

先端研究基盤共用促進事業（先端研究設備プラットフォームプログラム）

顕微イメージングソリューションプラットフォーム

利用報告書

報告日 2023/2/20

北海道大学創成研究機構長 殿

下記の通り利用結果を報告します。

●利用課題名

微細化 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 極材料の熱処理による局所構造変化の解析

●申請者情報

機関名：山口大学

部署名：大学院 創成科学研究科

代表者：喜多條 鮎子 准教授

●利用期間

2023/8/30 ~ 2023/3/31

●利用装置

JEM2100 & JEM ARM200F（名古屋大学）委託分析

●利用分野

エネルギー ナノテクノロジー・物質・材料

●利用目的

エネルギーの供給を安定的に進めるための一つの方法として、蓄電池を利用することが検討されている。その蓄電池候補として、リチウムイオン電池が検討されているが、高エネルギー密度化や安全性など克服すべき課題は多い。この次世代リチウムイオン電池の正極材料として、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 固溶体正極について検討を進めている。しかしながら、この材料の微細化及び熱処理に対して特性が変化する要因については明らかにできていない。この要因について検討を進めるため、リチウム及び遷移金属イオンの混合状態や電子状態からアプローチすることを目指している。

●利用結果

$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Mn}_3\text{O}_4$ を混合して焼成することで層状岩塩型構造の $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}$ (LCMO) を得た後、メカニカルミリングを施して結晶を微細化することで可逆容量が増大する原因、およびその後の熱処理による結晶回復で不可逆容量が増加する要因を STEM-EELS によるミクロスケール分析を行った。

図 1 にミリング処理した LCMO 試料の STEM-EELS 分析結果を示す。STEM-ADF 像 (a) の枠部分の元素組成分布マップ (b)-(e) から Cr, Mn が粒子内で不均一になっていることがわかる。粒子内の Li 分布はほぼ均一であるが、Li-K スペクトル (f) の低エネルギー側の小さなピークは、ミリング処理によっ

て Li_2O が形成されていることを示唆している。以上からミリング処理した LCMO はいくつかの相 (Cr-rich Li-Cr-Mn-O, Mn-rich Li-Cr-Mn-O and Li_2O) に部分的に分解していることがわかった。

図 2 にミリング処理及び更に熱処理後の粒子の高分解能 TEM 観察及びその FFT パワースペクトルの解析結果を示す。熱処理によって結晶粒子のドメインサイズが成長し、さらに 800°C では部分的な歪を伴うが層状構造が回復していることがわかった。

ミリングした LCMO 試料を熱処理した後の STEM-EELS 分析結果を図 3 に示す。 600°C 熱処理後でも Cr, Mn の不均一な分布のままであったが、粒子内部の Mn が 4 価であることに対し、粒子表面では 2 価に還元しており (a)、これは表面付近の酸素濃度が低下していることによると示唆された。一方 800°C の熱処理ではむしろ Mn リッチ相はと Cr リッチ相は明確に相分離し (b)、Mn は常に 4 価、Cr は常に 3 価であった (c)。これに対応して酸素の K 殻吸収端のプレピークが二つに分離しており、 LiCrO_2 および Li_2MnO_3 標準試料からの EELS スペクトル (d) から、二つの分離した相はそれぞれ LiCrO_2 および Li_2MnO_3 に近い相であると推定された。

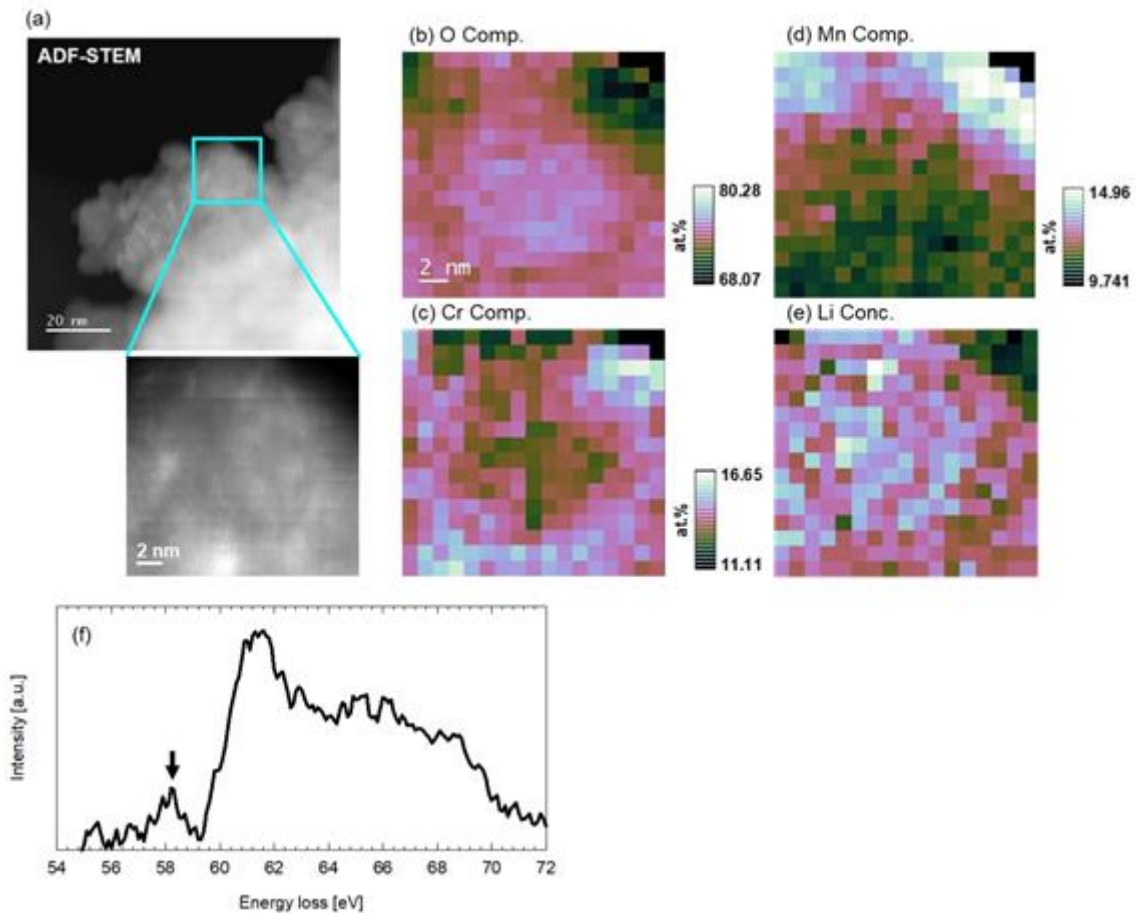
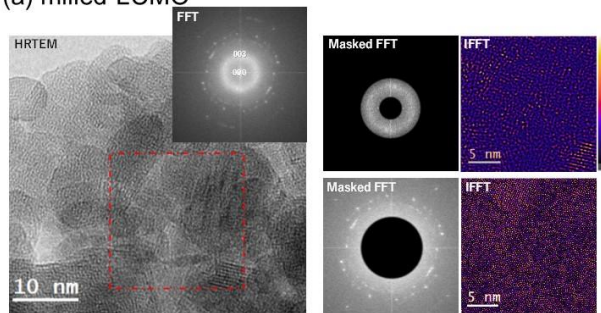
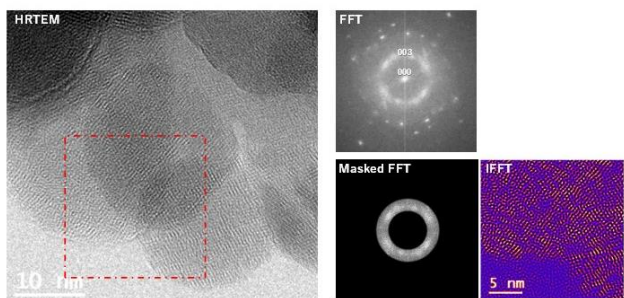


図 1 メカニカルミリングした $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}$ 試料の STEM-EELS 分析結果.

(a) milled-LCMO



(b) 600-LCMO



(c) 800-LCMO

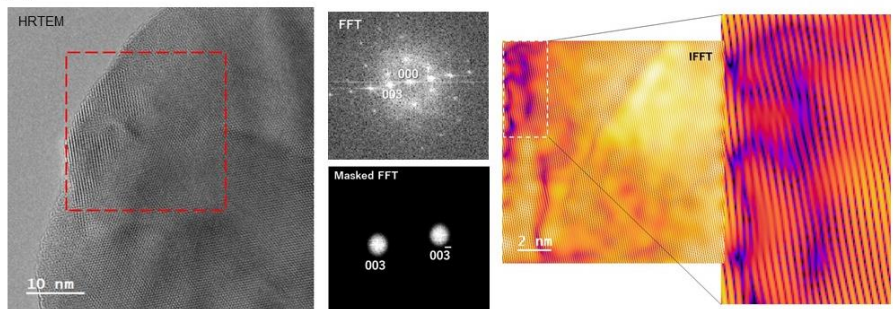


図2 ミリング処理及び更に熱処理後の粒子の高分解能 TEM 観察及びその FFT パワースペクトルの解析結果

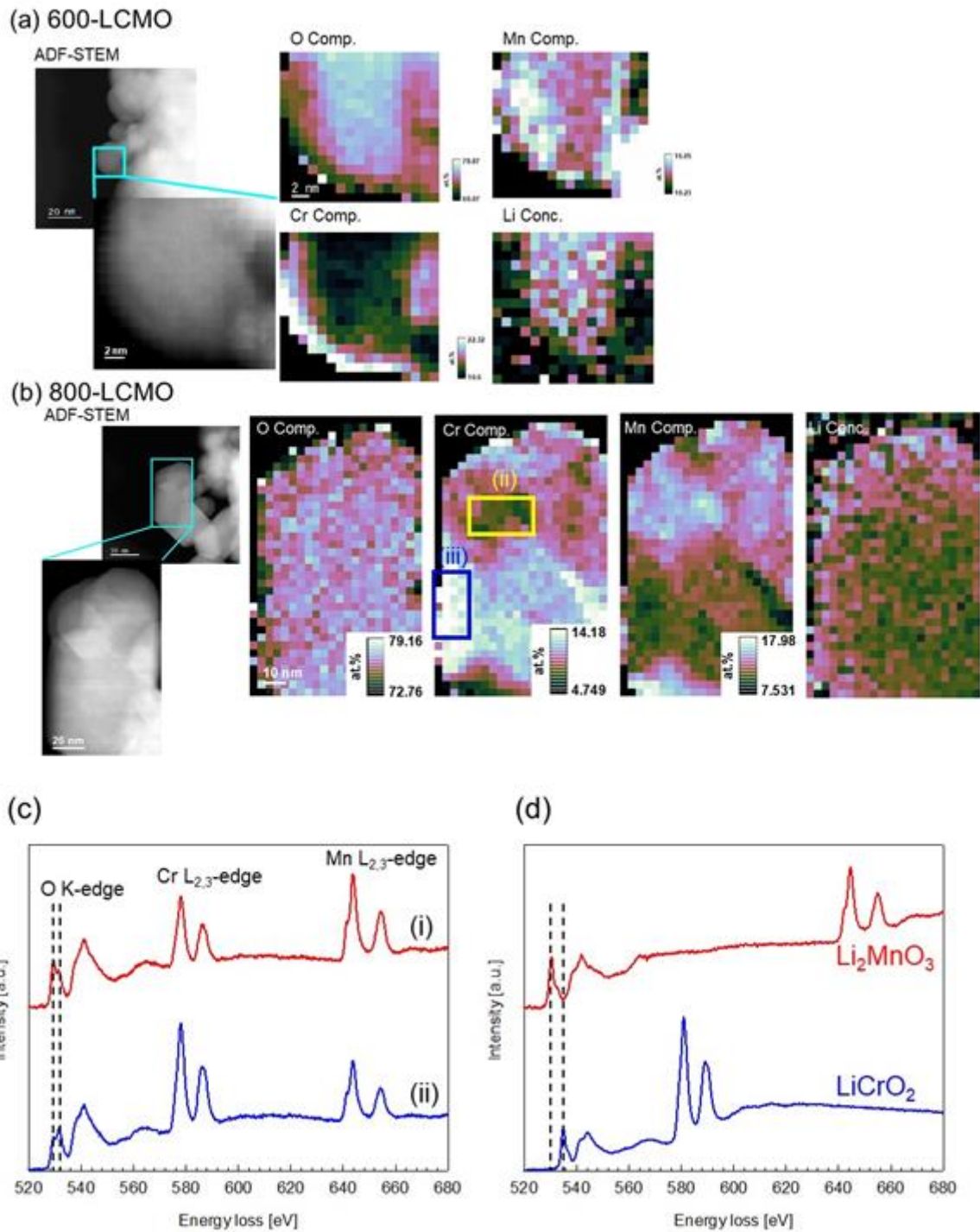


図3 メカニカルミリングした $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 試料を更に 600°C 、 800°C で熱処理した試料の STEM-EELS 分析結果.

●成果公開について

・ 確定している成果公開

- 1) 喜多條 鮎子、松田 奨平、武藤 俊介、”微細化 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の熱処理による結晶子サイズ変化が Li イオン電池特性に与える影響”、第 64 回電池討論会（大阪）、令和 5 年 11 月 28 日

-
- 受付番号：C23P0018(名古屋大)
 - 受理日：2024年3月13日
 - 受付担当者：武藤、阿部