

(様式第5号)

## NEXAFS 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 Charge compensation for $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode using NEXAFS measurement

喜多條 鮎子、松田 奨平、山下 龍三郎  
Ayuko Kitajou, Shohei Matsuda, Ryuzaburo Yamashita

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）

不規則岩塩型  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  の充放電反応は、Cr・Mn のレドックスに加え、O のレドックスが含まれていることが明らかとなった。一方、600 °C 熱処理試料についても Cr・Mn レドックスに加え、O レドックスも含まれている可能性が示唆されたが、寄与している量が異なることが見出された。この O レドックス量を制御することが可能となれば、さらなる正極特性改善が可能となると期待できる。

#### (English)

The charge-discharge reaction for the disordered  $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  proceeded by Cr・Mn redox and O redox. In addition, the thermal treated sample at 600 °C had the similar charge-discharge process with the disordered sample. However, it was found that the oxygen redox contribution rate reduced by heat treatment.

### 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<sup>1)</sup>。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気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反応時の電荷補償機構について明らかにするため、Cr 及び、Mn L 吸収端及び、O K 吸収端の NEXAFS 測定を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BL12において、Cr/Mn L吸収端及び、O K吸収端を用いたNEXAFS測定を全電子収量法にて行った。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、φ15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・乾燥させたものを試料搬入導入機に入れ、装置内へ導入した。

### 4. 実験結果と考察

図1に充放電後の不規則岩塩型及び、600 °C 熱処理後試料の電極の Cr 及び、Mn L 吸収端と O K 吸収端の NEXAFS スペクトルを示す。測定点は、イニシャル・3.95 V 充電後、4.5 V 充電後及び、2.0 V 放電後である。不規則岩塩型試料の初期状態は、Cr が 3 価、Mn が 3 価・4 価であることがわかる。3.95 V 充電後には、Cr の酸化数は、4 価と 6 価へシフトしている様子が確認されたとともに、Mn はすべて 4 価へシフトしている様子が確認された。また、4.5 V 充電後では、Cr の酸化及び、Mn の酸化状態変化が小さくなっていることが明らかとなった。一方、O K 吸収端スペクトルを確認すると、スペクトルの形状が大きく変化している様子が確認される。特に、4.5 V まで充電すると 530 eV に新たなピークが現れている様子が確認された。この 530 eV ピークは、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>の生成を示唆していることも報告されている。このことから、不規則岩塩型試料では、Cr・Mn のレドックスに加え、O のレドックスも含まれていることが示唆されており、不規則岩塩型試料の充放電反応は、複雑な酸化還元反応が寄与していることが考えられる。一方、600 °C 熱処理後試料では、3.95 V 充電後では、不規則岩塩型と同様に、Cr の酸化、Mn の酸化反応で進行している様子が確認される。4.5 V 充電後では、Cr の 6 価に由来するピーク強度がさらに高くなっていることから、Cr の酸化反応が大きく寄与していることが分かった。O K 吸収端を見るとやはり 530 eV 付近に新たなピークが現れている可能性が示唆された。しかしながら、不規則岩塩型ピークに比べ明確ではない。そのため、熱処理することによって酸素のレドックス量が抑制されているものと考えられる。以上の結果から、不規則岩塩型試料の可逆容量の増大の要因は、酸素のレドックスの寄与が考えられるが、同時にこれがサイクル特性の劣化にもつながっている可能性が示唆された。

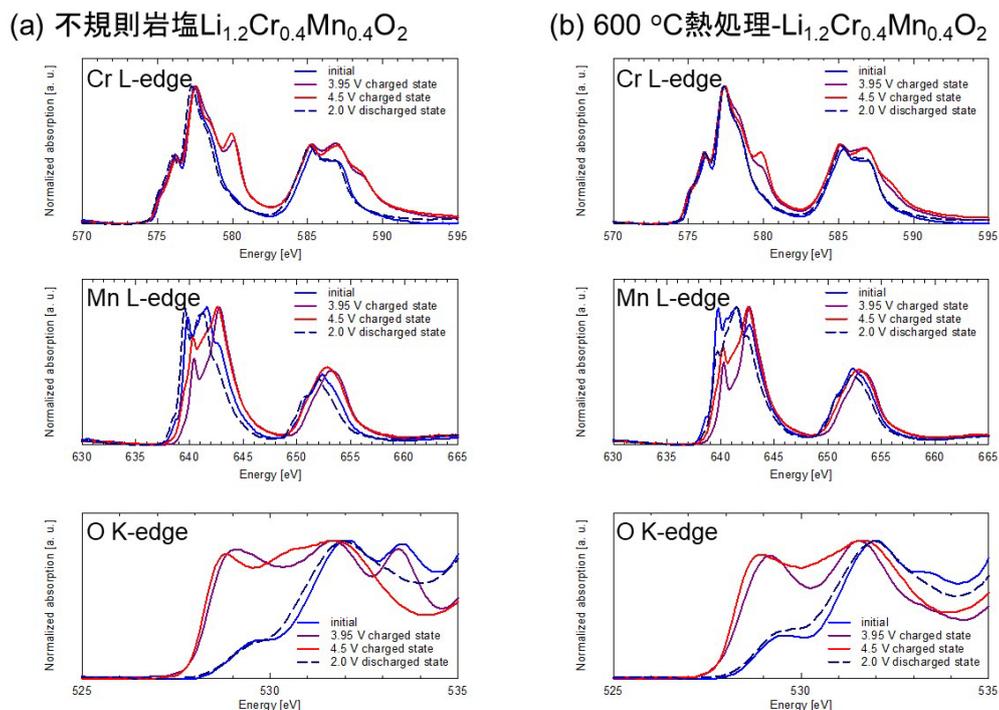


図1 充放電反応後の不規則岩塩型及び、600 °C 熱処理試料の Cr・Mn L 吸収端・O K 吸収端スペクトル

## 5. 今後の課題

本課題で得られた結果から、酸素レドックスの寄与量が熱処理によって、大きく制御可能であることが見出せた。同時に酸素レドックスが可逆容量増大にも寄与している可能性もあることから、このもろ刃の剣となっている酸素レドックスの制御を行うことで、さらなる特性改善が可能になると考えている。

## 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、NEXAFS 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)       |