



## 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,  $\text{LiMO}_2$  ( $M$ : 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, 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

$\text{LiMO}_2$  ( $M$ : 4 種, または 5 種の遷移金属. 以後, それぞれ四元系, 五元系材料と呼ぶ) 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, 五元系材料と,  $\text{LiCoO}_2$  (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のに対して, 五元系材料では減少した. 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, LCO で見られた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. 一方五元系材料では, そのような挙動はみられず, むしろ混成の低下, あるいは遷移金属元素から酸素への電荷移動が示唆されるが, その詳細についてはさらなる検討が必要である.

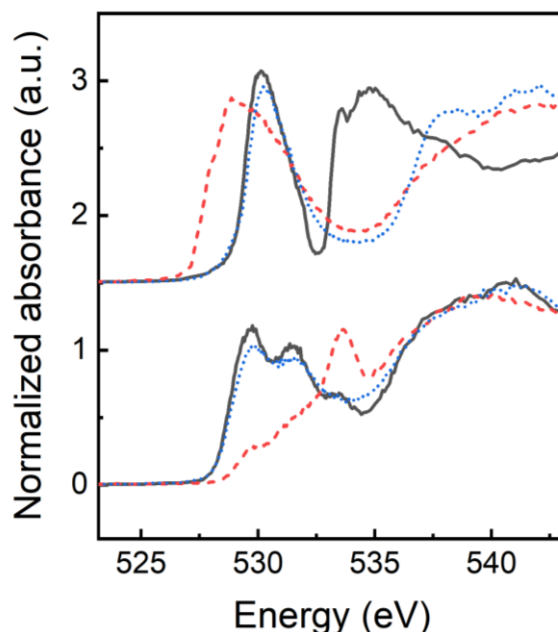


図 1 蛍光収量法で取得した酸素 K 吸収端 XANES スペクトル. 下段と上段はそれぞれ五元系材料と,  $\text{LiCoO}_2$ . 黒実線, 赤破線, 青点線はそれぞれ, 合成時, 充電時, 放電時のスペクトルに対応.

### 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.