

(様式第5号)

## X線回折法を利用した次世代電池用新規正極・負極材料構造解析 Structure of novel cathode/anode materials for next-generation secondary batteries using XRD analysis.

喜多條 鮎子、山下 真歩、松田 奨平 (※記入後に削除してください)  
Auyko Kitajou, Maho, Yamashita, Shohei Matsuda

山口大学  
Yamaguchi University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 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)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 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)

不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の充放電反応中の構造変化について検討を行った。その結果、この材料は、約 300 mAh/g の可逆容量を示すにもかかわらず、充放電反応中の構造変化はほとんど見られないことが明らかとなった。しかしながら、非晶質成分も多く存在しているため、更なる検討が必要であることも明らかとなった。

### (English)

The structure changes of the disordered-type  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  prepared by dry ball-milling method were investigated by XRD measurement. This cathode materials having a large reversible capacity could not confirmed the expansion and contraction of lattice constant during charge-discharge reaction. It clarified that further studies on the amorphous component contained in this material are needed.

### 2. 背景と目的

現行のリチウムイオン電池の正極材料は、 $\text{LiCoO}_2$  (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、 $\text{LiCoO}_2$  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<sup>1</sup>。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新たに検討を進めている。その中で、層状岩塩型/不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  では、いずれの結晶系においても大きな可逆容量を示す事を見出した。しかしながら、いずれの材料においてもサイクル特性に懸念が残ることから、充放電反応中の構造変化について検討を進める必要がある。そこで本研究では、初期サイクル及び、容量劣化後の電極について X 線構造解析を行い、容量劣化の要因について明らかとする事を目的としている。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

XRD測定用サンプルは、Liを電気化学的に挿入・脱離した $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の塗布電極から粉末サンプルを回収したものとする。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、 $\phi 15$ で打ち抜き成型する。電気化学的にLiを挿入した電極を作製するために、電解液に1M-LiPF<sub>6</sub>/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、Al箔上から電極粉末を回収したものを測定に用いた。XRD測定は、0.8266 Åの波長を用いて、5~80 degの角度範囲で測定した。測定方法は、デバイ・シェラー法で、検出器としてイメージングプレートを用いている。

### 4. 実験結果と考察

図1に不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の充放電曲線及び、充放電サイクル後の電極における XRD プロファイルを示している。不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の合成は、層状岩塩型試料をメカニカルミリング法にて微粒子化することによって得た。その結果、充放電容量は層状岩塩型よりも大きな容量を示すが、サイクル特性は、10 サイクル程度で初期の容量の 50%まで低下する。この要因について検討するために、構造変化について検討を行った。その結果、充放電反応後であっても不規則岩塩型を維持しており、構造劣化などが進行している様子は確認されなかった。特に、格子定数は、 $a=4.14$

Å と充放電反応をさせても変化していないことが明らかとなった。ここで、以前検討した XANES 測定の結果と合わせて考察すると、本正極材料では、充電反応時に  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{5+}$  レドックスで進行していることが明らかとなっている。 $\text{Cr}^{3+}$  (6 配位) のイオン半径は 0.615 Å、 $\text{Cr}^{4+}$  (6 配位) のイオン半径は 0.55 Å、 $\text{Cr}^{5+}$  (6 配位) のイオン半径が 0.49 Å と高価数側に変化することでイオン半径は小さくなる。加えて、Li イオン (6 配位) のイオン半径は 0.76 Å であるため、Li イオンの脱離に伴い、格子定数は小さくなるものと推測される。しかしながら、今回の結果では格子定数に変化はない。この結果から推測される要因としては、本材料はメカニカルミリング法を利用して微粒子化しており、準安定状態を維持している。そのため、不規則岩塩型を形成しているがほとんどの部分は非晶質に近い構造を有しているのではないかと考えられる。そのため、実際の構造変化については、マクロな構造変化だけでなく、EXAFS を利用した局所構造解析が必要不可欠であると考えられる。加えて、放電反応時は、XANES の結果から、Cr は +3 へ戻り、Mn の価数は +4 から一部 +3 へ変化することが明らかとなっている。この場合も同様に格子定数としては広がる必要があるが、放電反応後も格子定数の変化は見られない。また、反応電子数が充電反応時と異なることも明らかとなっている。そのため、Cr の溶出やその他の副反応も含まれている可能性が示唆されており、サイクル特性改善を見出すためには、更なる詳細な反応機構の解明が必要となることも明らかとなった。

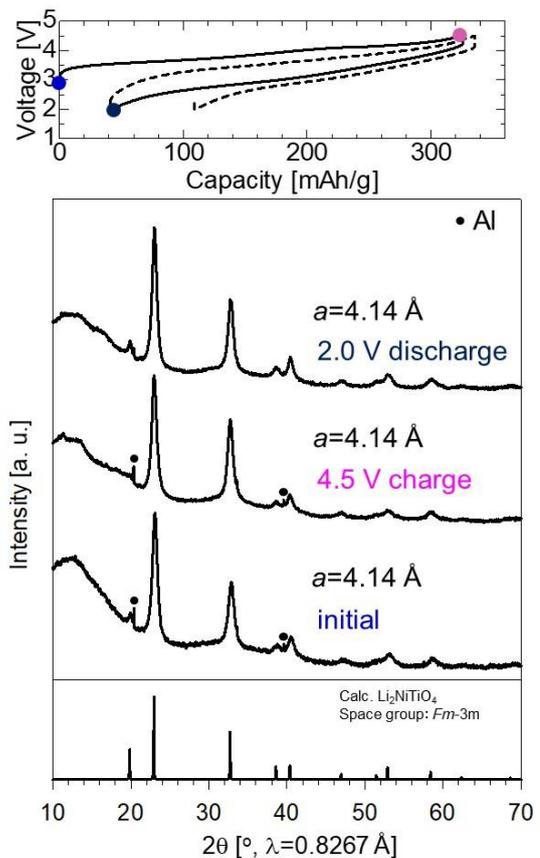


図1 不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の充放電曲線及び、充放電反応後の電極の XRD プロファイル

### 5. 今後の課題

結果と考察にも記載した通り、得られた試料は結晶質成分のみではなく非晶質成分が多く存在していると推測される。そのため、TEM の電子線回折や EXAFS を利用した局所構造解析を進めていく必要があるものと考えられる。特に、金属イオンの溶出も懸念されるため、価数変化と構造変化の同時測定などを行う事によって、更なる詳細な反応機構が解明できると考えている。

### 6. 参考文献

[1] J. Lee, *et al.*, *Science*, **343** (2014) 519-522.

**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)

A. Kitajou, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, S. Okada, Improvement of Cathode Properties by Lithium Excess in Disordered Rocksalt  $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$ , *Electrochemistry*, **84** (8), 597-600 (2016).

**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)

不規則岩塩型正極、リチウムイオン電池、X線回折

**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: 2022年 4月)