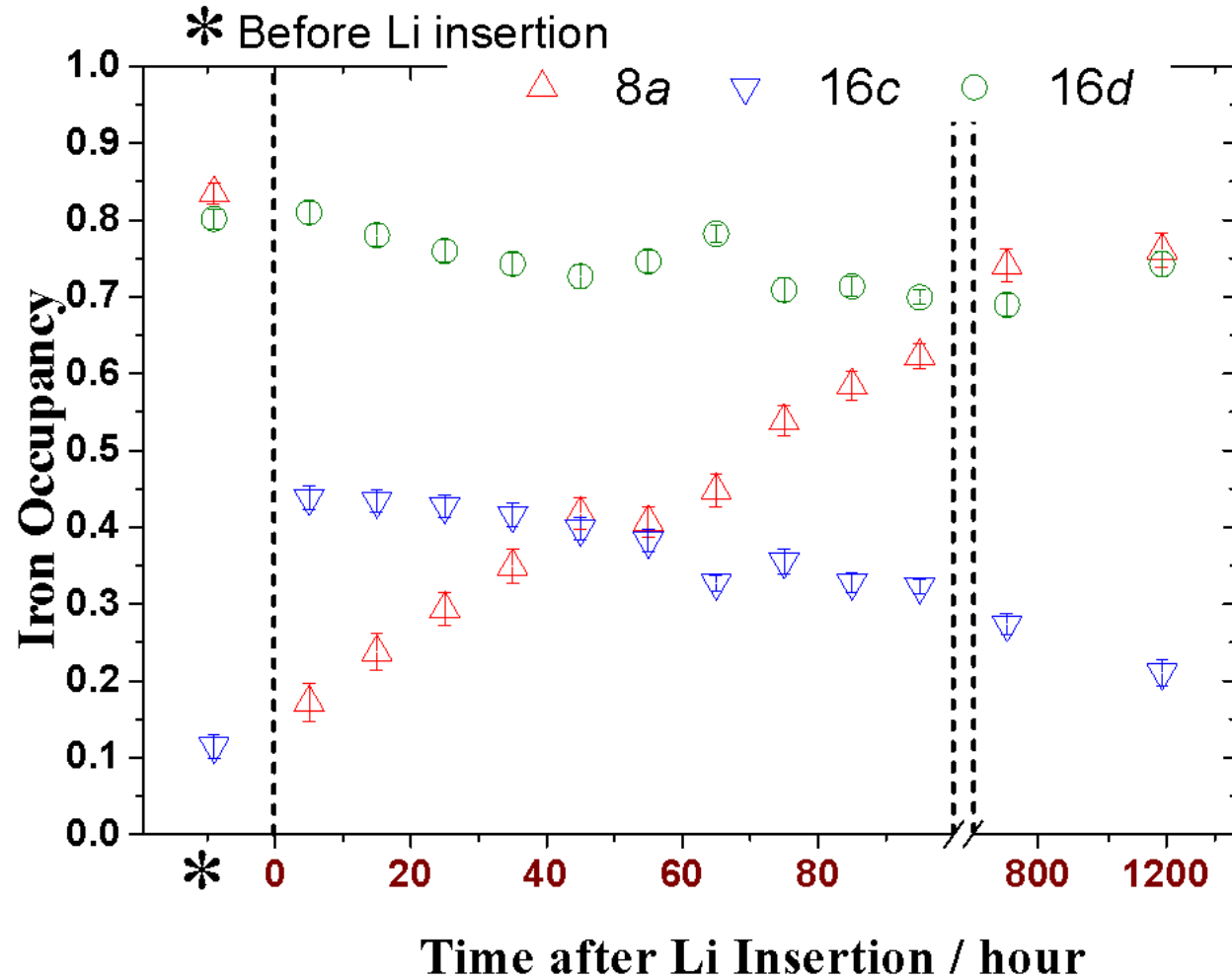
格子定数は変化



構造の何に起因？

S. Park, M. Oda, T. Yao, *Solid State Ionics*, 203, 29 (2011).

# Li挿入後の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のFeサイト占有率変化

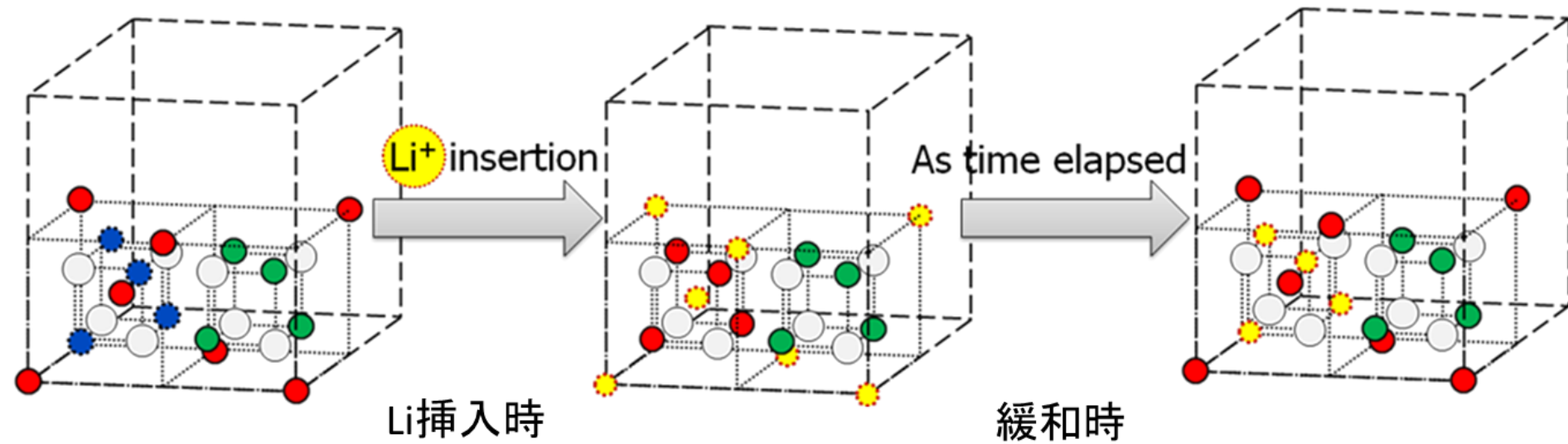


Liを挿入するとFeは  
空の八面体サイト  
(16c)に移動



緩和時に次第に四面  
体サイトに戻る。

# $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のLi挿入後の緩和モデル



Liは8eサイトのFeを16cサイトに押し出して挿入

16cサイトに押し出されたFeは再び最安定な8eサイトに戻る

目的

- Feのサイト変化をXAFSで確認する
- 16cサイトに移動したFeの価数をXANESで推定する

# 実験

## ○ 電気化学的Li挿入

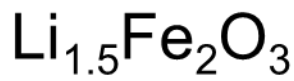
作用極  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{AB} + \text{PVdF}$  (= 80: 10: 10)  
Al箔に塗布

対極 金属リチウム

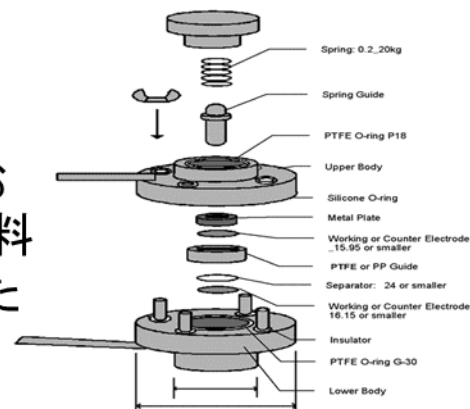
電解液 1M  $\text{LiPF}_6$  (EC:DMC = 2:1)

定電流  $0.01 \text{ Ag}^{-1}$

Ar置換グローブ  
ボックス内でセル  
を作製



それぞれ挿入直後お  
よび挿入5日後の試料  
をXAFS実験に供した



## ○ XAFS測定

あいちSR BL5S1

X線エネルギー: 6800 ~ 8200 eV, Fe foilで校正

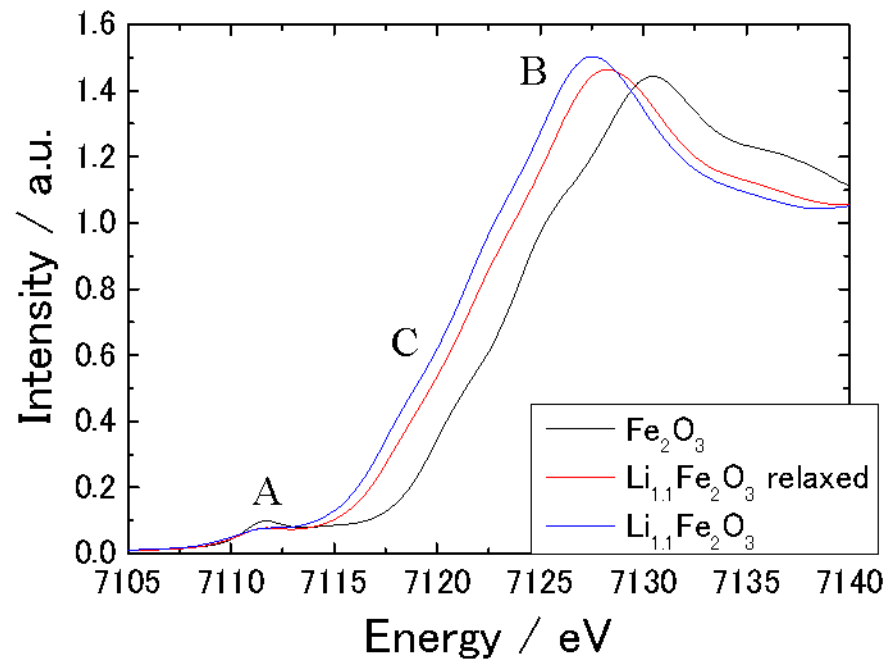
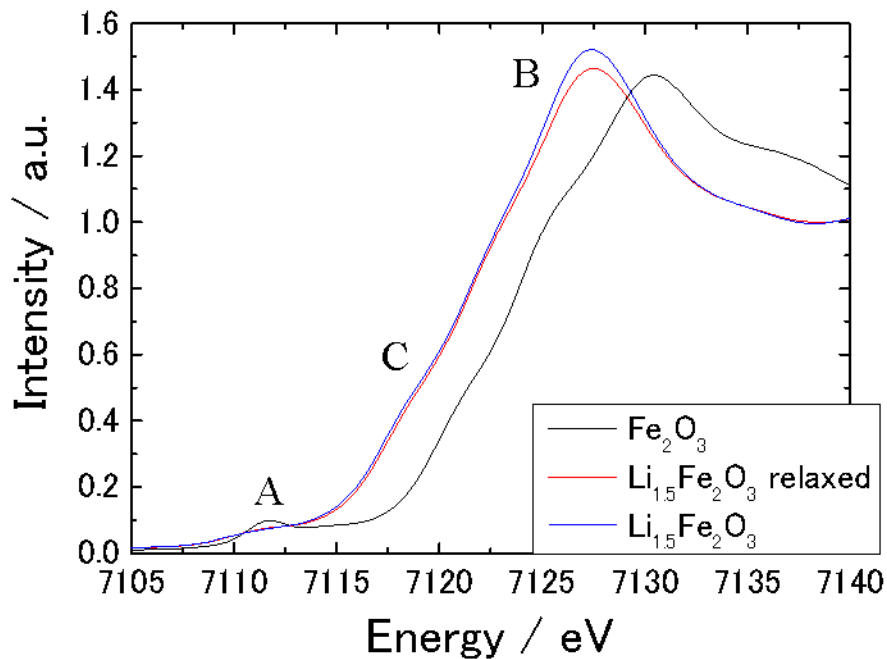
測定: 20 min

ビームサイズ 8 mm x 0.5 mm

# Li挿入 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のXANES領域

$\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$

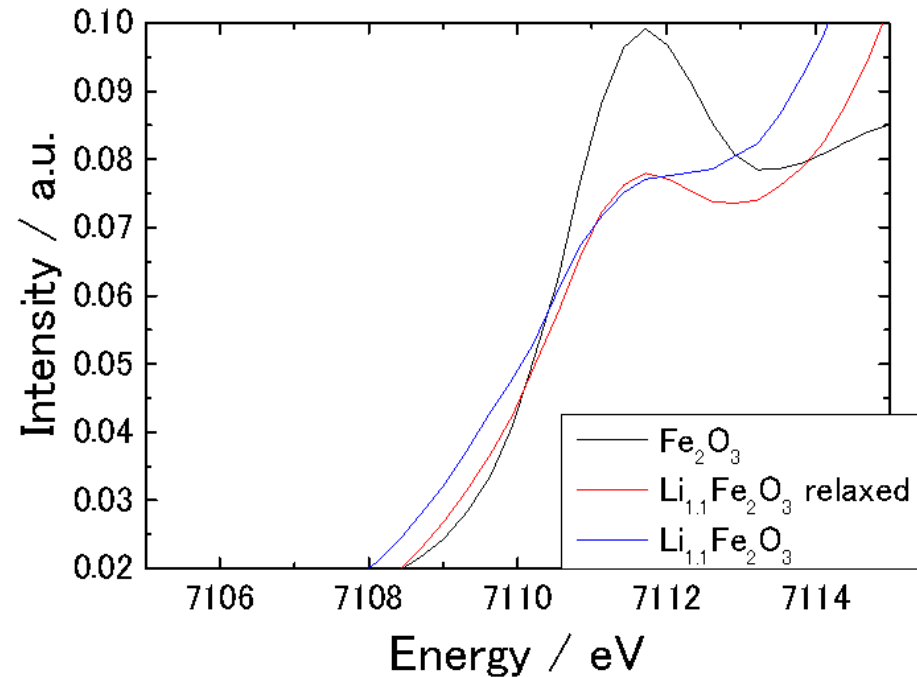
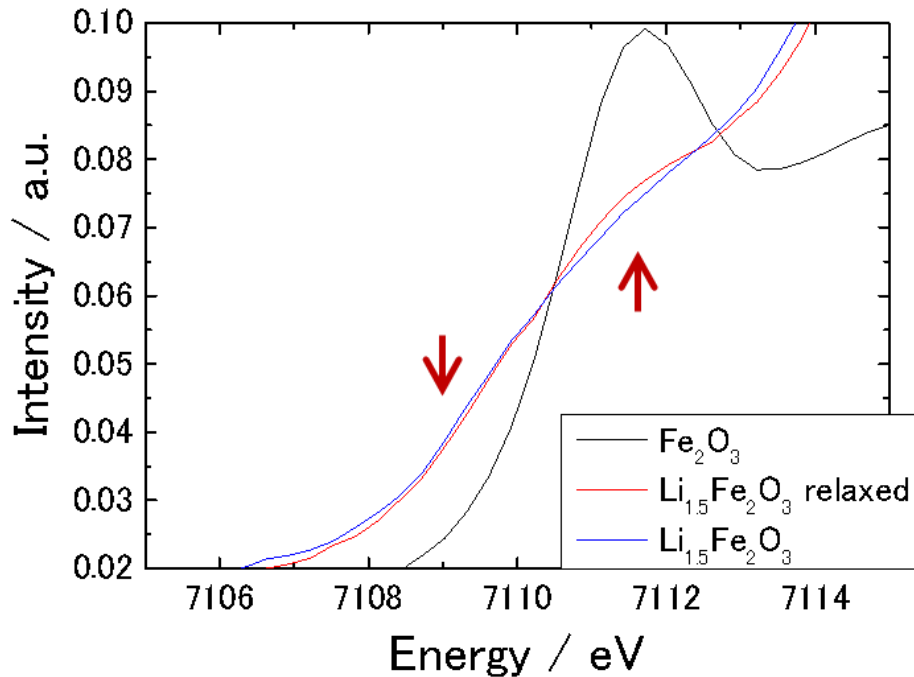
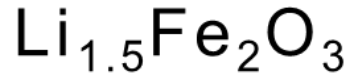
$\text{Li}_{1.1}\text{Fe}_2\text{O}_3$



- B Li挿入による低エネルギー側へのシフト — Feの平均価数の低下
- C 特徴的なピークなし — 四面体サイトにFeは $\text{Fe}^{2+}$ として入らない
- A プレエッジ領域

解析にはAthen・Artemisiを利用 Ravel B.; Newville, M. J. Synchrotron Rad. 2005, 12, 537-541.

# Li挿入 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のプレエッジ近傍



7112 eV 四面体サイトの $\text{Fe}^{3+}$ の1s $\rightarrow$ 3d遷移

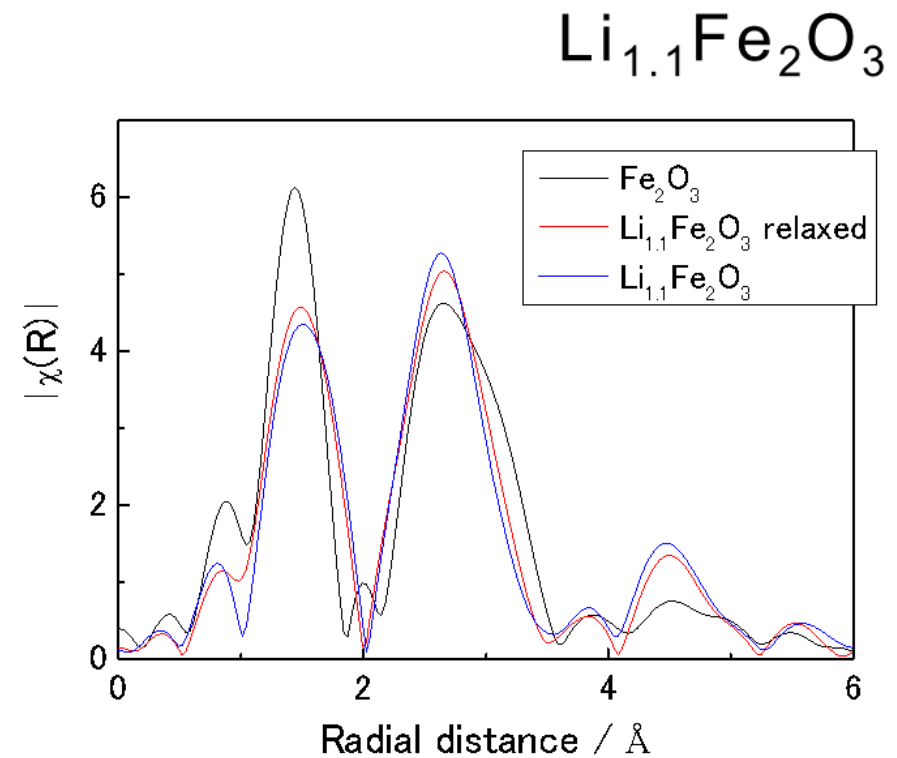
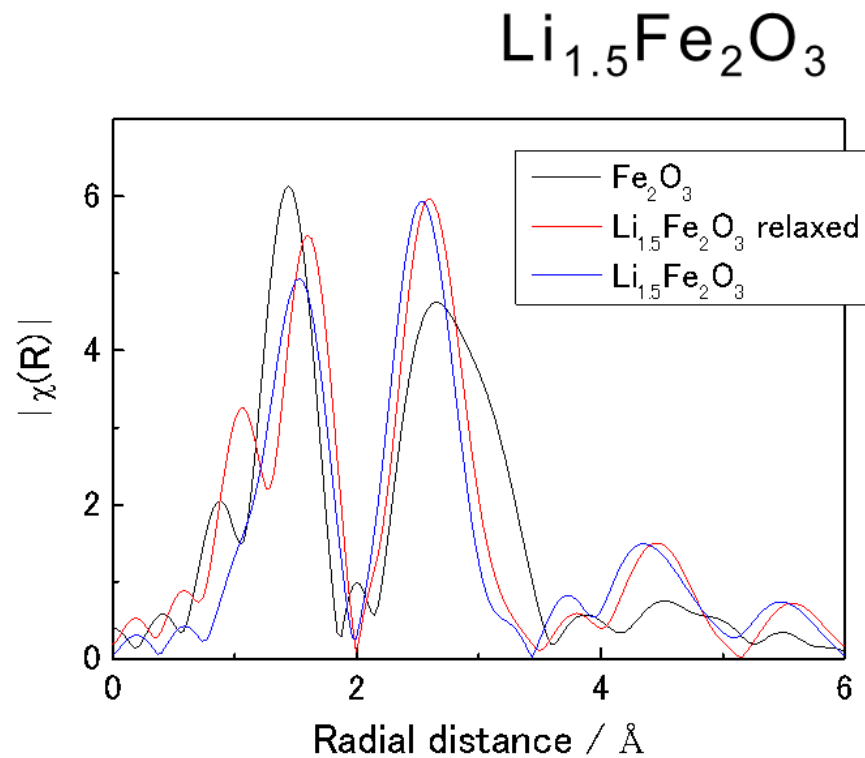
緩和により四面体サイトの $\text{Fe}^{3+}$ の増加

7109.5 eV 四面体サイトの $\text{Fe}^{3+}$ の安定化

解析にはAthen・Artemisiを利用 Ravel B.; Newville, M. J. Synchrotron Rad. 2005, 12, 537-541.



# Li挿入 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の動径分布関数



今後フィットさせて $\text{Fe}^{3+}$ の移動を明らかにする予定

解析にはAthen・Artemisiを利用 Ravel B.; Newville, M. J. Synchrotron Rad. 2005, 12, 537-541.