

(様式第5号)

## NXAFS を利用した次世代 Li イオン電池用電極材料の電池反応機構の解明

### Investigation of reaction mechanism for electrode material using NXAFS

喜多條 鮎子、松田 奨平、大林 和矢  
Ayuko Kitajou, Shohei Matsuda, Kazuya Ohbayashi

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. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Li イオン電池用新規正極材料として、高容量が期待できる不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  に着目している。この材料の充電反応時の電荷保障機構を明らかにするために、O の K 吸収端測定を行った。その結果、酸素レドックスではなく、酸素脱離が進行している可能性が示唆された。

#### (English)

We are attracting attention to  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  having a large reversible capacity, as a novel cathode material. To clarify the reaction mechanism for this material, we preformed to measure the O K-edge NEXAFS. The obtained result suggested that the abstraction of oxygen during charge reaction is progressing instead of oxygen redox.

#### 2. 背景と目的

現行のLIBで利用されている負極材料は、層状構造を持つグラファイト（理論容量372 mAh/g）であるが、エネルギー密度の増大を目指した新たな負極材料として、資源量が豊富であり、4200 mAh/g と大きな理論容量を有するケイ素負極が注目されている。ケイ素負極は、合金反応を利用しており、電極反応時に約400%の膨張収縮が要因となるサイクル劣化が課題である。ケイ素負極の特性改善については、体積変化による応力の緩和や低い電子伝導性であるケイ素への導電性付与を同時に行うため、炭素材料との複合化が最も多く検討されている。さらに、体積変化の軽減に対しては、膨張収縮が230%である $\text{SiO}_x$ も注目されており、数多く検討されている。加えて、次世代Liイオン電池の正極材料としては、大容量かつ安価である材料の開発が必要である。その中で我々は、Crをベースとした材料の開発を進めている。本研究では、安価かつ環境負荷の小さい負極として、ケイ素-炭素複合化負極、正極材料としてCrベースの酸化物を検討している。しかしながら、これらの材料について詳細な電池反応機構については明らかとなっていない。そのため、本課題においては、得られた試料の電池反応機構について明らかとするため、Si K-edgeおよび、O K-edge吸収スペクトルの測定を行い、電池反応機構について詳細を明らかとする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)

測定サンプルは、電気化学的に Li を脱挿入した  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  電極を用いた。電極は、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  : アセチレンブラック : PVDF バインダーを 80:15:5 (重量比) で混合した合材電極を用いた。この電極を 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC 電解液を用いてコイン電池を作成し、目的の Li 吸蔵量に制御するために電気化学的に反応させた。その後、解体・洗浄後、乾燥させて電極を測定サンプルとして用いる。これらの試料について O K-edge の測定を行った。

#### 4. 実験結果と考察

$\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  のナノ粒子化を行うため、メカニカルミリング法を用いて粉砕処理を行っている。その結果、得られた試料は、層状岩塩型から準安定相である不規則岩塩型に変化することを見出している。また、得られた試料の初回充放電容量は、充電・放電ともに層状岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  よりも大きな可逆容量を示した (図 1)。この要因としては、Cr のレドックスの可逆性の向上に加え、放電過程において、Mn のレドックスが加わることが要因であることを以前の検討から明らかにしている。しかしながら、4.4 V 付近の充電平坦部におけるレドックス源が明確にはなっていない。そのため、レドックス源として、近年注目されている酸素の変化を明らかとするため、O K-edge NEXAFS 測定を行った。図 2 に充電反応後の  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  電極中の O K 吸収端を示す。その結果、初期の状態から 4.3 V 充電後では、Cr<sup>3+</sup> から Cr<sup>4+</sup> の酸化反応に伴い、酸素の K 吸収端の形状が変化していることがわかる。これは、Cr の価数変化に伴い、Cr と酸素の混成状態が変化するためと考えられる。次に、4.8 V まで充電深度を深めた場合では、酸素の K 吸収端の形状はほとんど変化していないことが明らかとなった。即ち、この領域においては、既に報告されている  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$  のように  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$  のレドックスは進行しておらず、酸素の脱離やその他の反応が進行している可能性が示唆された。

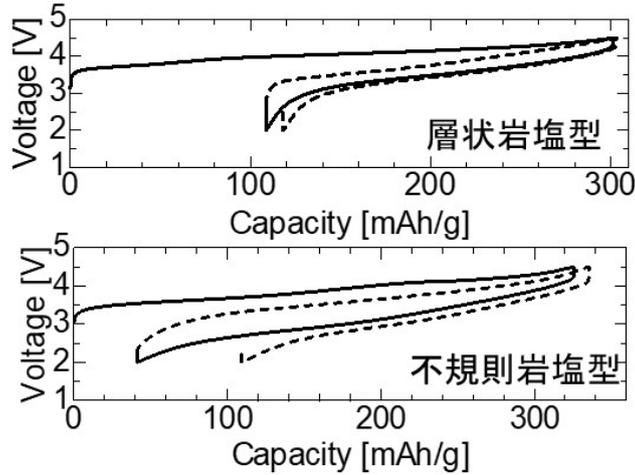


図 1 層状岩塩型および、不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の充放電曲線

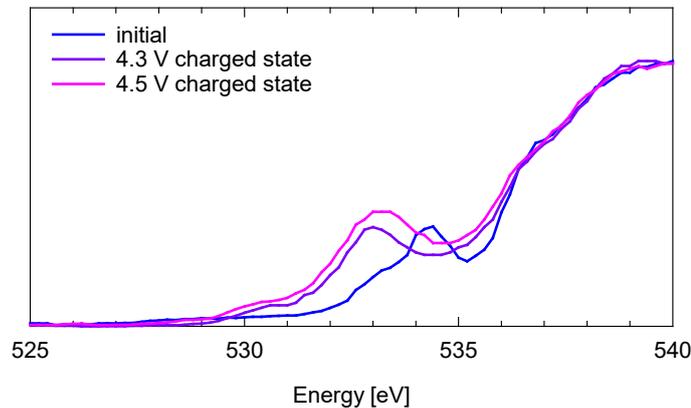


図 2 異なる SOD における不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の酸素 K 吸収端スペクトル

#### 5. 今後の課題

今回の測定では、サンプル処理の問題で、試料室への導入に時間がかかったため、酸素のみの測定しか行うことができなかった。今後は、サンプル処理の最適化などを行い、Cr の L 端の測定も同じサンプルで行うことで、詳細な充電反応機構の解明を行う。

#### 6. 参考文献

なし

