

(様式第 5 号)

## XANES を利用した $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正極の電荷補償機構の解明 Investigation of charge compensation for $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ using XANES measurement

喜多條 鮎子、松田 奨平、山根 広大  
Ayuko Kitajou, Shohei Matsuda, Koudai Yamane

山口大学大学院創成科学研究科  
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）

層状岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の正極特性改善を目指し、ミリング処理によって、不規則岩塩相を調製し、その結果、可逆容量増大が可能であることを見出した。しかしながら、サイクル特性に懸念があることが明らかとなったが、熱処理を行うことで改善することが明らかとなった。この要因としては、ミリング処理によって、Mn の還元が生じ、充放電時に Mn の酸化還元反応が寄与することが要因の一つであることを見出した。

#### (English)

The prepared disordered  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  from layered  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  had the poor cyclability. Therefore, the disordered/layered  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  nano-composites were formed by the thermal treatment at various temperature. The thermal treated samples indicated better cyclability. As one factor, it considered that the charge-discharge reaction of disordered  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  proceeded not only by Cr redox but also by Mn redox.

### 2. 背景と目的

現在のリチウムイオン電池(LIBs)の正極は、Li イオンの挿入脱離に適した層状岩塩型構造を有する  $\text{LiMO}_2$  正極が利用されている。しかしながら、この材料は、過剰な Li イオンを脱離させる、すなわち、過充電状態となった場合、電池の安全性に影響を及ぼすことが知られている。そのため、一般的な LIBs の正極で利用されている  $\text{LiCoO}_2$  の理論容量は 274 mAh/g であるのに対し、利用できる可逆容量は 0.5 電子反応に相当する 135 mAh/g 程度に留まる。 $\text{LiMO}_2$  正極の容量増大を目指し、 $\text{LiMO}_2$  と似た結晶構造を有する  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と固溶させた  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$  固溶体正極が検討されてきた。その結果、固溶体正極は、遷移金属のレドックスと酸素のレドックスの双方を利用し 200 mAh/g 以上の大きな可逆容量を示す。しかしながら、固溶体正極は、酸素のレドックスも利用するため、サイクル特性に懸念がある。一方で、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiCrO}_2$  固溶体である  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  (LCMO) は、酸素のレドックスが進行せず Cr のレドックスのみで充放電が進行することから、比較的良好なサイクル特性を有することが明らかとなっている<sup>2)</sup>。しかしながら、その可逆容量は、150 mAh/g であり、1 電子反応時の理論容量である 323 mAh/g には達していない。そこで本研究では、電気化学的に不活性である  $\text{LiCrO}_2$  のドメインサイズを小さくすることで電氣的活性が得られるという結果<sup>3)</sup>を基に、LCMO 正極に対してもドメインサイズの小さくし、可逆容量増大が可能であるのかについて検討を行った。その結果、

不規則岩塩型 LCMO は、約 300 mAh/g の大きな可逆容量を示すことが見出された。しかしながら、サイクル特性に懸念があることも同時に明らかとなった。この課題を解決するため、熱処理を施し、不規則岩塩型/層状岩塩型の複合体の調製及び、その電気化学特性評価を行った。その結果、不規則岩塩型の大きな可逆容量を維持したまま、サイクル特性も改善する可能性を見出している。そこで本課題では、メカニカルミリング法によって調製した不規則岩塩型 LCMO と熱処理後の試料の充放電サイクル中の局所構造変化について比較するため、Cr 及び、Mn K 吸収端の X 線吸収分析を行い、その価数変化及び、局所構造変化について検討を行う。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL11において、Cr/Mn 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、LCMO: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-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。

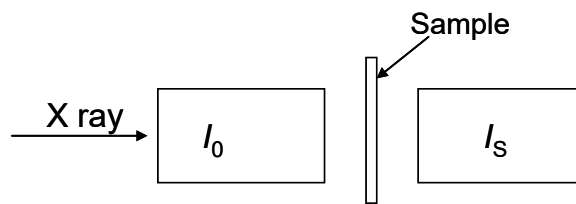


図1 透過法による XAFS測定

### 4. 実験結果と考察

得られた層状岩塩型/不規則岩塩型 LCMO の XRD プロファイル、SEM イメージ、Cr 及び、Mn K 吸収端プロファイルを示す(図2)。その結果、固相法で得られた試料は、層状岩塩型であり、ミリング処理を行った試料は、不規則岩塩型であることが確認された。また、粒子サイズは、層状岩塩型の試料は、500 nm 程度であり、ミリング処理を行ったものは、100~200 nm 程度であることが明らかとなった。ミリング処理が、Cr や Mn の電子状態に与える影響について検討するため、Cr 及び、Mn K 吸収端 XANES スペクトルを比較したところ、Cr K 吸収端におけるプロファイルには、ほとんど変化は見られず、Cr は3価のままであることが確認された。しかしながら、Mn K 吸収端 XANES スペクトルを確認すると、ミリング処理によって、Mn が還元している様子が確認された。これは、ミリング処理によって、結晶構造から酸素の脱離や Li<sub>2</sub>O への相が生じている可能性が示唆された。この Mn の還元は、熱処理温度が高くなるにつれて、初期状態に戻る様子が確認されている。これは、不規則岩塩相から層状岩塩型へ戻ることで、分相した Li<sub>2</sub>O との再反応が進行した可能性もあるが、詳細は現段階では明らかとできていない。

得られた試料の充放電反応後の XANES 測定を行った結果、層状岩塩型では、Cr の酸化還元反応のみで充放電反応が進行していることが明らかとなった。一方、不規則岩塩型(図3)や600°C熱処理後の試料では、Cr の酸化還元反応だけではなく、Mn の酸化還元反応も含まれる様子が確認された。特に、不規則岩塩型では、Mn の酸化還元反応の寄与が大

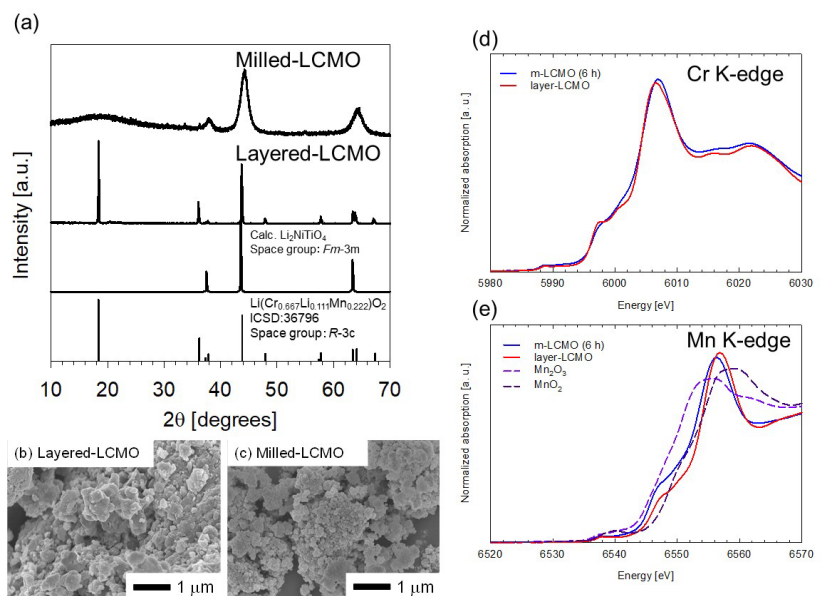


図2 得られた試料の(a)XRD プロファイル、(b)SEM イメージ、(c)Cr K-edge、(d)Mn K-edge XANES スペクトル

きいことが示唆された。このことから、サイクル特性が低い要因の一つは、Mn の酸化還元反応が寄与している可能性が示唆された。

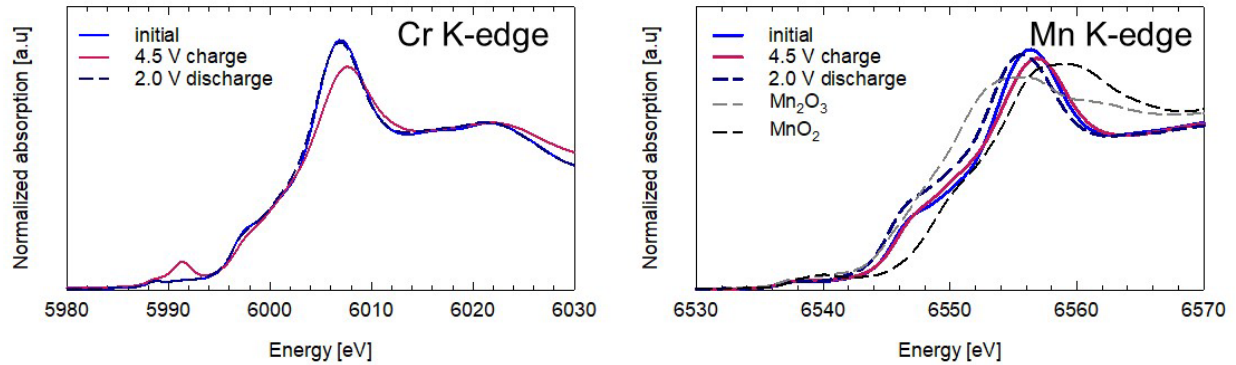


図 3 充放電反応後の不規則岩塩型 LCMO 電極の Cr 及び、Mn K 吸収端 XANES スペクトル

## 5. 今後の課題

今回の測定では、Cr と Mn の電荷補償機構については検討ができたが、すべての酸化還元反応を考慮しても実際の電気量との整合性が取れていないことも明らかとなった。今後は、さらに詳細な電荷補償機構について検討するため、軟 X 線 XAFS を利用した、Cr 及び、Mn L 端や O K 端の測定を行い詳細について明らかにする。

## 6. 参考文献

- [1] J. Fan, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 19950 (2019).
- [2] B. Ammundsen, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(4), A431 (2002).
- [3] G. X. Feng, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2993 (2009).

## 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, S. Hiroi, K. Ohara, K. Ikeda, T. Nanami, S. Muto  
Cathode properties of  $x\text{LiF-LiCrO}_2$  composites ( $x = 0\sim 1.5$ ) prepared by dry ball-milling method for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 2866-2874 (2023).

喜多條鮎子、正極活物質の製造方法及び正極活物質、特願 2021-040644

## 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)

リチウムイオン電池、正極材料、XANES 測定

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： 2023年 12月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期： 年 月)       |