

(様式第5号)

NEXAFS を利用した $x\text{LiF-LiCrO}_2$ 正極の電池反応機構の解明 Reaction mechanism for $x\text{LiF-LiCrO}_2$ composite cathode using NEXAFS measurement

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)

$x\text{LiF-LiCrO}_2$ 正極の詳細な充放電反応機構を明らかとするため、NEXAFS を用いて Cr L-edge、O K-edge、F K-edge の測定を行った。その結果、Cr の価数変化は、充電時に Cr^{3+} から Cr^{6+} に変化する様子が確認された。しかしながら、Cr のほとんどは、 Cr^{3+} のまま存在している様子も確認された。

(English)

We measured the NEXAFS spectra of Cr L-edge, O K-edge and F K-edge after charge-discharge reaction for $x\text{LiF-LiCrO}_2$ cathode. The charge-discharge reaction of $x\text{LiF-LiCrO}_2$ was proceed by $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ redox couple. In addition, it was revealed that most Cr ions exist as Cr^{3+} .

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・マンガンを含んだ材料では、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、サイクル特性には大きな課題があり、特に、4.0 V 以上の充電反応を利用した場合に顕著なサイクル劣化が生じる。不規則岩塩系正極においては、4.0 V 以上の反応において、酸素レドックスや酸素脱離が生じることが報告されており、アニオンレドックスが本材料においても進行するののかについて明らかにすることは、課題であるサイクル特性改善にも大きく影響がある。加えて、サイクル前後において、電極事態にはほとんど変化は見られないため、

物理的な電極破壊によるサイクル劣化ではないことは明らかとしている。本課題では、転換電子収量法を利用したCr L-edge, O K-edgeおよび、F K-edge XANES測定を行い、 $x\text{LiF-LiCrO}_2$ 混合正極の充電反応時における遷移金属・軽元素の電子状態について明らかとし、サイクル特性改善の糸口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)

測定サンプルは、Li 脱離量の異なる 1.0LiF-LiCrO_2 正極を用いる。電極は、 1.0LiF-LiCrO_2 : アセチレンブラック : PVDF バインダー = 80 : 15 : 5 (重量比) で作成した合材電極を Al 箔上に塗布したものをを用いる。この電極を $1\text{MLiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ 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る。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 F K-edge、O K-edge および Cr L-edge 測定を行う。また、電解液を完全に除去するため、真空乾燥を長時間行ったものをサンプルとして用いる。サンプルは、試料搬入導入機を借り、各試料については、乾燥させたカーボンテープ上に試料を固定した状態で持ち込む。測定する元素は、F、O K-edge、Cr L-edge であり、F は、680~710 eV (0.1 eV 刻み)、O は、525~540 eV (0.1 eV 刻み)、Cr は、570~595 eV (0.1 eV 刻み) の範囲において、全電子収量法を用いて行った。

4. 実験結果と考察

図 1 に各電圧まで充電した後の各試料の Cr L-edge 及び、O K-edge NEXAFS スペクトルの結果をしめす。その結果、初期の状態は、どちらの試料においても、Cr の価数は、3 価のスペクトルと同じであることを確認した。充電深度が深まるにつれて、580 eV に新たなピークが確認された。このピークは、6 価の Cr が存在していると考えられる。特に、O K-edge のピークの変化をみると、初期の状態から、528 eV に新たなプリエッジが現れることが明らかとなった。この 528 eV のピークは、遷移金属と酸素のハイブリッド軌道が形成していることを示唆している。特に、Cr の 6 価は、6 配位、八面体構造よりも 4 配位、四面体構造の方が安定すると考えられる。一般的に四面体構造をとる場合、

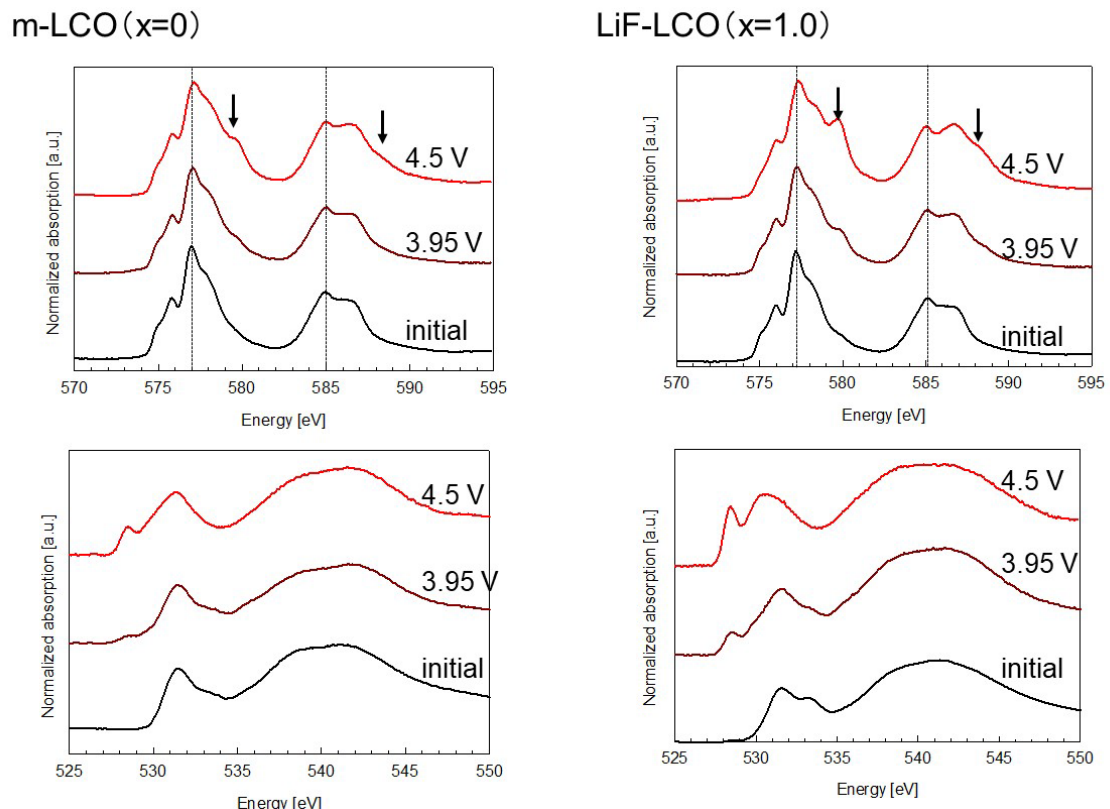


図 1 充電深度の異なる各電極の Cr L-edge 及び、O K-edge NEXAFS スペクトル

528 eV のピークが強くなるということが報告されている。そのため、配位構造が変化している可能性がある。Cr 周辺の局所構造変化についての結果と合わせて考慮すると、Cr-O のピーク強度が大きく減少することが明らかとなっている。このことから考えても、Cr の配位数が、6 配位から 4 配位に代わったためとも考えられる。

5. 今後の課題

今回の測定によって、Cr の価数変化は、Cr³⁺ から Cr⁶⁺ へ変わっている可能性が示唆された。特に、酸素のプリエッジの形状が大きく変化しており、これは、Cr と酸素の混成軌道が強まっていることが示唆された。この要因は、Cr の配位数が、6 配位から 4 配位へ変化しているのか、Cr-O の結合が強まっているのかなどの詳細については、理論計算などを用いて今後検討する必要があることも明らかとなった。

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)