

Li_2MnO_3 正極材料の酸素による電荷補償の 直接観察

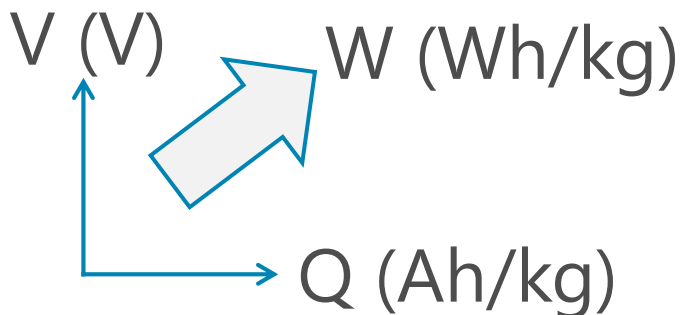
大石 昌嗣/ Masatsugu Oishi

徳島大学 大学院理工学研究部
機械科学系 エネルギーシステム分野

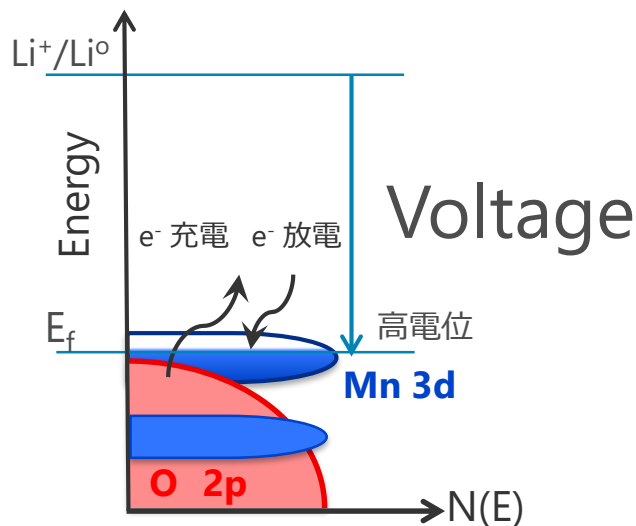




次世代LIB：高電位，高容量の理解



V：高電位での電気化学



層状酸化物の電子構造の概念図

高電位になるほどOの影響が無視できなくなる。

Me 3d - O 2p の電子構造

⇒ 立命館大学 SR Center Mn L端XAS, O K端XAS

Q：リチウム過剰系材料

Li_1CoO_2 (理論容量: 273 mAh/g)

Li_2MnO_2 (理論容量: 531 mAh/g)

Li_2MnO_3 (理論容量: **458 mAh/g**)

Li_3NbO_4 (理論容量: 497 mAh/g)

$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ (理論容量: 492 mAh/g)

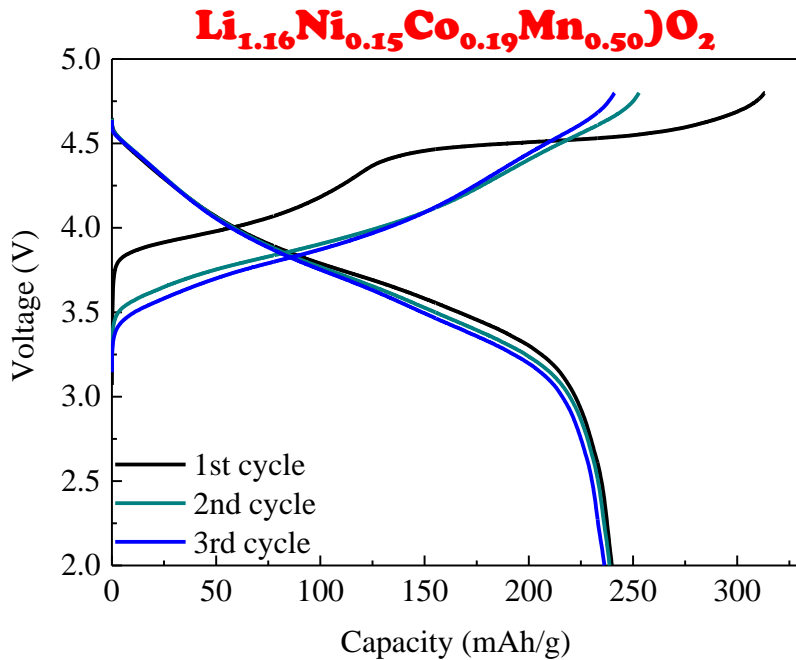
Li_5FeO_4 (理論容量: 867 mAh/g)

カチオン + アニオンの酸化還元による過剰リチウム(Liリッチ) 酸化物正極の実現

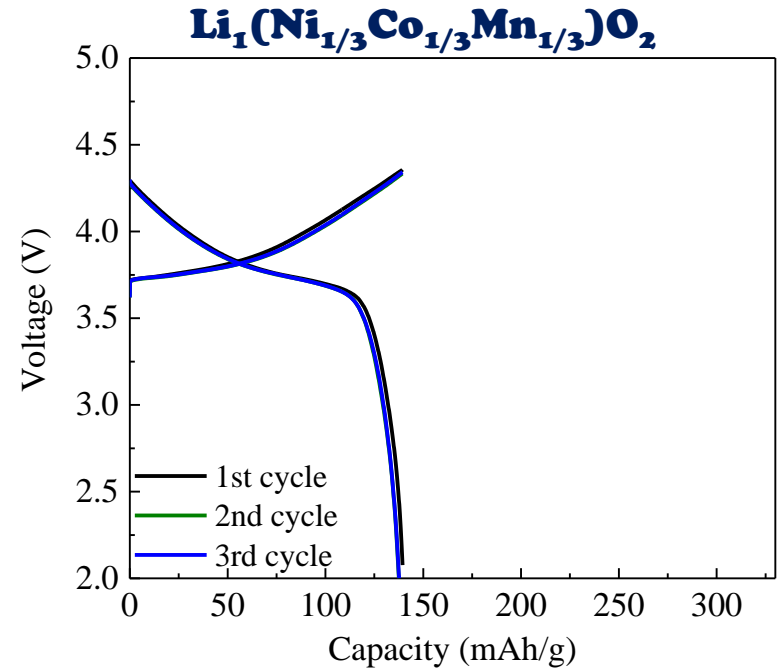


リチウム過剰系正極材料

- ◆リチウム過剰系層状酸化物正極材料において, 250 mAh/g以上の放電容量を示す。(Numata et al. *SSI* 1999, Lu and Dahn, *ECS* 2002, Thackeray et al., *JMC* 2007, Yabuuchi et al., *JACS* 2011)
- ◆初期充電時の不可逆過程における結晶再配列により可逆的な高容量を示す。



リチウム過剰系層状酸化物電極
 $0.7\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2-0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3$



従来の層状酸化物電極
 LiMeO_2

層状酸化物 LiMeO_2 に Li_2MnO_3 を混合した材料系で, 可逆的に高容量を発現する。 3



リチウム過剰系層状化合物正極の電荷補償

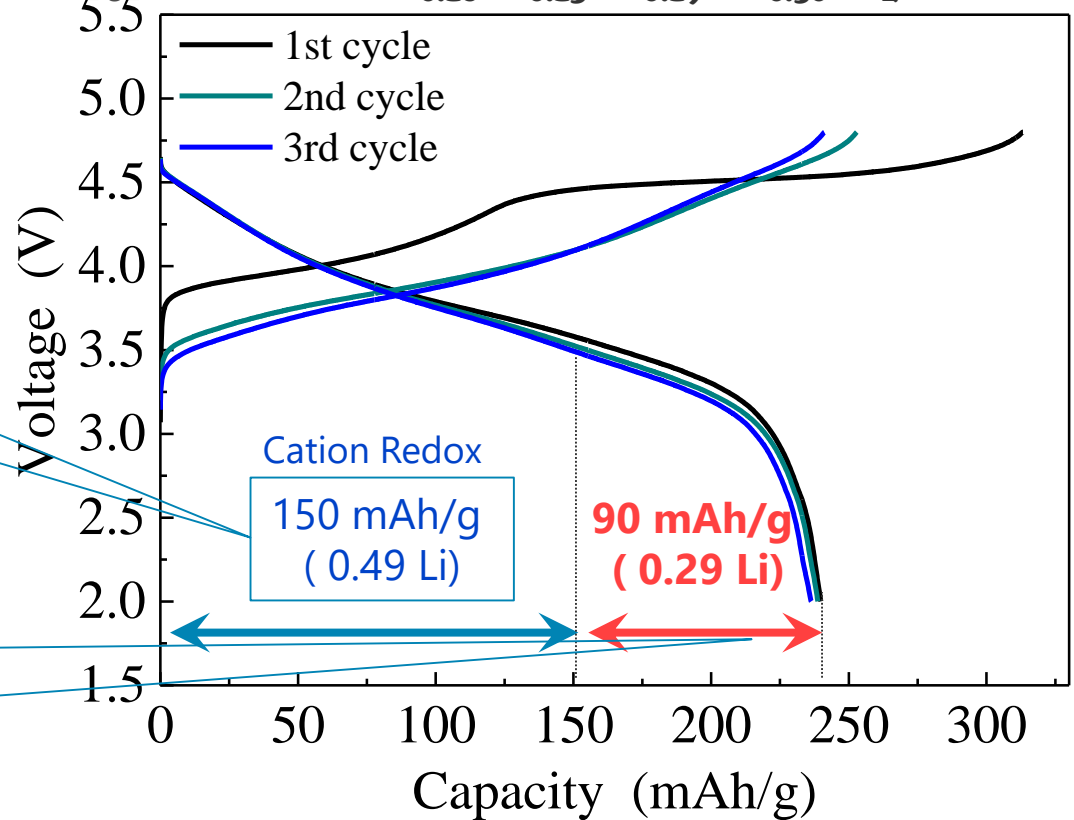


カチオンによる電荷補償量は
($\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$)
容量 : 150 mAh/g
 Li^+ 量 : 0.49 mol



その差は
0.29 mol, 90 mAh/g

実際の充放電結果は
容量 : 240 mAh/g
 Li^+ 量 : 0.78 mol



リチウム過剰系層状酸化物電極

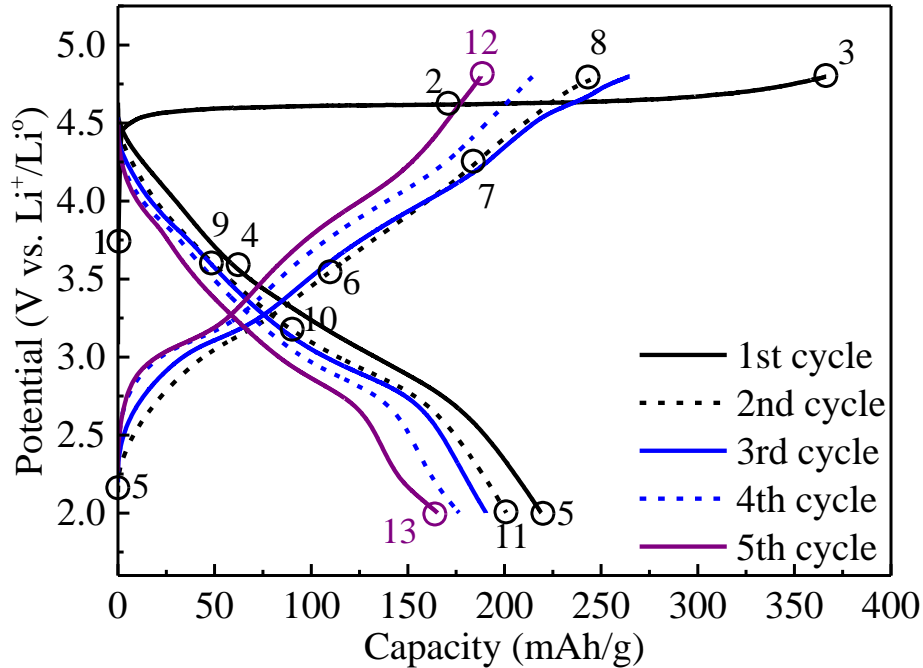


M. Oishi, et al., *Journal of Power Sources*, 222, 45-51, (2013).

カチオンによる電荷補償のみでは説明できない容量がある。
確かにアニオン（酸素）の電荷補償が進行していそうである。

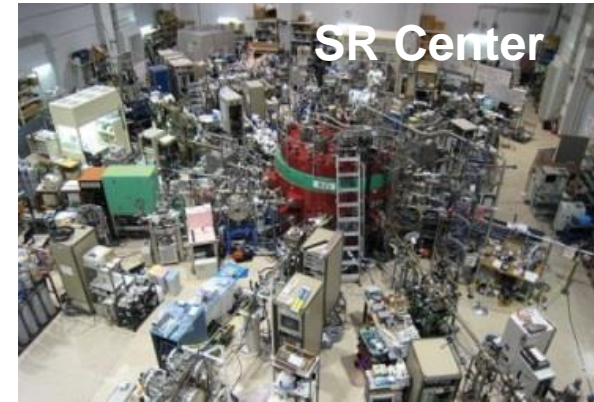


目的：Li₂MnO₃の軟XASによる電子構造解析



電池構成

- Cathode : Li₂MnO₃ : PVdF : Acetylene black = 80 : 10 : 10
- Anode : Li foil
- Separator : Celgard
- Electrolyte : 1M LiPF₆, EC:EMC=3:7
- 10mA/g CC @ 25°C



XAFS測定条件

- ビームライン: 立命館大学SRセンター-BL-11
- 検出法: Mn L-edge: PEY, TEY, **IPFY**
O K-edge : PEY, TEY, **PFY**

EY 電子収量 (表面敏感: ~10 nm)

PFY 蛍光収量 (バルク敏感: ~500 nm)

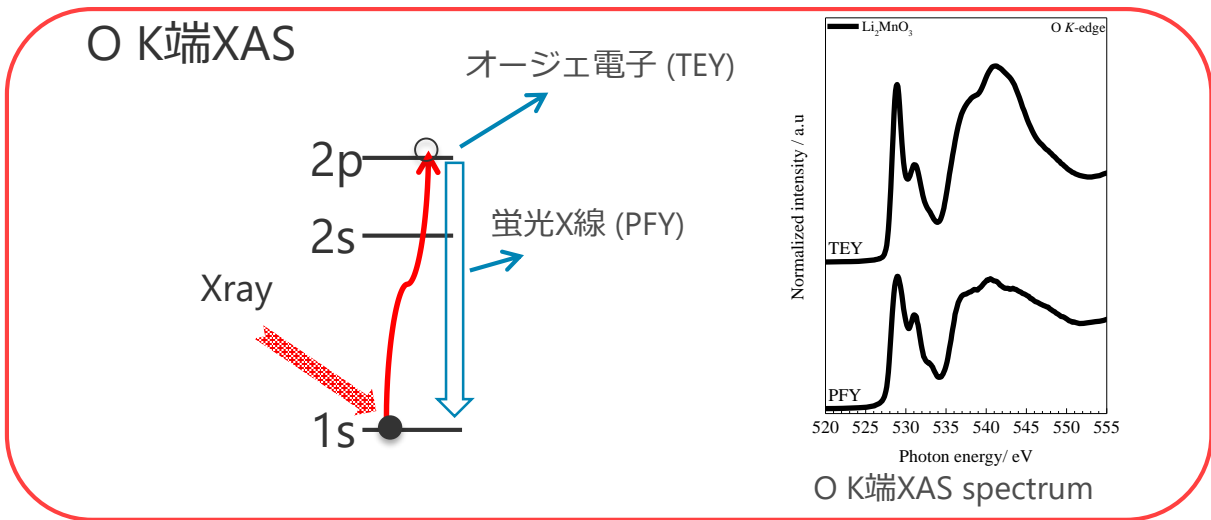
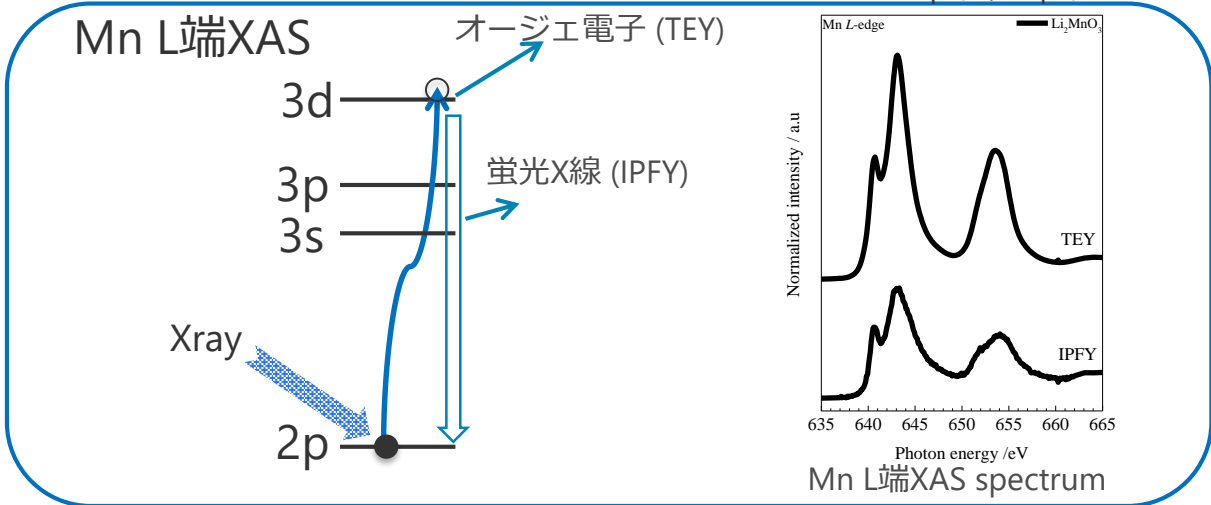
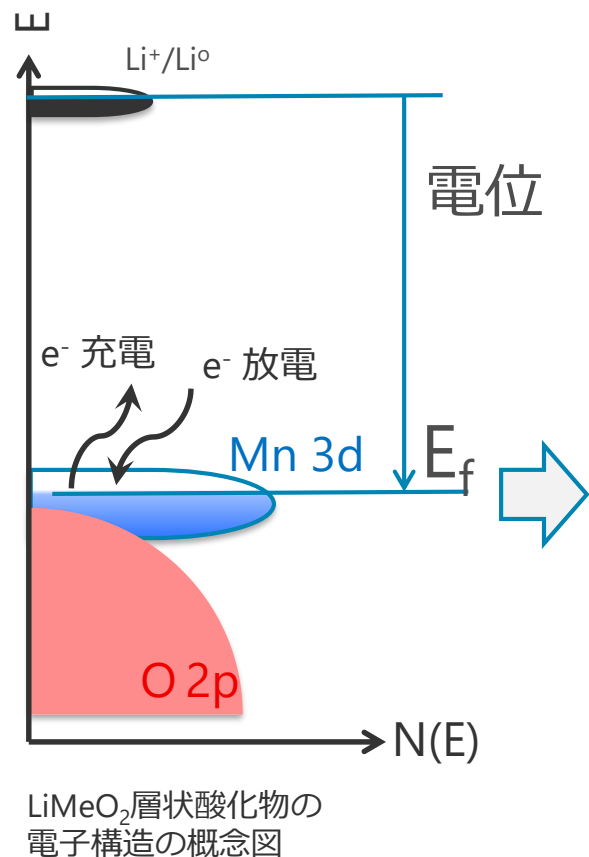
Mnの価数変化の定量化

差分解析による活性成分の抽出

0アニオンによる電荷補償機構について考察した。



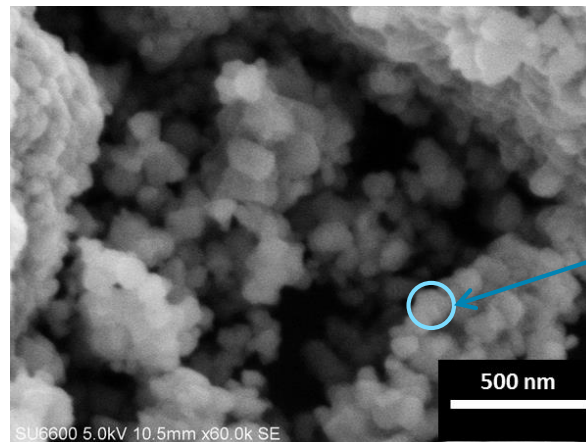
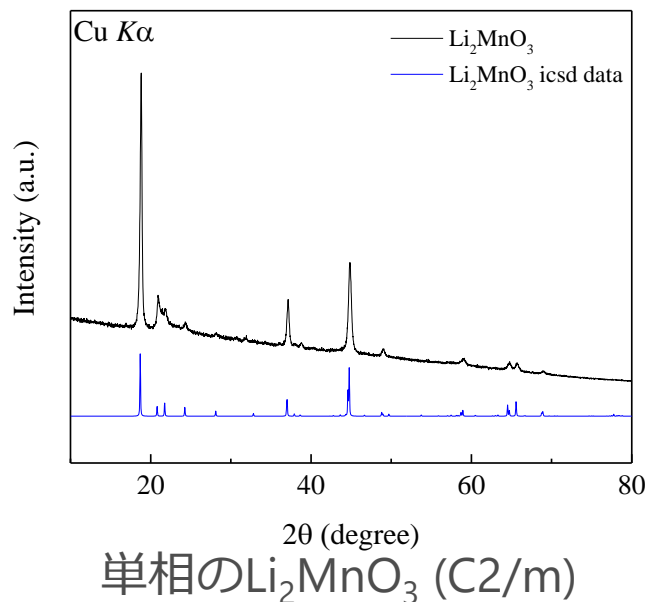
軟X線吸収分光法 (XAS)



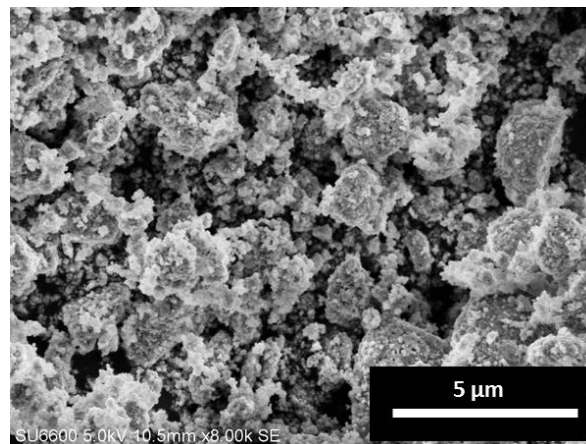
軟XASを用いることで、Mn 3dとO 2pの電子構造を観察することができることから、フェルミ準位近傍の電子構造を直接観察することが出来る。
⇒電荷補償に寄与する電子構造変化を直接観察。



測定試料のXRD と SEM



一次粒子



軟X線XAS測定モード

全電子収量 TEY (表面敏感: ~10 nm)

蛍光収量 PFY (バルク敏感: ~500 nm)

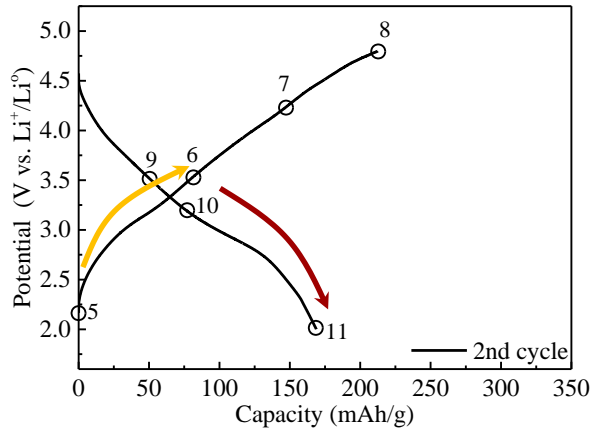
数100nmの一次粒子

数 μm の二次粒子

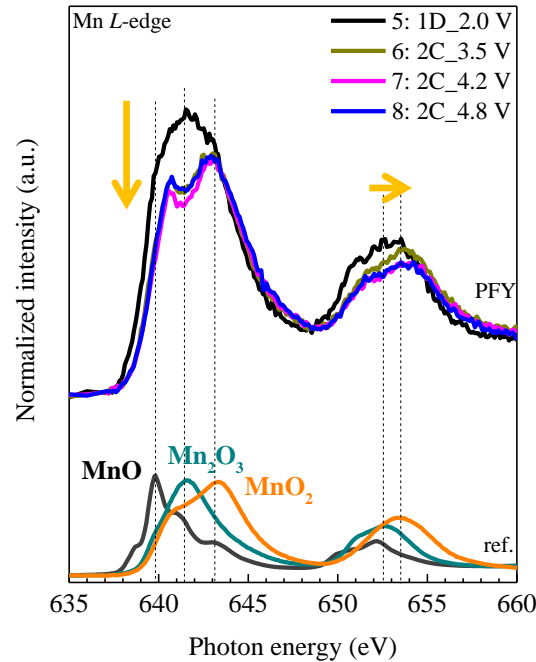
⇒ **PFY mode**ではバルク情報を得ている.



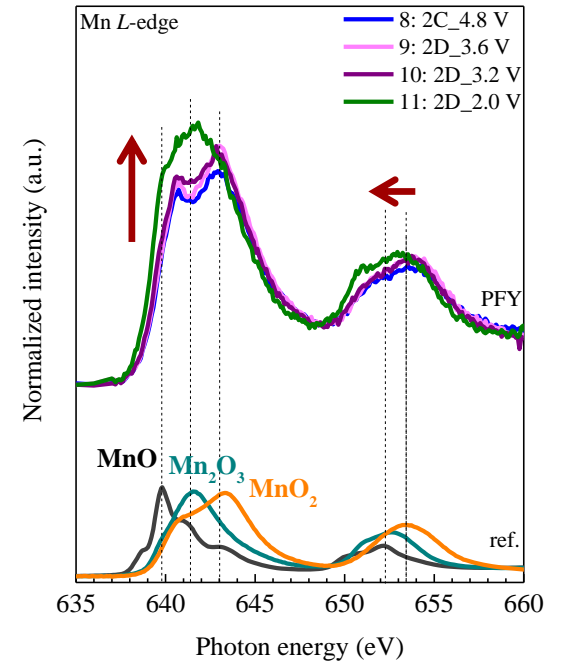
可逆充電過程 Mn L端XAS



充電



放電

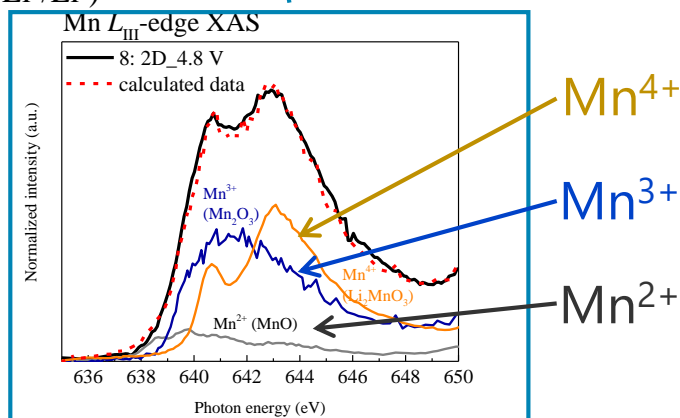
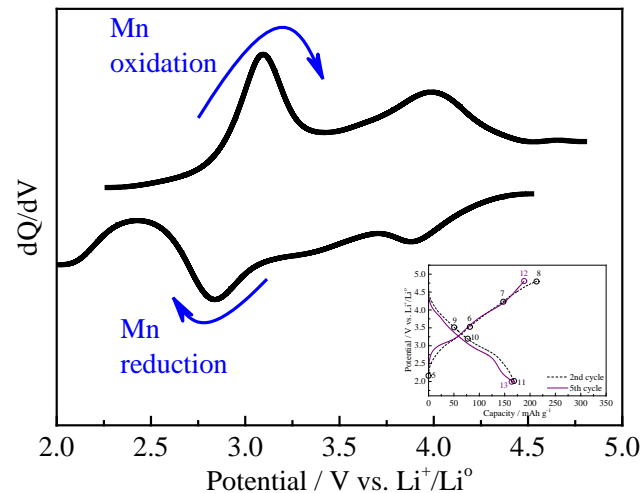
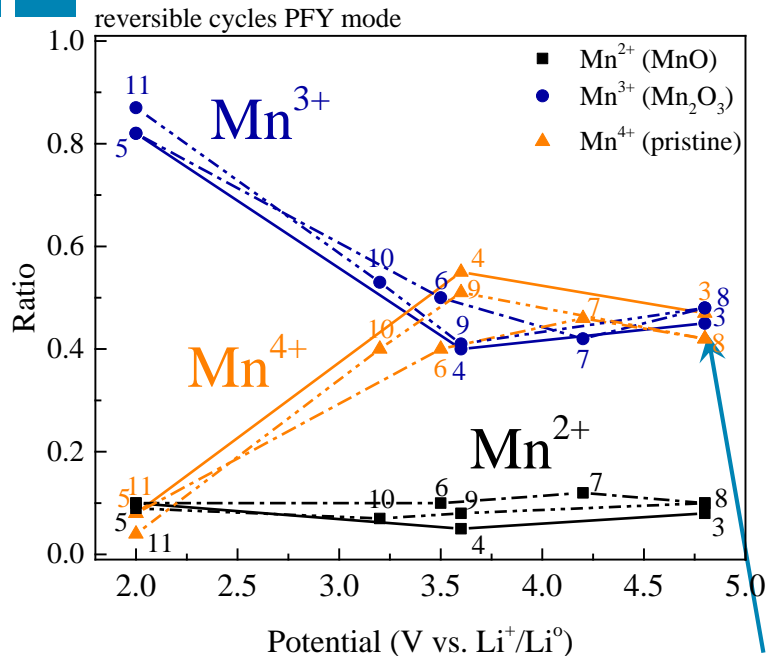


3 Vにて, Mn L-edge XASが変化した。

Li脱離挿入におけるMnカチオンの電荷補償を確認した。



Mn価数変動の定量解析

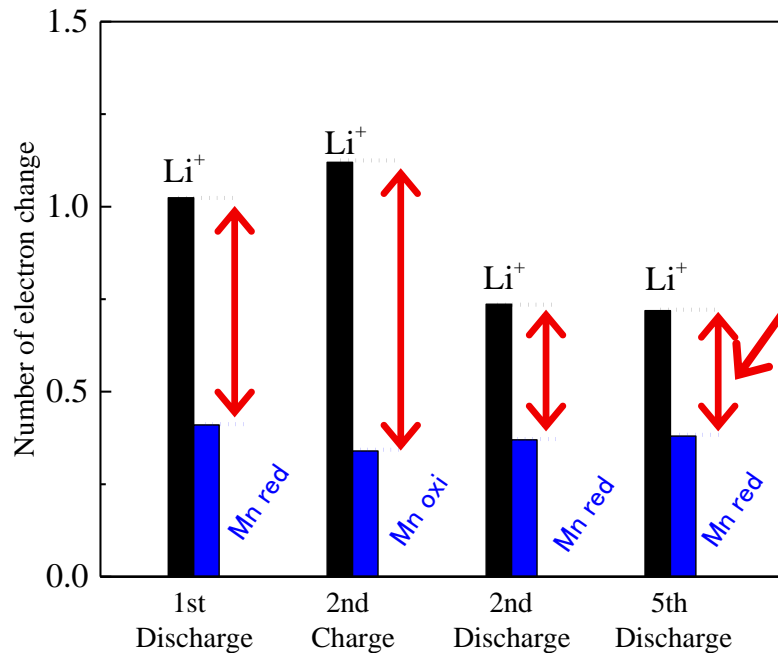


MnO(Mn²⁺), Mn₂O₃(Mn³⁺), Li₂MnO₃(Mn⁴⁺)のスペクトルによるフィッティングより、各電極のMnの価数を求めた。

約3 VでMnがMn³⁺⇌Mn⁴⁺にて酸化還元する。



Mnの寄与量と、Oの寄与について



Mnの酸化還元のみでは説明できない容量



酸素アニオンによる電荷補償を示唆.

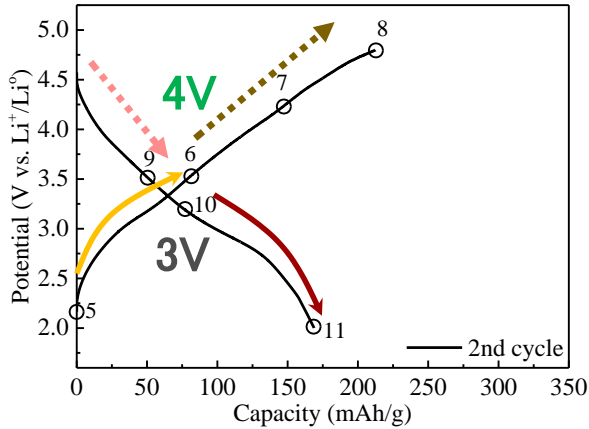
	1st Discharge	2nd Charge	2nd Discharge	5th Discharge
①Capacity	235 mAh/g (1.03 mol Li ⁺)	257 mAh/g (1.12 mol Li ⁺)	169 mAh/g (0.74 mol Li ⁺)	165 mAh/g (0.72 mol Li ⁺)
②Capacity by redox of Mn	94 mAh/g (0.41 mol)	78 mAh/g (0.34 mol)	85 mAh/g (0.37 mol)	87 mAh/g (0.38 mol)
Capacity by redox of O (①-②)	Δ141 mAh/g (Δ0.62 mol)	Δ179 mAh/g (Δ0.78 mol)	Δ84 mAh/g (Δ0.37 mol)	Δ78 mAh/g (Δ0.34 mol)

Mnによる電荷補償のみでは説明できない量のLi脱離挿入量がある。Oアニオンによる電荷補償の寄与を示唆している。

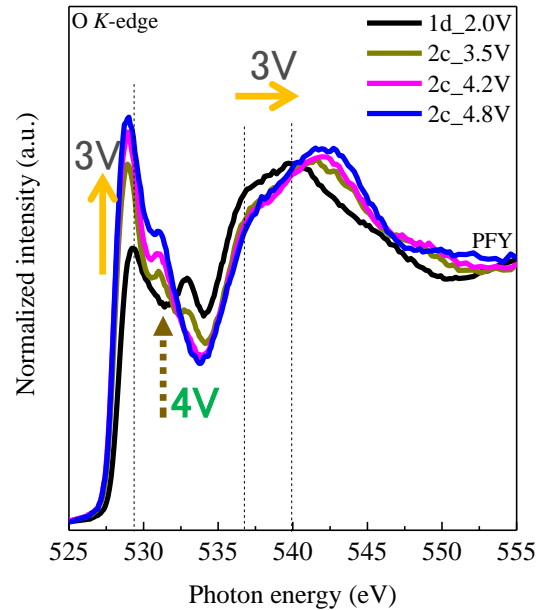


可逆充電過程

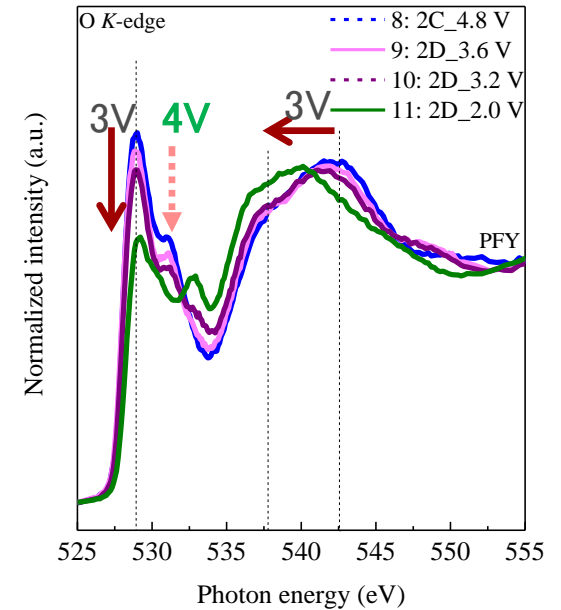
O K端XAS



充電



放電



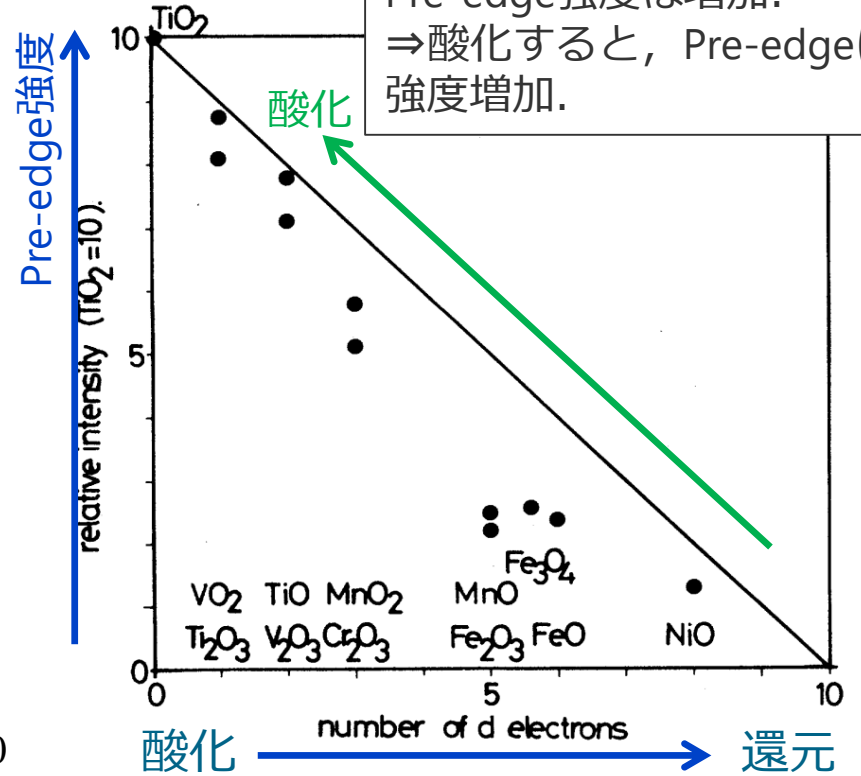
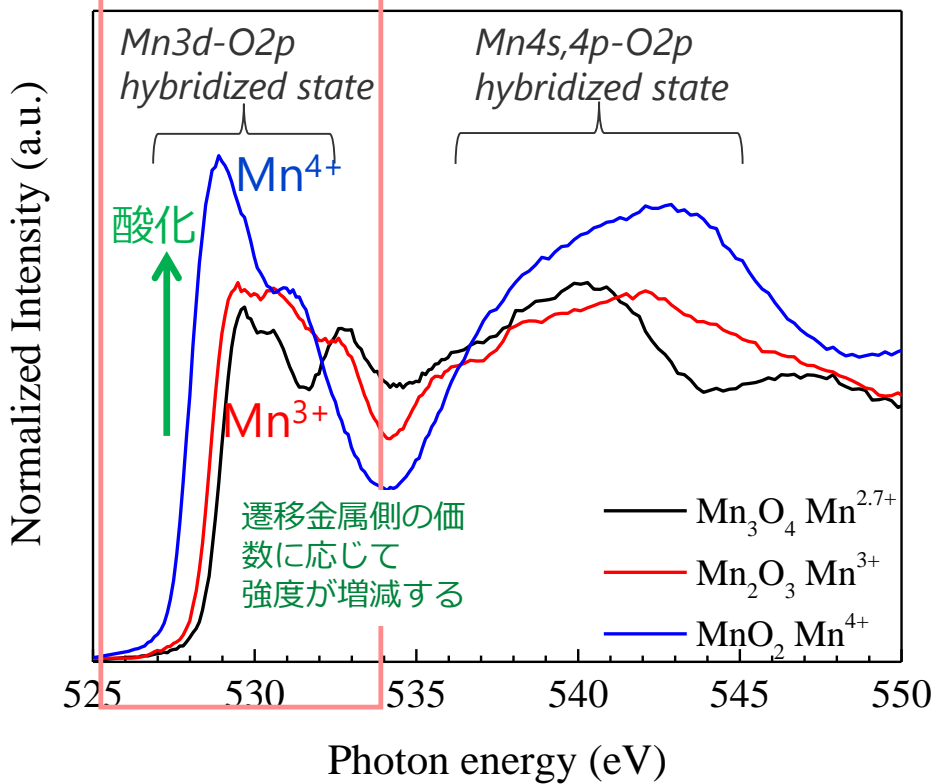
3Vと4V領域で，異なるO K-edge XASの変化。
4Vでは，O K pre-edgeが主に変化する。

Li脱離挿入へのOの電荷補償への寄与を観察した。



O K端 Pre-edgeの解釈

Mn酸化物のO K端 XANESスペクトル



d電子が減少するほど、Pre-edge強度は増加。
⇒酸化すると、Pre-edgeは強度増加。

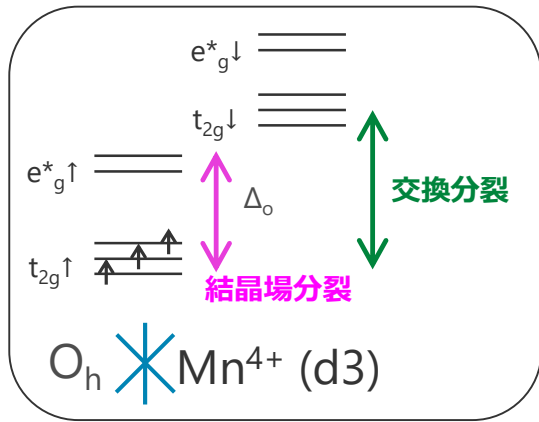
遷移金属酸化物における
O K pre-edgeピーク強度と遷移金属d電子数

F. M. F. de Groot, et al., Phys. Rev. B 40, 1989, 5715.

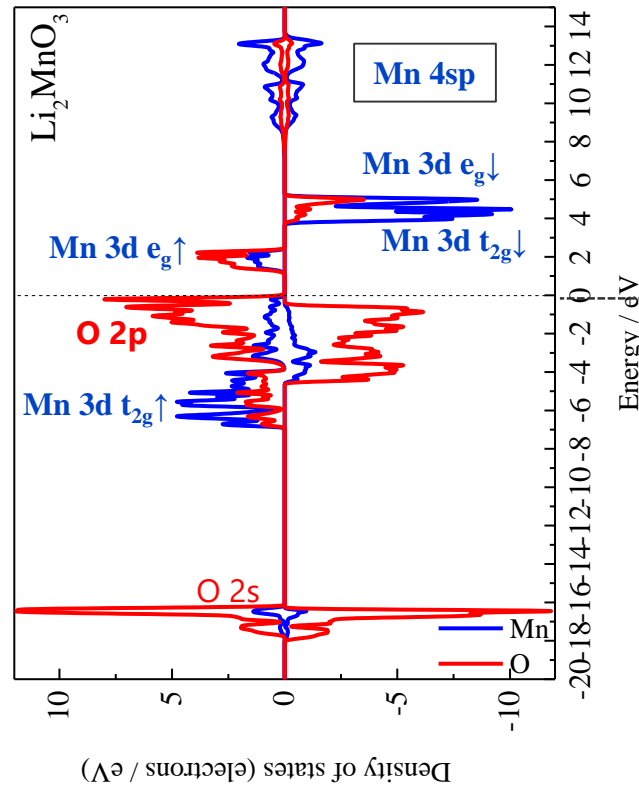
- ◆ pre-edge ピーク強度はMnのd電子数とも関連しているため、
Mn酸化→強度増加する。
- ◆ O K pre-edgeピーク強度はO 2p ホール数と直接関連している。
酸素の酸化→強度増加する。



Li₂MnO₃のOK端XASについて

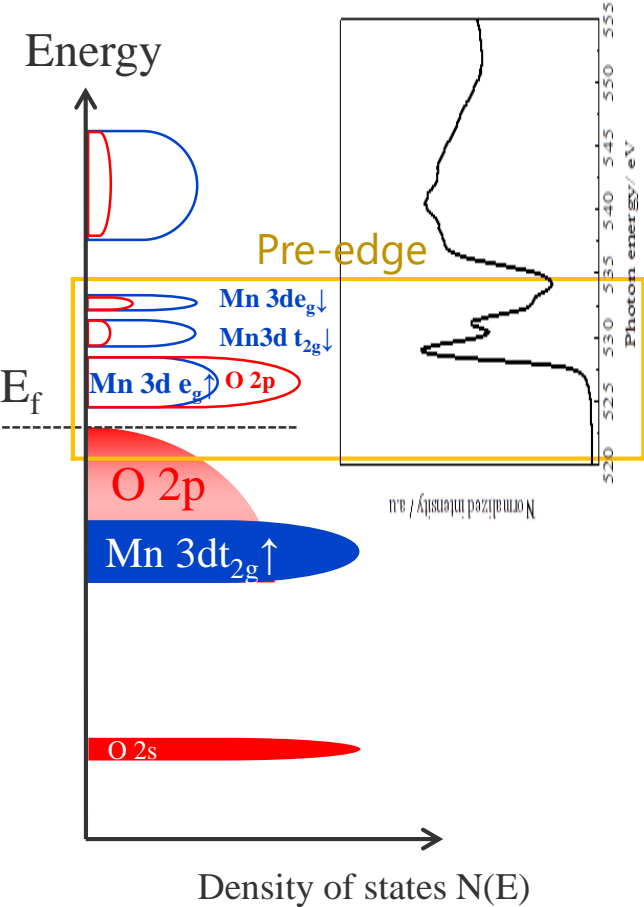


empty O 2p
O K端XAS
O 2p ← O 1s
O 1s



DFTより計算したLi₂MnO₃のDOS

O K端XASスペクトル

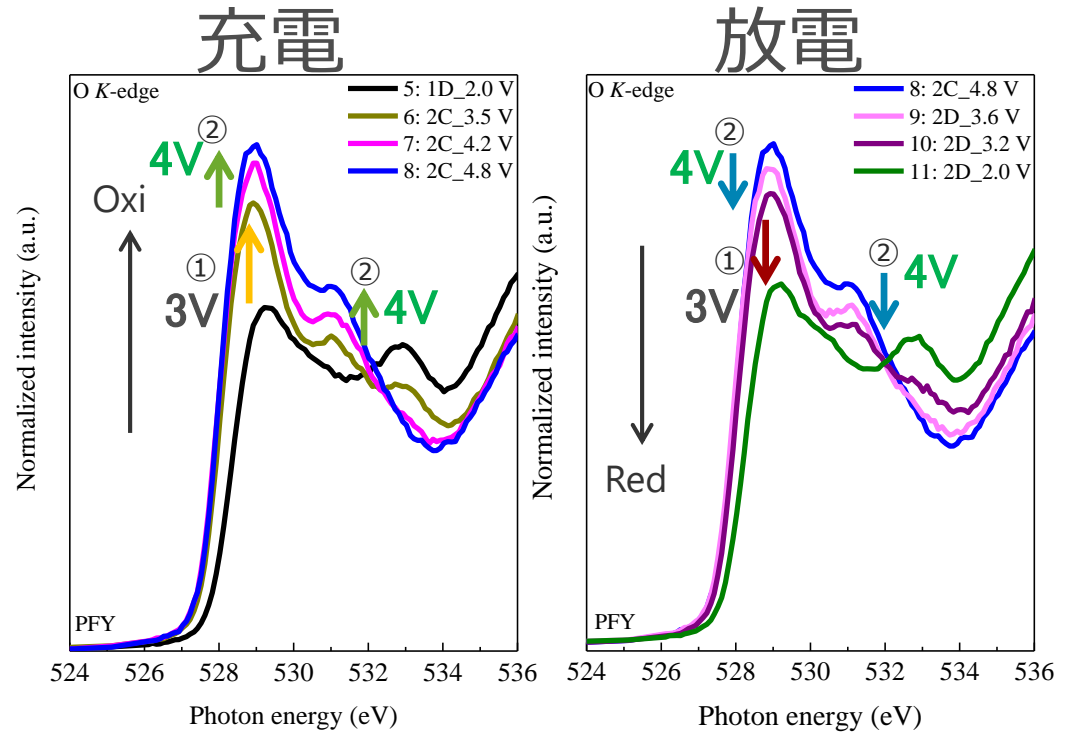
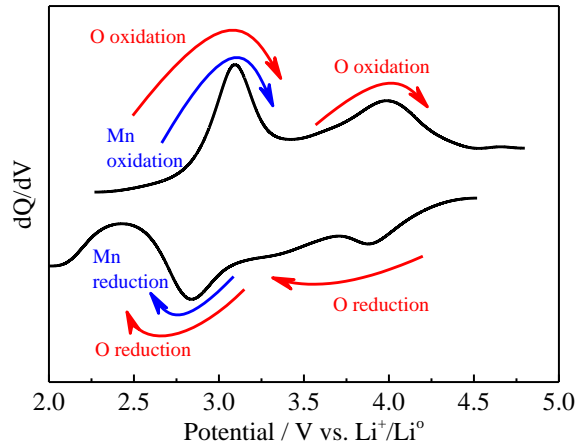
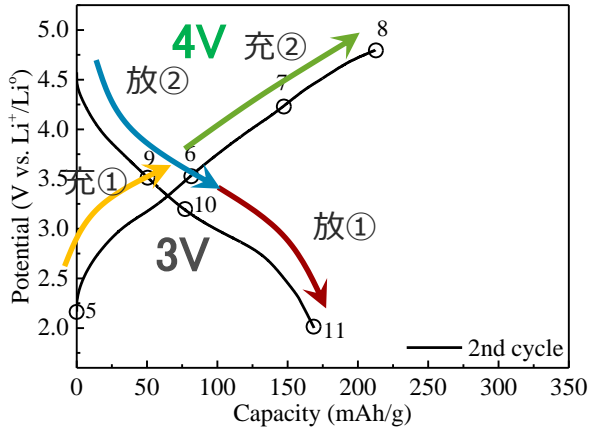


O K端Pre-edgeは、Mnの3d軌道との混成状態を反映している。



可逆充電過程

O K端Pre-edge XAS

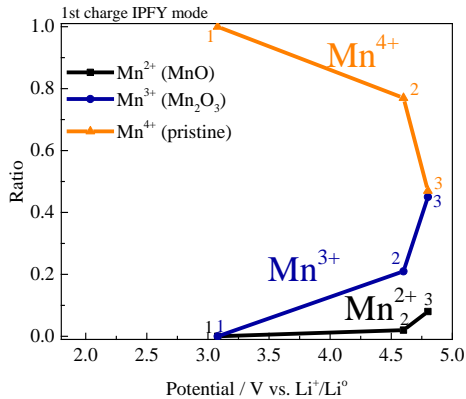
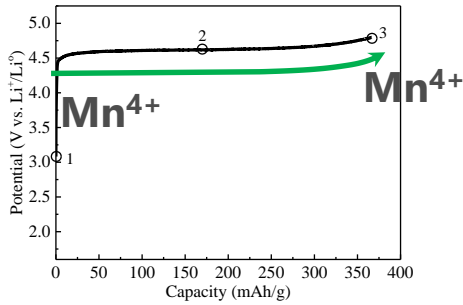


- ① 3 Vは, Mnの価数変動に連動した変化.
- ② 4 Vは, Mnの価数変動に無関係な変化.



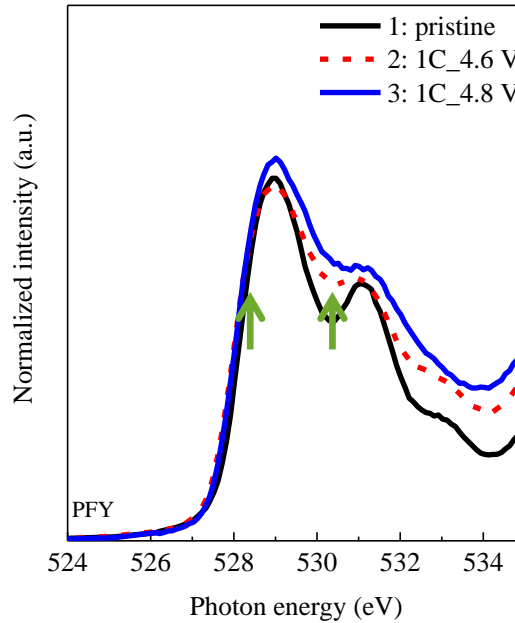
1st不可逆充電時のO K端XAS

Difference XAS spectrum



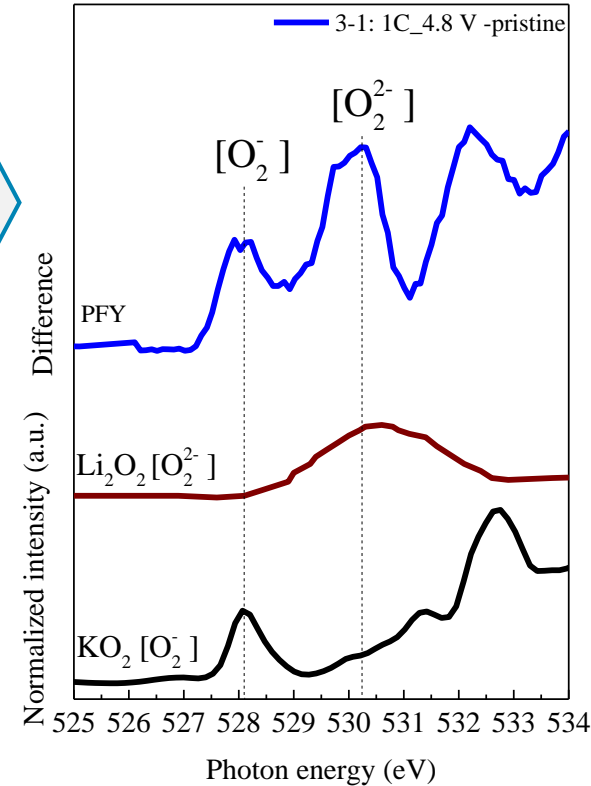
Mn⁴⁺は一部還元。
(充電過程, 酸化過程なのに還元)

O K-pre edge



Mnが還元するならば,
Pre-edgeは減少するはず。

しかし, 増加。
Mn redoxによらない
Oの寄与を示唆。



差分より, 活性成分の抽出
⇒2個のピーク。
"超酸化物O₂⁻"と"過酸化物O₂²⁻"
イオンのピークと一致。



結論

- Mnカチオンは, 2.0~3.6 Vにて, 充放電に伴い酸化還元反応を示した.
- O アニオンは, 2.0~4.8 Vにて, 充放電に伴い、酸化還元反応を示した.

Li_2MnO_3 において, 酸素の酸化還元反応がリチウムイオンの脱離挿入の電荷補償に寄与することを実験で直接観察した.

O K-edge XASは酸素の電荷補償メカニズムを明らかにする有力な手法である.