



逆蛍石型リチウム複酸化物内酸素の電子状態追跡

小林 弘明¹, 塚崎 隆志², 小笠原 義之²

¹東北大学, ²東京大学

キーワード : リチウムイオン電池, 二次電池正極, 逆蛍石型酸化物

1. 背景と研究目的

Li イオン二次電池正極の高容量化の指針として, 酸素レドックス反応の活用が着目されている^{1,2}. 逆蛍石型構造の Li_6CoO_4 は Li_2O の Li の一部が Co と空孔によって規則的に置換された構造をとり, 充放電時の大きな構造変化に由来する可逆性の乏しさが報告されている³. 我々のグループでは Li_6CoO_4 のメカニカルミリング処理により可逆容量が向上し, Co あたり約 3 電子反応の充放電が可能であることを見出した. 本実験ではレドックス反応解明を目指し, X 線吸収分光による酸素の電子状態変化を調べた.

2. 実験内容

Li_2O と CoO を物質量比 3:1 で混合し, Ar フロー下で 700°C で 12 h 焼成後, 遊星ボールミル処理を 50 h 行った. Li_6CoO_4 と Ketjenblack, PTFE を重量比 15:4:1 で混練, Al メッシュに圧着し正極とした. 正極と Li 負極, 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 電解液からなる 2032 型コインセルを作製し, 20 mAh g^{-1} で定電流充放電後にセルを解体し, 電極を Al メッシュより剥離, DME で洗浄後に X 線吸収測定を行った. O K-edge XAFS 測定は BL1N2 にて蛍光収量法と電子収量法にて測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に Li_6CoO_4 の充電過程の O K-edge XANES スペクトルを示す. 充電前に見られた 529, 531, 535, 541 eV のピークはそれぞれ $\text{Co}^{3+}\text{-O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-O}$, 非共有結合性 O^{2-} , 電解液との反応生成物由来に帰属された. 充電前に見られた Co^{3+} 成分は不純物 (LiCoO_2) 由来あるいは表面の酸化が原因と考えられる. SOC = 1/3 では 529 eV のピーク強度が増大し, 531 eV のピークが消失, Co^{2+} から Co^{3+} への酸化反応に帰属された. 続く SOC = 2/3, 1 では 528, 531 eV にピークが現れ, 535 eV のピークが消失した. 528, 531 eV のピークはそれぞれ $\text{Co}^{4+}\text{-O}$, O_2^{2-} に帰属でき, Co^{3+} の酸化反応と非共有結合性 O^{2-} の酸化反応が同時に進行したと推察された.

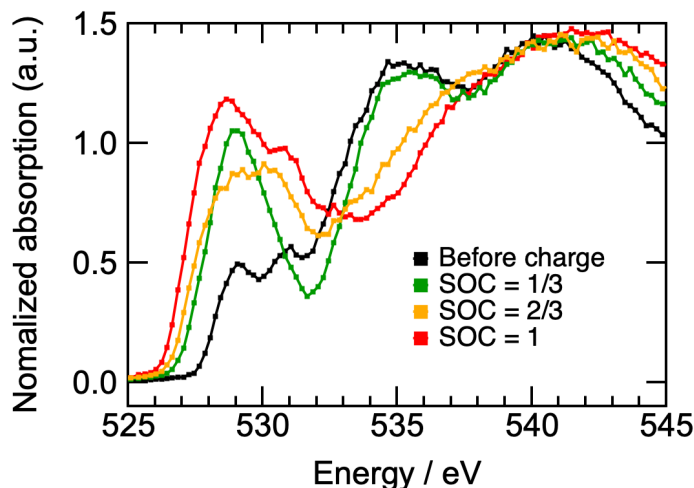


Fig. 1 充電過程の O K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. P. G. Bruce *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012).
2. M. M. Sathiya *et al.*, *Nat. Mater.*, **12**(9), 827–835 (2013).
3. Y-G. Lim *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 12377–12385 (2015).