



逆蛍石型正極材料の構造変化の追跡

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。本実験ではレドックス反応解明を目指し、X 線回折分光による結晶構造変化を追跡した。

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, DMC で洗浄後にリンデマンガラスキャピラリーに充填しシールした。粉末 X 線回折測定は入射 X 線波長 0.775 Å を用い二次元半導体検出器(PILATUS 100K)にて透過法で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に充放電前後の XRD パターンを示す。充電前の試料では立方晶逆蛍石構造に帰属可能なピークが観察された。結晶 Li_6CoO_4 は正方晶であるが、メカニカルミリング処理によりカチオンサイトがディスオーダーし正方晶から立方晶に変化したと考えられる。充電により逆蛍石構造由来のピーク強度は減少し、立方晶岩塩構造に帰属可能なピークが観察された。X 線吸収分光測定より $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ の酸化が示唆されていることから、充電生成相は Co^{4+} を含む岩塩相であると考えられる。

4. 参考文献

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

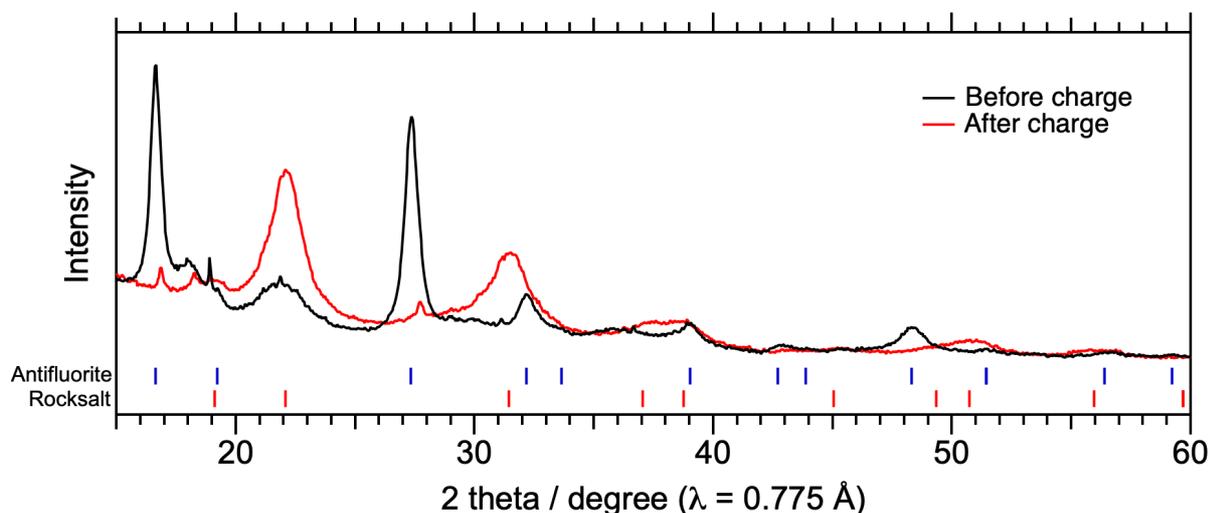


Fig. 1 充放電過程の XRD パターン