

(様式第 5 号)

In-situ XANES-XRD 同時測定による $x\text{LiF-LiCrO}_2$ 混合正極の充放電
反応機構の解明

Reaction mechanism for $x\text{LiF-LiCrO}_2$ composite cathode using *in-situ* XRD and
XANES measurement

喜多條 鮎子、山根 広大
Ayuko Kitajou, Kohdai Yamane

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)

$x\text{LiF-LiCrO}_2$ 正極の充放電反応中の構造変化及び、価数変化について明らかとするため、*in-situ* XRD-XANES 測定を行った。初期の m-LiCrO_2 と $x\text{LiF-LiCrO}_2$ の XANES スペクトルを比較した結果、プリエッジの形状が異なることが明らかとなった。また、充放電反応後の Cr の価数は、初期状態に完全に戻る様子が確認されたが、局所構造には、若干変化が見られた。

(English)

We measured *in-situ* XRD-XANES analysis to understand the structure and oxidation state during charge-discharge reaction. The pre-edge feature for initial state of m-LiCrO_2 and $x\text{LiF-LiCrO}_2$ was different, and the Cr K-edge position after discharge reaction completely returned to the initial state for both cathodes. However, the local structure could not returned to initial state.

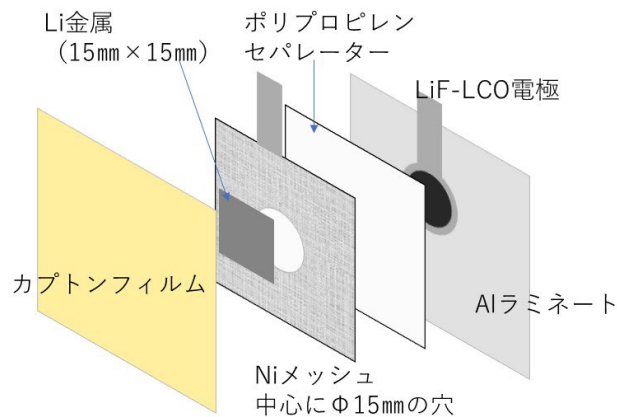
2. 背景と目的

現在のリチウムイオン電池に使用されている正極材料は、 LiMO_2 の組成をベースとした層状岩塩型酸化物が利用されています。この中で、最も利用されている正極材料は、 LiCoO_2 やニッケル・マンガンを固溶した材料では、レアメタルである Co が含まれるため、コストパフォーマンスも重要視される次世代リチウムイオン二次電池への適応していくことは現実的ではない。次世代リチウムイオン電池用正極材料候補として、我々のグループでは、比較的成本パフォーマンスに優れる LiCrO_2 に着目してきた。この材料は、他の材料に比べ分子量が軽くなるため、容量増大が期待できるが、層状岩塩型 LiCrO_2 は、電気化学的に不活性である。これに対し、水熱合成法によって合成することによって、結晶子サイズを 19nm まで小さくした LiCrO_2 は、約 150 mAh/g の可逆容量が得られることが明らかとなっている¹⁾。これに対し、我々のグループでは、メカニカルミリング法を利用して、11 nm まで結晶子サイズを小さくした LiCrO_2 を合成し、120 mAh/g の可逆容量が得られることを見出した²⁾が、いずれにしても 0.4~0.5 電子反応程度の容量しか得られない。そこで、犠牲塩として LiF を添加した $x\text{LiF-LiCrO}_2$ 混合正極を調製し、その容量改善に取り組んだ。その結果、0.7LiF-LiCrO₂ の時に 220 mAh/g の可逆容量が得られることを見出した。しかしながら、そのサイクル特性には大きな課題があり、その要因解明は、本正極の実用化に向けては必須となる。本課題では、充放電反応中の $x\text{LiF-LiCrO}_2$ 混合正極における構造変化及び、電荷補償機構について明らかとするため、*in-situ* XRD と XANES 測定を同時に行っていく。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

In-situ 測定用電気化学セルの概要図を下記に示す。充放電測定装置は、ECstat302 を用い、測定データは、無線 LAN を利用して PC へ記録する。測定条件は、電流密度：0.1 C(約：25 mA/g)、測定は、充電反応に 10 時間、放電反応で 10 時間測定する。

電気化学セルは、負極に Li 金属、セパレーターにポリプロピレンシート、電解液に 1 M LiPF₆ in EC:DMC を用いたものを使用する。



実験データの種類： xLiF-LiCrO₂ 電極 (x=0 及び、1.0) の X 線回折および、X 線吸収分析

X 線の波長（またはエネルギー）： Cr K-edge (5.7~6.2 keV)、XRD 測定波長：1.00 Å

2θ 角度範囲： 5 deg ~ 80 deg

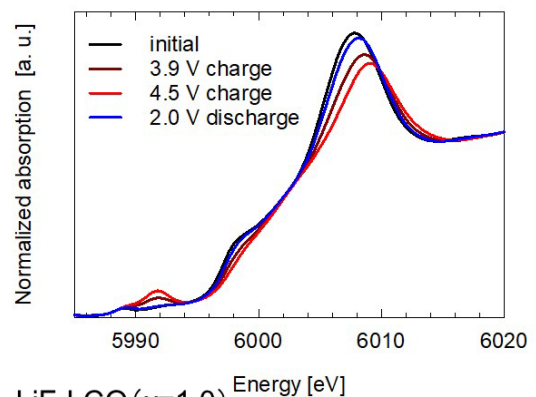
角度分解能： 0.02 deg

測定温度： 室温

4. 実験結果と考察

図 1 に各電圧まで充電又は放電反応をさせた後の xLiF-LiCrO₂ 電極 (x=0 及び、1.0) における Cr K-edge XANES スペクトルをまとめている。その結果、どちらの電極においても、充電反応時には、プリエッジピーク強度が高くなり、放電後には、初期の状態へ戻る様子が確認された。しかしながら、この変化量は、x=0 よりも x=1.0 の方が大きいことがわかる。すなわち、Cr の価数変化は、LiF を添加したほうが大きいことが示唆された。これは、充放電容量の関係と一致しており、LiF を添加することで、Cr の価数変化がしやすい状況になっているものと考えられる。その点を理解していくためには、図 2 に示すように初期の m-LiCrO₂ と 1.0LiF-LiCrO₂ のプリエッジの形状の変化が生じる要因について、検討を進める必要があるものと考えられる。次に、Cr 周辺の局所構造変化について明らかとするため、EXAFS 領域の情報から、動径分布関数の計算を行った。図 3 に示すように、m-LiCrO₂ では、Cr-O 間、Cr-Cr 間距離にほとんど変化は見られず、局所的な構造の変化はほとんどないことが明らかとなった。しかしながら、各ピーク強度は減少しており、結晶構造の崩れが生じているのではないかと考えられる。この変化は、1.0LiF-LiCrO₂ において、顕著であり、充電反応後の Cr-O 間のピーク強度は著しく減少していることが明らかとなった。また、Cr-Cr 間距離については、若干伸びる傾向を示しており、この点を検討するため、XRD 回折ピーク位置について、検討を行

m-LCO (x=0)



LiF-LCO (x=1.0)

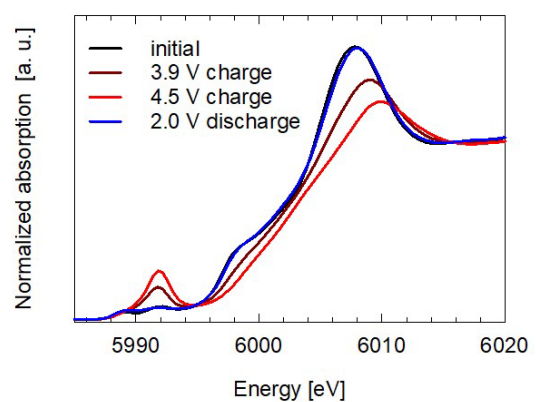


図 1 各電圧まで充電又は放電反応をさせた後の xLiF-LiCrO₂ 電極 (x=0 及び、1.0) における Cr K-edge XANES スペクトル

ったが、XRD 回折ピーク位置は、充電・放電後いずれにおいても変化しておらず、マクロ構造としては、ほとんど変化していないことが明らかとなった。

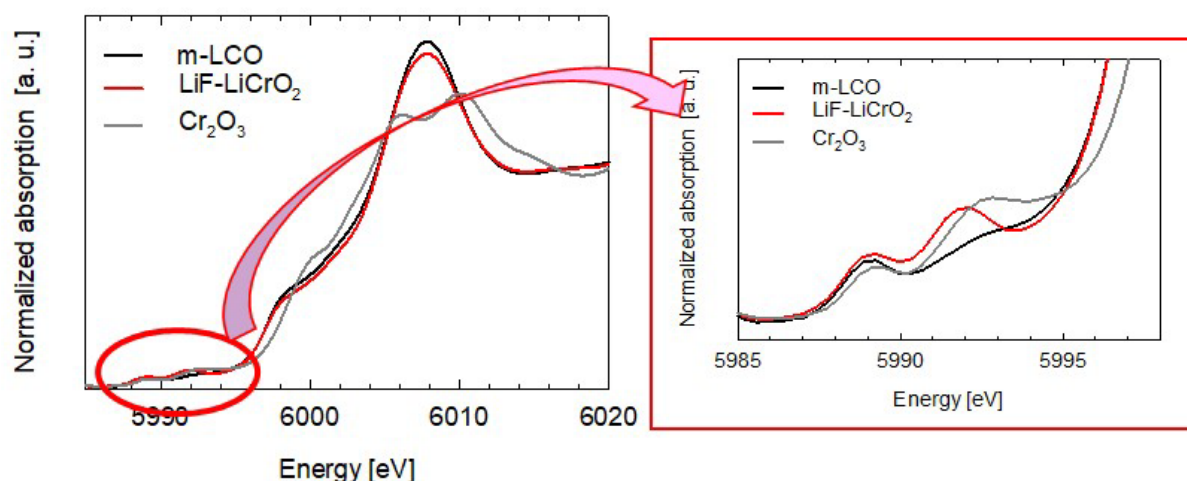


図2 m-LiCrO₂、1.0LiF-LiCrO₂ 及び、Cr₂O₃ の Cr K-edge XANES スペクトルの比較

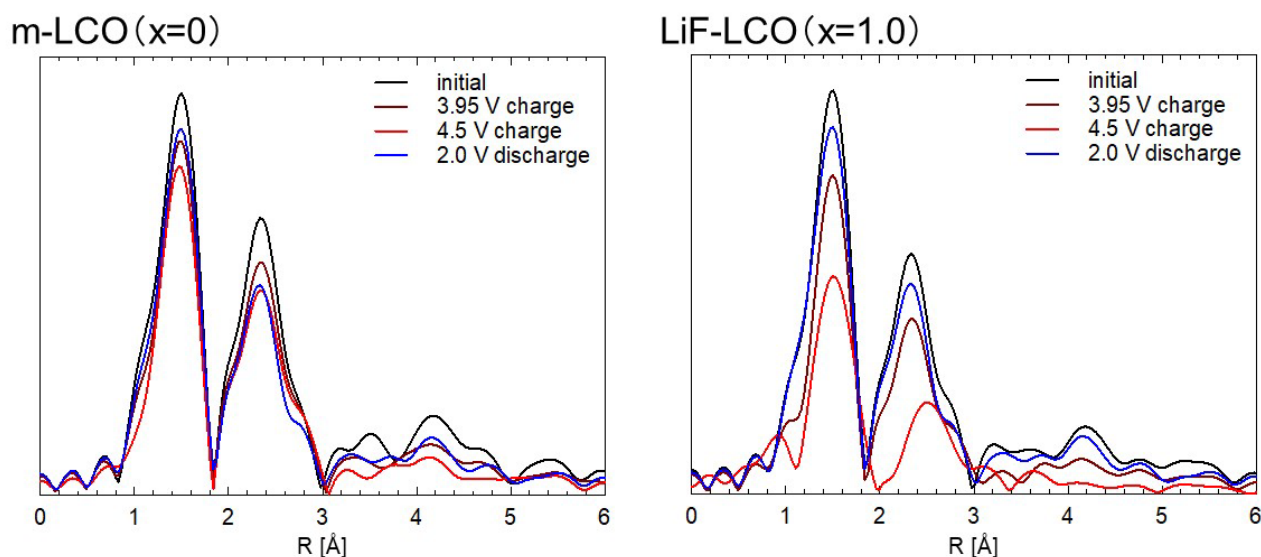


図3 EXAFS 領域をフーリエ変換することで得られた各試料の動径分布関数

5. 今後の課題

今回の測定によって、LiF を添加した場合では価数変化および、局所構造の変化量大きい可能性が示唆された。価数変化については、可逆性が高い様子が確認されたものの、局所構造については、どちらの試料においても完全に戻る様子は確認できていない。この局所構造の不可逆性がサイクル特性劣化に起因している可能性があると考えている。しかしながら、電池特性の違いについては、初期の Cr の電子状態の違いによるものではないかという新たな可能性も見出すことができしており、詳細については、理論計算などを組み合わせ検討していく必要があると考えている。

6. 参考文献

なし

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)

喜多條ら、第 62 回電池討論会要旨集、3A02 (2021)

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）

X線吸収分析、Liイオン電池用正極材料、不規則岩塩型

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。

② 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2022年 12月）

② 研究成果公報の原稿提出 （提出時期： 年 月）