



## 四元系 Li 二次電池正極材料の硬 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：リチウムイオン電池, 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, 4 種の元素を混合した正極材料の充放電メカニズムの解明を目的に, 充放電に伴う遷移金属の電子状態変化を理解するため, 遷移金属 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 種の遷移金属. 以降四元系材料と呼ぶ) 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集電体から剥離した後に, 適量を窒化ホウ素と混合し直径 6 mm の XAFS 測定ペレットに成形した. 充放電後試料のペレットはすべて Ar 雰囲気下で作製し, XAFS 測定も大気非暴露で実施した. 硬 X 線 XAFS 測定は構成元素 K 吸収端近傍において, 透過法で実施した.

### 3. 結果および考察

透過法で取得した, 四元系材料と,  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) の X 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, 7224 eV 近傍の吸収ピーク (ホワイトライン) の, 高エネルギー側へのシフトが見られた (図中矢印参照). 一般に吸収端エネルギーやホワイトラインのエネルギーシフトは, 充放電に伴う,  $\text{CoO}_6$  クラスタによる電荷補償に起因すると考えられる. また, 放電後のスペクトルは合成時のスペクトルと良い一致を示しており, 充放電による価数・構造変化が可逆的であることを示唆する. 一方, 四元系材料では, ホワイトラインのシフトと共に, 7220 eV 近傍で吸収量の増加が見られた. また, このエネルギー近傍では, 放電後のスペクトルが合成時のものに一致しなかった. したがって, 四元系材料でも LCO と同様に充放電に伴う電荷補償が  $\text{CoO}_6$  クラスタにより行われていると考えられるものの, Co 周りの局所構造が充放電過程で不可逆的に変化した可能性がある. 化学状態・構造変化の詳細は, 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) や他の元素と併せて今後検討する.

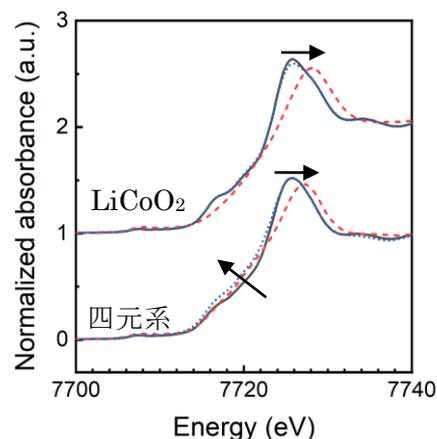


図 1 透過法で取得したコバルト K 吸収端 XANES スペクトル. 黒実線 (合成時), 赤破線 (充電時), 青点線 (放電時). 下段と上段はそれぞれ四元系材料と,  $\text{LiCoO}_2$ .