



四元系 Li 二次電池正極材料の軟 X 線 XAFS 測定

河口智也, BIAN Xiao (卞篠), 市坪哲
東北大学金属材料研究所

キーワード：リチウムイオン電池, 正極材料, 酸化物

1. 背景と研究目的

現在, エネルギー・環境問題の解決が求められており, 問題解決の鍵となる蓄電池のさらなる高性能化が重要である. リチウムイオン電池では一般に, LiMO_2 (M : 遷移金属) で表される層状岩塩型構造を有する材料が正極に用いられる. このような結晶構造を単独で構成する遷移金属元素としては主に Ni, Co, Cr の三元素種のみが知られている. 一方, 本来は層状岩塩型構造を取らない, その他の遷移金属も同様に利用できれば, 資源多様化や材料探索の観点で利点がある. そこで本研究では, 4 種あるいは 5 種の遷移金属種から構成される層状岩塩型構造酸化物の電極性能を検討してきた. 本実験では, 4 種の元素を混合した正極材料の充放電メカニズムの解明を目的に, 充放電に伴う酸素の電子状態変化を理解するため, 酸素 K 吸収端での X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った.

2. 実験内容

LiMO_2 (M : 4 種. 以降四元系材料と呼ぶ) 正極活物質は溶液燃焼法で合成した. 電極は活物質, カーボンブラック, PVdF を混合し Al 箔に塗布し作製した. 作成した電極は充放電後, 電解液溶媒により洗浄し, Ar 雰囲気下でトランスファーベッセルに封入し測定に用いた. 軟 X 線 XAFS 測定は, 酸素 K 吸収端近傍において, 蛍光収量法と電子収量法で実施した.

3. 結果および考察

蛍光収量法で取得した, 四元系材料と, LiCoO_2 (LCO) のエックス線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを図 1 に示す. LCO では充電に伴い, 530 eV 近傍のプリエッジピークの面積が増加すると共に, 低エネルギー側へのシフトが見られた. 一方, 四元系材料では, プリエッジピークの面積の増加は見られたものの, 低エネルギー側へのシフトは LCO に比べ微小であった. このプリエッジピークは酸素 2p 軌道と遷移金属 3d 軌道との非占有混成軌道に対応する [1]. したがって, プリエッジピーク強度の増加は充電に伴う, 酸素からの電子の脱離を示唆する. 一方, プリエッジピークのシフトは遷移金属の価数変化を反映しており, その挙動が LCO と四元系材料では多少異なることが示唆されるが, その詳細は他の構成元素の測定結果と併せて議論する必要がある.

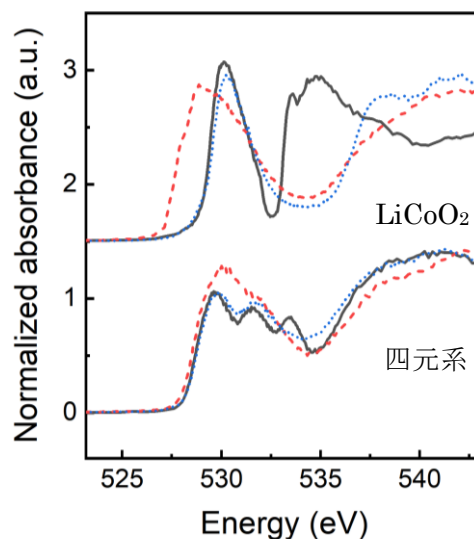


図 1 蛍光収量法で取得した酸素 K 吸収端 XANES スペクトル. 黒実線(合成時), 赤破線(充電時), 青点線(放電時). 下段と上段はそれぞれ 4 元系材料と, LiCoO_2 .

4. 参考文献

- [1] W. S. Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X. Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey, D. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17479.