

(様式第5号)

XANES 測定を利用した層状・不規則岩塩型 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{M}_{0.4}\text{O}_2$ (M=Mn, Ti) 正極の充放電反応機構の解明

Reaction mechanism of layered/disordered $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{M}_{0.4}\text{O}_2$ (M=Mn, Ti) cathodes using XANES measurement

喜多條 鮎子、山下 龍三郎
Ayuko Kitajou, Ryuzaburo Yamashita

山口大学大学院創成科学研究科
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation,
Yamaguchi University

- ※1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※3 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

層状岩塩型 LCTO と微細化 LCTO の充放電反応時の電荷補償機構を検討した。その結果、どちらの試料も Cr のレドックスにより充放電が進行していることが明らかとなった。また、不可逆容量の要因は、層状岩塩型と微細化試料では要因が異なる可能性が示唆された。

(English)

The charge compensation mechanism during charge-discharge reactions of layered rock-salt LCTO and nano-LCTO was investigated by XANES measurement. For both samples, it clarified that the charge-discharge reaction proceeds by Cr redox. However, it was suggested that the factors behind the irreversible capacity may be different between the layered rock salt type and the milling sample.

2. 背景と目的

現行のリチウムイオン電池の正極材料は、 LiCoO_2 (理論容量：273 mAh/g) から 0.5Li を引き抜く $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ までの組成領域のみでの利用しかできない。この容量的制約を突破するためには、すべての組成領域を利用できる材料設計が必要となる。その組成の一つとして、 LiMO_2 の遷移金属の一部を Ti に置き換え、さらに Li を過剰添加した $\text{Li}_{1.2}\text{M}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ が不規則岩塩構造内における 8 面体サイト \rightleftharpoons 4 面体サイト \rightleftharpoons 8 面体サイトを Li が拡散する際に遷移金属からの静電反発により生じる拡散障壁エネルギーを低下させ、特性改善できることが理論的に見出されている。特に、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ では、Mn と O のレドックスの双方を利用し、大きな可逆容量を示す事を見出しているが、同時に O レドックスを利用することで、サイクル特性に懸念が残ることも見出された。この問題を解決するために、2 価から 6 価の広い酸化数を示す Cr を利用した系について着目している。特に、中心金属に Cr を用いた場合、酸素レドックスを引き起こす可能性が低いことが理論計算を用いて明らかとなっている。そのため、不規則岩塩型 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 及び、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ に着目した。しかしながら、これらの組成においては、不規則岩塩型の直接合成が難しいため、層状岩塩型の試料をメカニカルミリングによってナノ粒子化させることで合成している。その結果、不規則岩塩型 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ は、約 300 mAh/g の大きな可逆容量を示すことを見出し、その充放電反応機構についても検討を進めてきた。一

方、不規則岩塩型 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ (LCTO) ではナノ粒子化しても可逆容量の増加は見られなかった。この組成の違いが電気化学特性に与える影響を明らかにするため、XANES 及び、EXAFS 測定を行い、電子状態及び、局所構造の違いなどを比較し、電池特性が結晶構造であるのか、中心金属の電子状態であるのかなど詳細を明らかにし、正極材料開発の方針を見出すことを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11において、Cr/Ti K吸収端を用いたXANES及び、EXAFS測定を透過法(図1)にて行った。サンプルは、Liを電気化学的に挿入・脱離したLCMO電極ペレットを測定する。電極ペレットは、活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデンを80：15：5で混合し、 $\phi 15$ で打ち抜いたものを用いた。電気化学的にLiを挿入した電極ペレットを作製するために、電解液に1M-LiPF₆/EC:DMC、負極にLi金属を用いて作製したコインセルを充放電測定させる。充放電後のコインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックスで解体し、DMCで洗浄・乾燥させたものをアルミラミネート内に密閉したものをex-situ XANES測定用サンプルとして用いる。

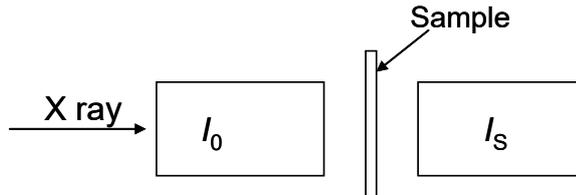


図1 透過法による XAFS測定

4. 実験結果と考察

図2に層状岩塩型 LCTO と微細化 LCTO の充放電曲線を示す。どちらの試料においても初回充電容量及び、放電容量にはほとんど変化は見られなかった。しかしながら、4.0 V 以下の充電曲線を見てみると、微細化試料は、充電電圧の低下がみられた。この要因について、それぞれの試料の充放電反応時の Cr K 端 XANES 測定を行った。その結果、初期状態を見ると層状岩塩型 LCTO と微細化試料ではスペクトル形状に変化が見られた。これは、Cr 周辺の局所構造が変化したためと推測される。次に、充電反応時には、5992 eV 付近のプリエッジピーク強度が大きく増加していることがわかる。このことから、Cr³⁺は、充電反応時に Cr⁶⁺へ酸化されているものと考えられる。次に、放電後を見てみると、層状岩塩型では、初期の状態に戻っていないのに対し、微細化試料では完全に初期の状態に戻る。しかしながら、初回充放電時の不可逆容量には、ほとんど変化は見られていない。一般的に Cr⁶⁺は、電解液中に溶出しやすい性質がある。そのため、充電反応時に Cr⁶⁺が溶出し、電極内の Cr イオンの含有量が減少したためではないかと考えられる。

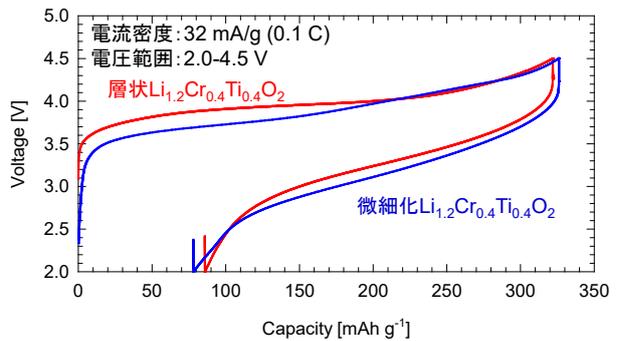


図2 層状岩塩型/微細化 LCTO の充放電曲線

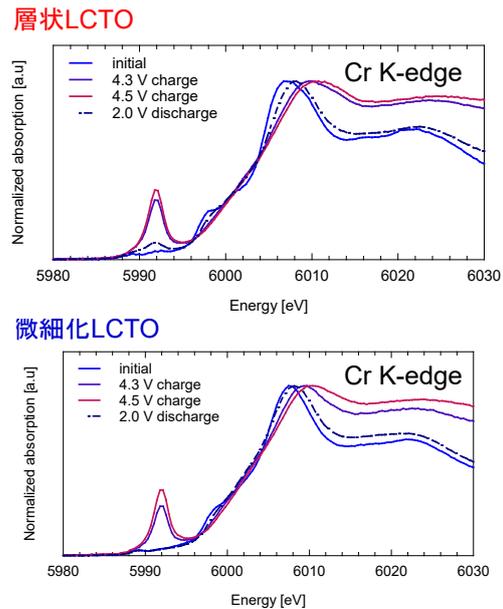


図3 充放電反応後の層状岩塩/微細化 LCTO 電極の Cr K 吸収端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

今回の検討において、微細化した LCTO の充放電反応時における電荷補償機構については、明らかとなった。加えて、電極材料内の Li 濃度が電池特性に与える影響などについても明らかとなりつつある。本結果を基に、新たな材料系への展開の指針を見出し、次世代 Li イオン電池の正極開発につなげていく。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

○喜多條 鮎子、山下 龍三郎、松田 奨平、武藤 俊介

「遊星ボールミル法を用いて調製した微細化 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{M}_{0.4}\text{O}_2$ (M=Mn, Ti) 正極の電気化学特性」
電気化学会第 91 回大会 S8-3_2_05 (2024).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

次世代 Li イオン電池、正極材料、遊星ボールミル

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2024 年 12 月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 年 月)