

R1105

マンガン系リチウムイオン電池正極表面の構造解析

Structural analysis of positive-electrode materials for Li-Ion batteries
by XAFS藤田 学^a, 宮田 洋明^a, 辻 淳一^a, 石井秀司^b
Manabu Fujita^a, Hiroaki Miyata^a, Jun-ichi Tsuji^a, Hideshi Ishii^b^a(株)東レリサーチセンター, ^b立命館大学 SR センター
^aToray Research Center Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池(LIB)の長期使用や高温保存による容量低下の要因の一つとして、正極材料表面の価数や構造変化が挙げられる。

本研究では、LIB 正極の価数評価をおこなうための標準試料として、酸化マンガン(MnO, Mn₂O₃, MnO₂)粉末の Mn L_{2,3} 端 XANES スペクトルを取得し、高価数になるにつれてメインピークが高エネルギー側にシフトする傾向を確認した。

Valence and crystal structure of positive-electrodes of Lithium-ion Battery (LIB) will change by long term use or high temperature preservation of battery. These changes caused capacity fading of battery.

In this work, as standard samples for estimating the valence of positive-electrodes of LIB, the Mn L_{2,3} edge XANES spectra of manganese oxide powders (MnO, Mn₂O₃, MnO₂) were measured. It was confirmed that the main peak was shifted to the high energy side with the increase of valence of manganese.

Keywords: Lithium-ion Battery, positive-electrode, Mn L_{2,3} -edge XANES.

背景と研究目的: リチウムイオン電池(LIB)の正極材料として、コバルト酸リチウム(LCO)などの遷移金属を含む酸化物が用いられている。また、近年ではLi(MnCoNi)O₂など、複数の遷移金属を含む材料も一般的に使用されている。LIBの長期使用や高温保存による容量低下の要因の一つとして、正極材料表面の価数や構造変化が挙げられる。

実験室にて正極材料表面の価数や構造変化を調べる方法としては、AEM (Analytical Electron Microscopy : 分析電子顕微鏡法)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)が挙げられる。AEM では断面加工が必要となり、コストや加工ダメージが懸念される。また、nmオーダーの局所分析になるために平均情報としては扱いにくく、電子線のダメージが含まれる可能性もある。XPS では AEM よりもプローブダメージは少なく、広いエリアの平均情報が得られると期待されるが、化学状態解析については金属や合金(0 価)と、酸化物や塩の 2 種の区別にとどまり、酸化物の価数評価は困難な場合が多い。一方、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)分析では比較的広いエリアの平均情報が得られ、電子線と比べて

プローブダメージも少なく、価数を反映したスペクトル変化が大きいと期待される。このため、LIB の正極材料の分析手法として、XAFS 分析は非常に有用であると思われる。

LIB のセル内部では活性種が存在する可能性がある。これらが大気中の水分や酸素と反応し、酸化、炭酸塩形成、加水分解[1]などがおこる懸念がある。したがって、不活性雰囲気でのサンプリング、および測定チャンバーへの搬送が必要であると予想される。

本研究では、LIB のマンガン系正極材料表面の価数評価をおこなうための標準試料として、酸化マンガン(MnO, Mn₂O₃, MnO₂)粉末の Mn L_{2,3} 端 XANES スペクトルを取得したので報告する。また、不活性雰囲気サンプリングおよび搬送の効果を確認するため、大気暴露前後の MnO について Mn L_{2,3} 端 XANES スペクトルを測定し、表面のマンガンの化学状態の変化についても考察する。

実験: 立命館大学SRセンター BL-2にて、Mn L_{2,3}端XANES測定をおこなった。回折格子分光器を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

電極材料のNEXAFSスペクトル解析に必要な各種酸化マンガン(MnO, Mn₂O₃, MnO₂)の試薬粉末をインジウム板に固定し、試料に供した。なお、大気による試料表面の化学状態を極力抑制するために、サンプリングおよび立命館大学SRセンターまでの試料搬送についてはアルゴン雰囲気下で行った。

結果および考察： Fig. 1 にMnO, Mn₂O₃, MnO₂ のMn L_{2,3} 端XANESスペクトルを示す。メインピーク位置にはMnO₂ > Mn₂O₃ > MnO の関係が認められた。高価数になるにつれてメインピークが高エネルギー側にシフトする傾向が確認された。このことから、XAFSがLIB正極材の価数評価として有用であることがわかった。

Fig.2 に不活性搬送された MnO(Fig.1 と同一)、および一昼夜大気暴露させた MnO の Mn L_{2,3} 端 XANES スペクトルを示す。大気暴露により、スペクトルの立ち上がりはわずかに高エネルギー側にシフトし、643eV 付近の強度も若干増加した。このことから、MnO 粉末の表面では、大気暴露により高価数成分が増加したと推定される。以上の結果から、不活性搬送の有用性が示された。

文献

[1] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, J. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, J. Power Sources, 68 (1997)91.

論文・学会等発表 (予定)

未定

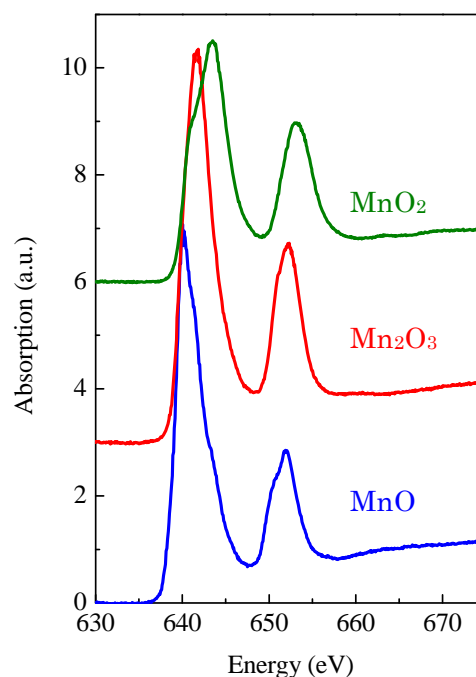


Fig. 1. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of various manganese oxides.

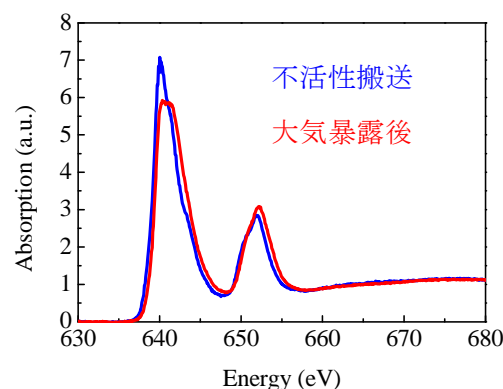


Fig. 2. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of MnO before or after air exposure.