

リチウムイオン二次電池オリビン系正極材料

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ のXAFS解析

X-ray absorption spectroscopic study of the olivine-type cathode

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ for rechargeable lithium-ion batteries

工藤 喜弘

Yoshihiro Kudo

ソニー(株) 材料解析ラボ

Materials Analysis Laboratory, Sony Corporation

背景

リチウムイオン二次電池オリビン型正極材料 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}$) の特徴:

$\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ 反応系で、 $\sim 170 \text{ mAh/g}$ 高い理論容量。安価。安全性。

LiMnPO_4 のメリット:

対極Liで、4.1V電位 従来の充放電システム系を変更しなくて済む。

従来:

LiMnPO_4 を電気化学的にLiを引き抜くことはできなかった。

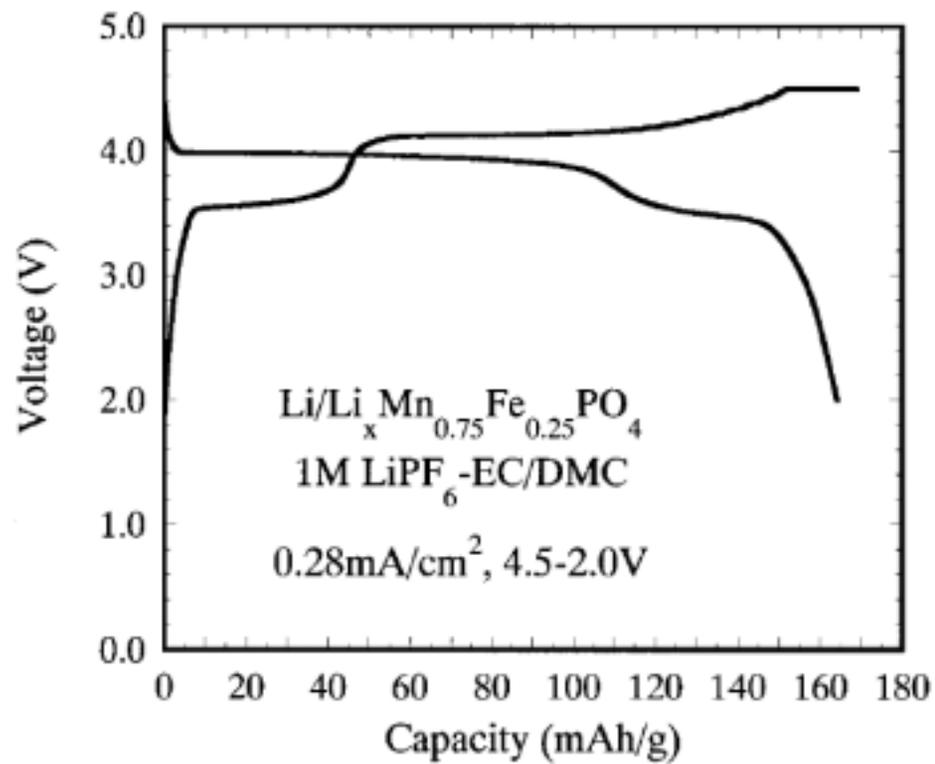
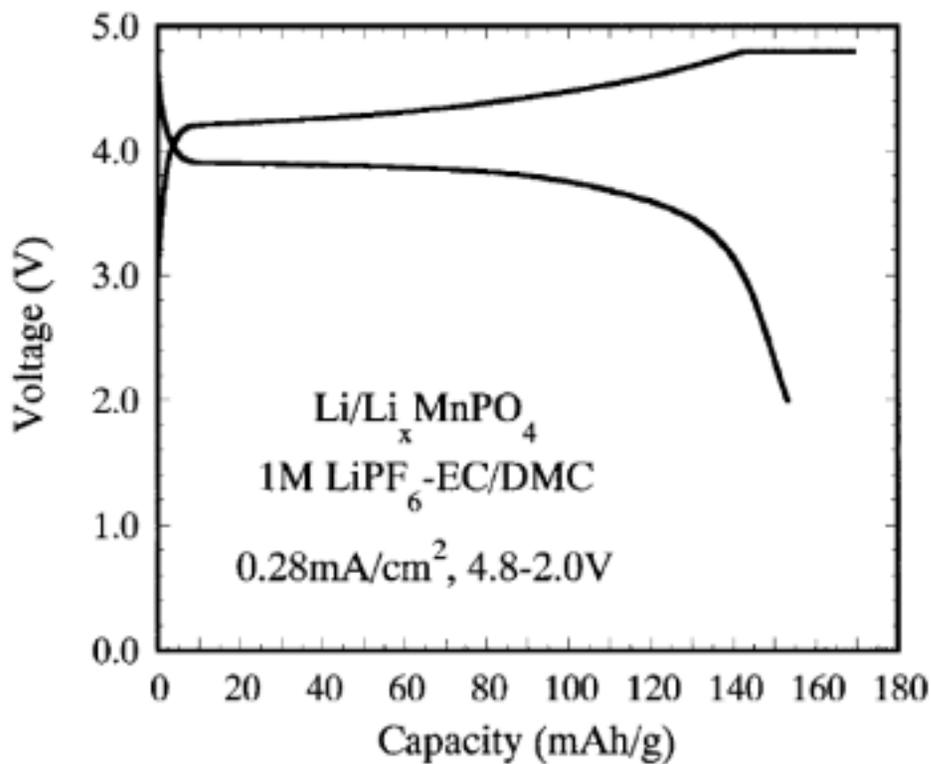
(A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1188; S. Okada et al., J. Power Sources, 97-98 (2001) 430)

今回:

$\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 前駆体にcarbon blackを共焼成することにより、 $y = 0.75$ で充放電可能になった。

目的

電気化学的にLiの脱離・挿入が可能となった材料 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ について、Mnの電子状態及び局所構造を明らかにし、電池特性との関連を調べる。



充放電曲線

試料

●正極活物質:

固相反応による合成:

Li_2CO_3 , MnCO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (化学量論比) +
carbon black (5wt%)、窒素ガス雰囲気 (Fe^{3+} の生成を抑制)

粉碎: ボールミル使用

焼結: 500 ~ 550 , 24h

合成正極粉末: 共焼成カーボン混合 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$
(最終的なカーボン量 10wt%前後)

●電池作製: 対極Li2016コインセル

正極

カーボン混合 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$: PVDF=97:3(重量比)

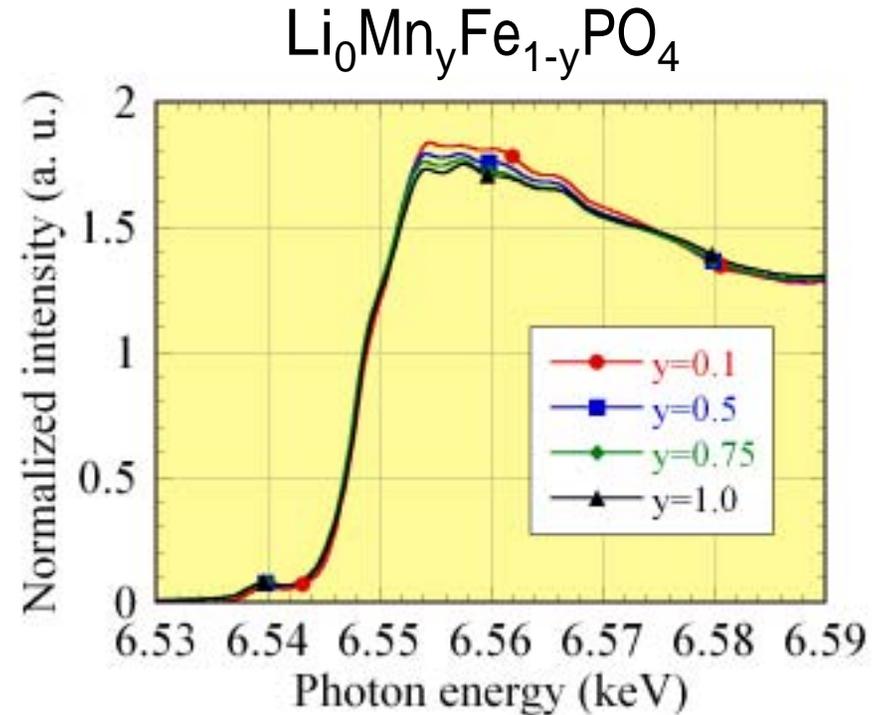
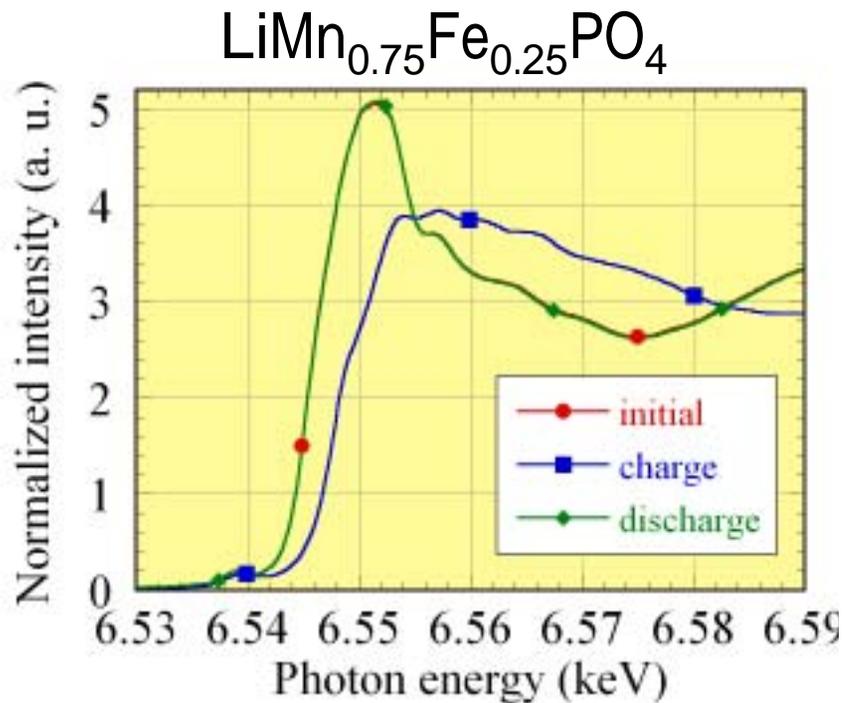
Nメチルピロリドンにて分散、100 真空乾燥、Alメッシュ集電体に圧着

電解液

1:1 EC:DMC中1M LiPF₆

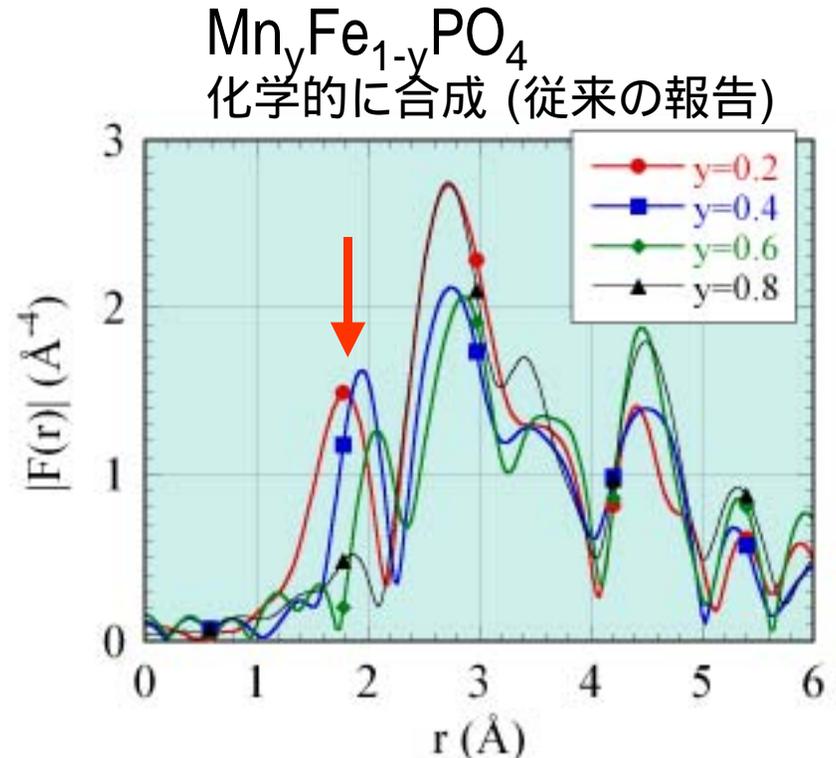
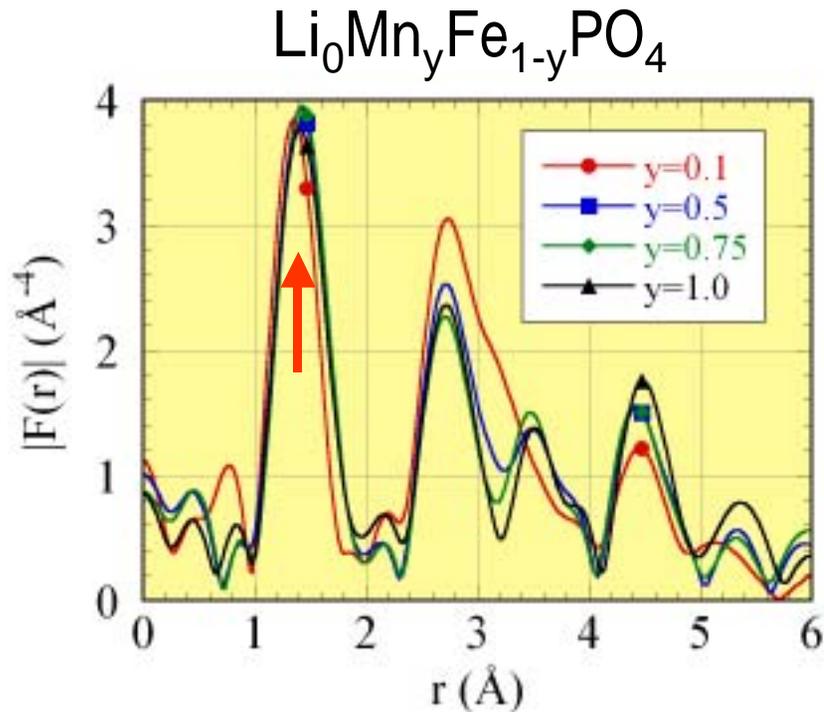
●充放電: 第1サイクル4.5V充電(Li脱離、 $y < 0.8$) または 4.8V充電($y > 0.8$) 及び、充電後2.0V以下まで放電(Li挿入)

Mn K端XANESスペクトル



- 吸収端は充電で高エネルギー側へ、放電で低エネルギー側へシフト
Mnは充電で $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ (酸化)、放電で $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (還元)
- Mn固溶量(モル比)によらず、充電状態の吸収端は一致
Mnモル比が高くて、Mnは酸化している

Mn周り動径構造関数 (充電状態)



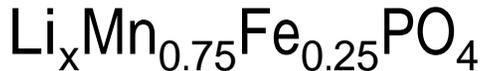
A. Yamada et al., J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A1153

- 化学的に合成された $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ (右図)では、 $y=0.8$ で第一近接Mn-Oピーク(1.8 付近)が有意に減衰

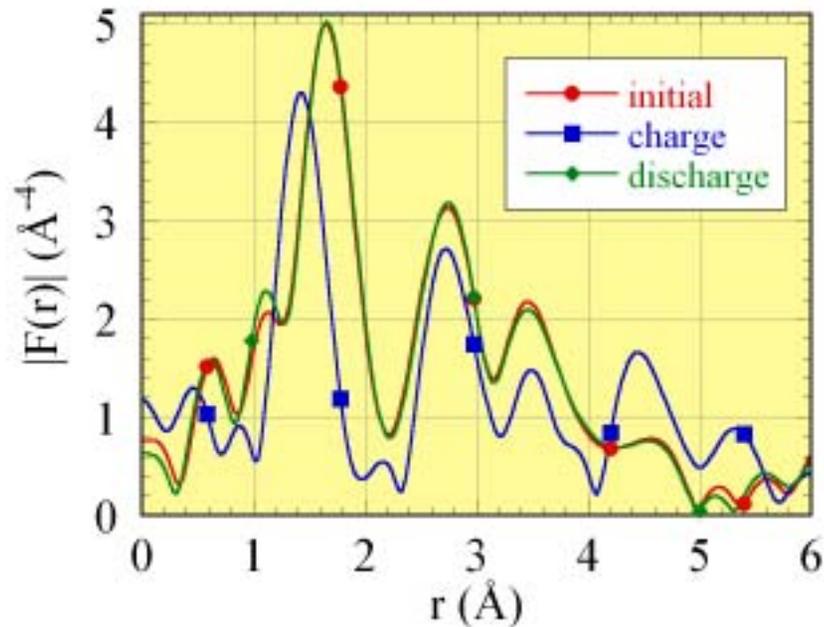
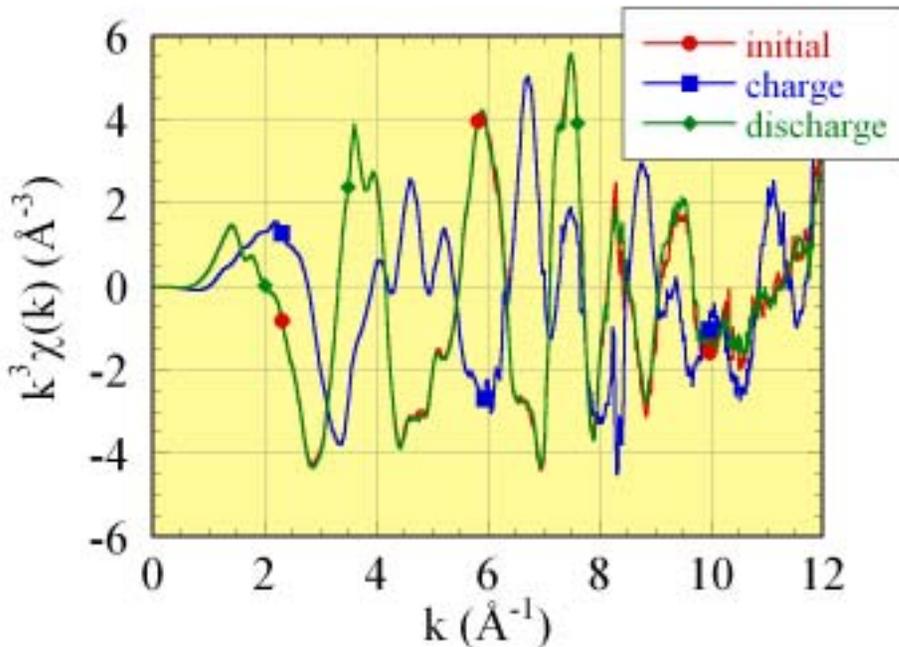
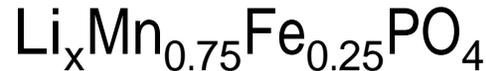
Mn^{3+} のヤーンテラー効果で局所構造に歪み発生

- 活物質の合成法を変えて電気化学的に充電した電極(左図)では、Mnモル比が高い材料($y = 0.75$)でも、Mn-Oピーク(1.4 付近)は減衰せず
 Mn^{3+} による局所歪みが抑制されている

Mn K EXAFS (初期、充電、放電状態)



initial, discharge: $x \sim 1$
charge: $x \sim 0$



- Mnモル比が高い場合($y=0.75$)でも、充電によって、十分なEXAFS振幅が得られた

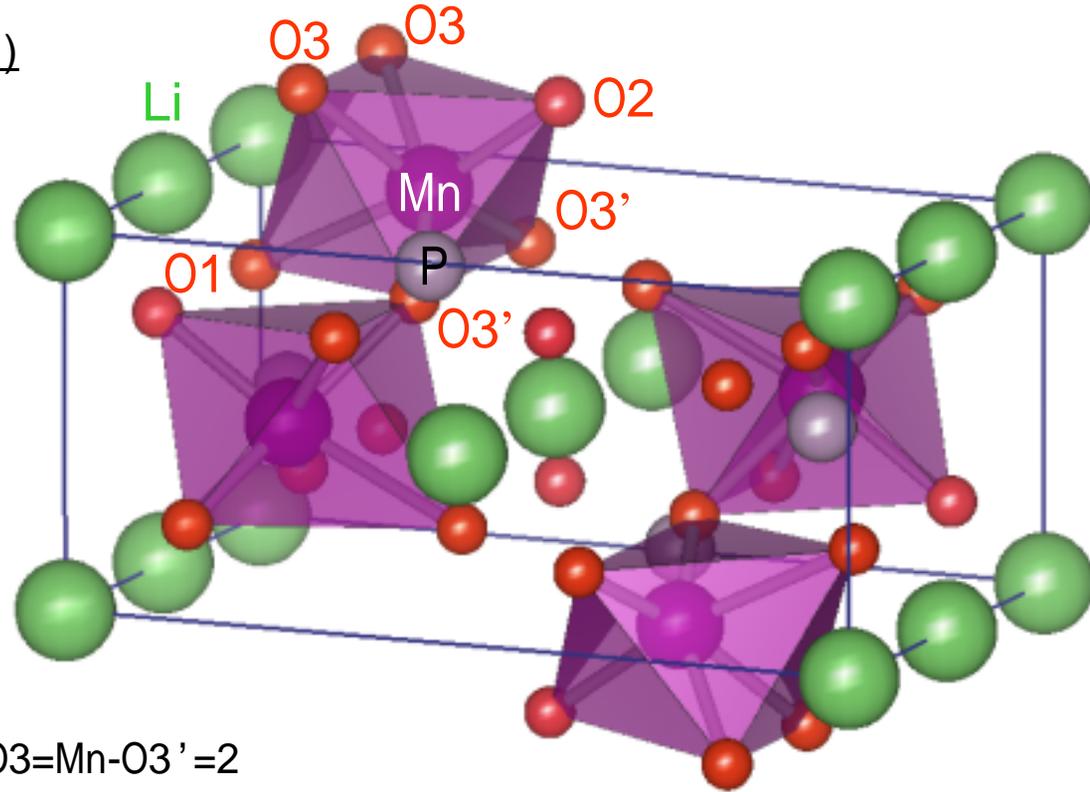
Mn³⁺のヤーンテラー効果による局所歪みの抑制

- 充電 放電(初期)で、EXAFS形状変化
充放電により、Mn周りの局所構造(Mn-O八面体)が変化

Mn周り局所構造パラメータの決定



状態	原子対	原子間距離(Å)
初期状態	Mn-O1	2.21
	Mn-O2	2.51
	Mn-O3	2.10
	Mn-O3'	2.34
充電状態	Mn-O1	1.91
	Mn-O2	2.30
	Mn-O3	1.82
	Mn-O3'	2.18
放電状態	Mn-O1	2.21
	Mn-O2	2.51
	Mn-O3	2.10
	Mn-O3'	2.33



配位数(固定): Mn-O1=1, Mn-O2=1, Mn-O3=Mn-O3'=2

- 初期状態と放電状態はほぼ一致
- 充電状態では、Mn-O結合距離が全体に短縮。主軸方向(O1-O2)への異方性なし

Mn³⁺のヤーンテラー効果は抑制された

まとめ

- Mn周りの局所構造解析から、オリビン正極材料 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ を carbon black(導電性カーボン)と共焼成して作製することで、高いMnモル比($y = 0.75$)でも、充電状態において、Mn周りのMn-O八面体局所構造は歪まなくなった。
- Mn-O八面体のMn-O結合において、充電によって、異方性は発生せず、八面体は全体に収縮。

作製法を改良して活物質の微粉化を図ることで、充電で生じる Mn^{3+} によるヤーンテラー効果が抑制され、電気化学的なLiの放出・挿入が可能になったと考えられる。