



銅を含む電池正極材料の硬 X 線 XAFS 分析

小笠原義之, 嶋田裕太, 山口和也
東京大学

キーワード：リチウムイオン電池, 正極材料, 銅

1. 背景と研究目的

我々が以前報告した Cu ドープ酸化リチウム正極^[1]は Cu および固体内酸素のレドックスを利用し、高容量の充放電が可能である。しかし、繰り返しの充放電によって正極が分解し、充放電電気量は低下する。本研究では Cu ドープ酸化リチウムに少量のハロゲンを添加することで充放電のサイクル性能が向上することを見出した。本実験ではハロゲン添加正極の初回および 10 回目の充放電時の Cu の酸化還元反応を XAFS 分析により追跡した。

2. 実験内容

遊星ボールミルを用いて合成した粉末状の正極材料を、導電助剤のカーボン、結着材のテフロンと混練してシート状の合剤とし、アルミメッシュに圧着して正極とした。この正極を用いて 2032 型コインセルを作製し、電気量を変えて充電・放電を行った。コインセルを分解して正極を取り出し、有機溶媒で洗浄、乾燥した後、アルミラミジップで密封して測定用サンプルとした。測定は透過法で実施した。

3. 結果および考察

Fig.1 は初回充電時の XAFS スペクトルの変化である。充電の初期に吸収端エネルギーの高エネルギーシフトが見られ、Cu の酸化が示唆された。図示はしていないが、放電過程では、放電とともに吸収端エネルギーが低エネルギー側へシフトし、Cu の還元が示された。このスペクトル変化は以前報告した Cu ドープ酸化リチウムと同様の挙動である^[1]。Fig.2 には 10 回目の充電時の XAFS スペクトルを示した。10 回目も初回充電と同様の吸収端のシフトが見られた。また 10 回目の放電でも初回放電と同様の変化を示した。このことから、ハロゲンを添加した正極材料は、充放電サイクルを繰り返しても分解せず、初回充放電と同様の Cu の酸化還元反応が進行することが明らかとなった。

4. 参考文献

1. H. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources*, **2017**, 340, 365.

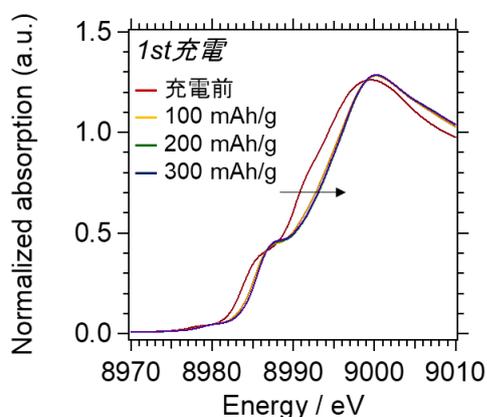


Fig.1 初回充電時の正極の XAFS スペクトル

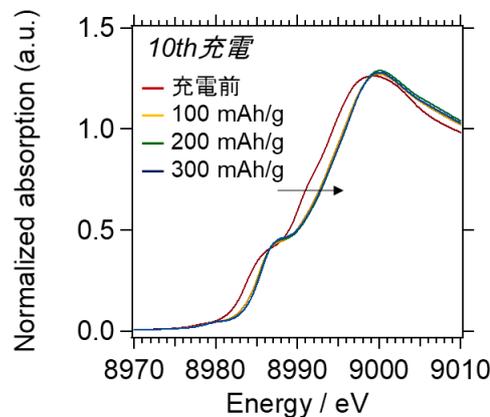


Fig.2 10 回目の充電時の正極の XAFS スペクトル