実験番号：201903047（2 シフト）

BL1N2

逆蛍石型正極材料の電子状態追跡

小林弘明
東北大学

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．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 [1]．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．昨年度の実験では，充電時の O *K*-edge XANES を追跡することで非結合性酸素 2*p* 軌道の酸化が進行することが示唆された(実験番号: 201804125)．本実験ではさらなるレドックス反応解明を目指し，充放電時の酸素の電子状態変化を調べた．

2. 実験内容

焼成法により合成した Li_6CoO_4 を遊星ボールミル処理し試料を得た．試料と Ketjenblack，PTFE を重量比 15:4:1 で混錬，Al メッシュに圧着し正極とした．正極と Li 負極，1 M $LiPF_6$/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，DMC で洗浄後にトランスファーベッセルを用いて試料を導入した．O *K*-edge XAS は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 に蛍光収量法で得られた充放電前後の O *K*-edge XANES スペクトルを示す．充電前に見られた 528.5 eV のピークは四面体四配位の Co^{2+} と結合する O 2*p* 軌道に帰属できる．充電後では 526 – 532 eV の幅広い領域においてピークの増大が確認された．昨年度の実験結果および考察を踏まえると，526 – 530 eV 領域でのピーク増大は Co の酸化($Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$，$Co^{3+} \rightarrow Co^{4+}$)に，530 – 532 eV 領域でのピーク増大は非結合性 O 2*p* 軌道の電子ホール注入に帰属される．続く放電ではピーク強度が減少し，低エネルギー側は充電前のスペクトルと一致したが，528.5 – 531.0 eV 領域では完全には戻らなかった．本正極は Co *K*-edge XANES 解析において，充電により生成した八面体六配位の Co が初期構造の四面体四配位へ完全に戻らないことが示唆されており，本実験で得られた O *K*-edge XANES スペクトルも Co の局所構造の不可逆性を反映している可能性がある．

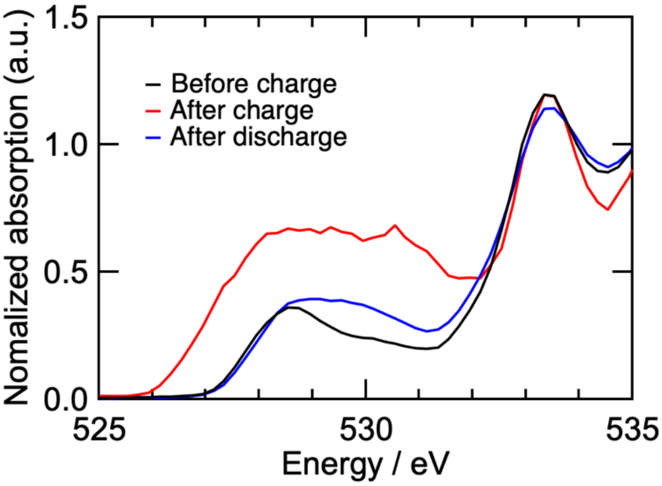

Fig. 1 充放電時の O *K*-edge XANES スペクトル．

4. 参考文献

1. Y-G. Lim *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 12377–12385 (2015).