



リチウムイオン電池スピネル型材料の理解 Al置換したLiMn₂O₄の電子構造・電荷補償機構

佐藤吉宣^A, 下西裕太^A, 清水皇^B, 伊東真一^B, 浅井英雄^B

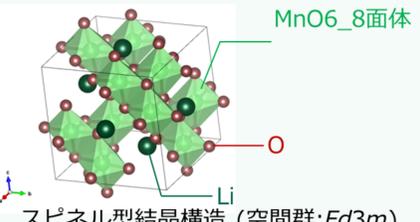
A 株式会社デンソー 研究開発2部

B 株式会社デンソー 材料技術部

LiMn₂O₄正極概要とその課題

LiMn₂O₄の特徴

- 安定な資源量
- 高い安全性
- 耐久性に改善余地



[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

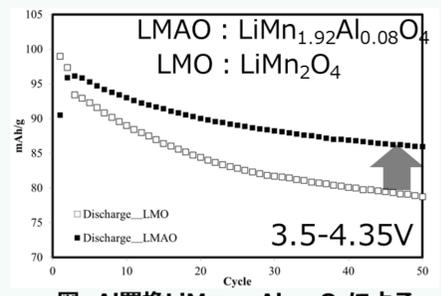


図. Al置換LiMn_{1.92}Al_{0.08}O₄によるサイクル特性の向上(弊社実測)

電子構造/電荷補償機構の理解

本研究

Al置換に伴う電子構造/電荷補償機構の変化を確認

- 価電子帯の電子構造把握
- 電荷補償(電池反応時の電子利用)機構の把握

エネルギー可変UPS測定

図. Mn3d・O2p軌道電子イオン化断面積[2]

in-situ XAFS測定

図. in-situ XAFS 装置 模式図

軌道選択的な価電子帯の理解
アサイメント/バンド形状

電荷補償機構の直接的な理解

将来研究

電子構造/電荷補償機構変化の結果に基づいた
耐久性向上メカニズム理解

実験結果および考察

エネルギー可変UPS

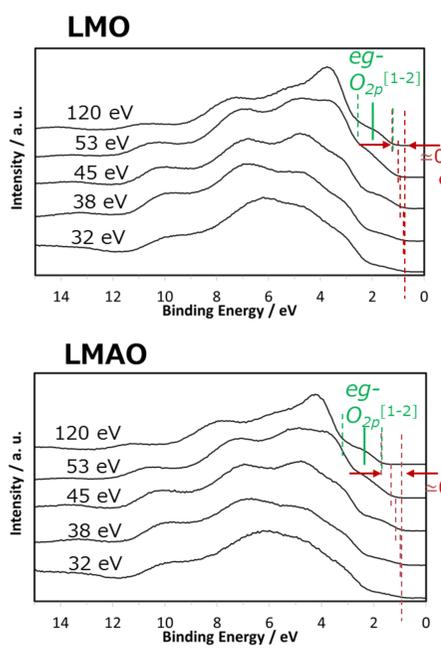


図. エネルギー可変UPS測定結果
バンド/半導体特性アサイメント[1-2]
Al添加によるバンドの増加
Al添加によりE_F直下は混成が増加

in-situ XAFS (Mn K-edge)

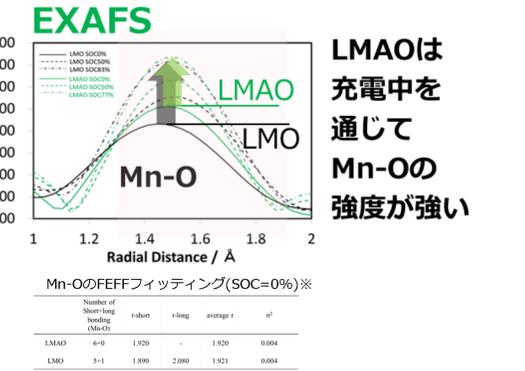


図. 充電中のFT-EXAFS動径分布変化

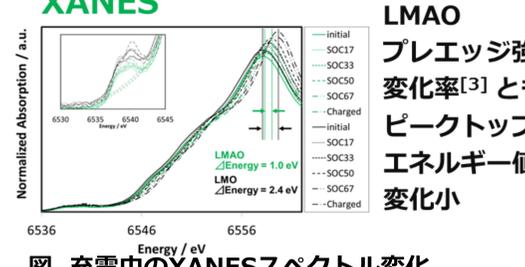


図. 充電中のXANESスペクトル変化
Al添加による対称性の増加
Al添加により充放電へのO2p電子の寄与が増加(いずれもUPS結果を支持)

考察

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.が大きい

LMAO

8面体の平均的な対称性が向上

充電時は特定の酸素電子による電荷補償が生じMnイオンの平均価数が小さい

今後の予定および社会的インパクト

今後の予定

- 本研究結果(元素置換による電子構造/電荷補償機構の理解)に基づき、耐久性向上のメカニズム解明を進める。
- 本研究成果についての学会報告/論文投稿準備。

エネルギー可変UPS/in-situ系の併用効果のアピール

- 実験的なエビデンスの少ないリチウム電池材料の価電子帯情報の直接取得およびin-situ測定を用いたその検証は、リチウム電池材料の理解を大幅に進めると考えられ、今後のリチウム電池の性能向上に大きく貢献すると期待される。