



## 軟X線XAFSによる電池正極材料の酸素の状態分析

小笠原義之, 嶋田裕太, 塚崎隆志  
東京大学

キーワード：リチウムイオン電池, 正極材料, 遷移金属ドーパ酸化リチウム

### 1. 背景と研究目的

遷移金属をドーパした酸化リチウム正極材料は、酸化物イオンのレドックスにより大きな充放電容量を発現する。我々が以前報告した Cu ドープ酸化リチウム正極<sup>1)</sup>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。本実験では新規に合成したロゲン添加正極材料について充放電の過程で酸素の状態変化を軟 X 線 XAFS により明らかにすることを目的とする。

### 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材とし、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、有機溶媒で洗浄した後、アルミジップで密封して XAFS 測定用サンプルとした。グローブボックス内でサンプルプレートに貼り付け、トランスファーベッセルを用いて、測定チャンバー内に移送した。XAFS 測定はビームライン BL1N2 で、電子収量法で実施した。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に充電後および放電後の正極材料の O *K*-edge XAFS スペクトル、および充電後のスペクトルから放電後のスペクトルを減じた差スペクトルを示す。これらのスペクトルを比較すると、充電後のスペクトルはプレエッジ領域での吸収強度が大きくなっていた。差スペクトルから、528.4 eV と 531.0 eV の吸収強度が増大していることが明らかとなった。これらの吸収はそれぞれ Cu 3*d*-O 2*p* 混成軌道に由来する吸収と、過酸化物に由来する吸収であると推測される。充電により Cu が酸化されるとともに、過酸化物が生成したと考えられる。

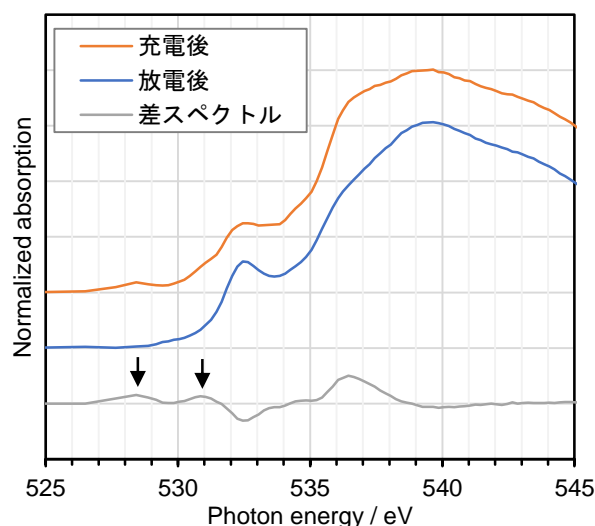


Fig. 1 正極材料の O *K*-edge XAFS スペクトル

### 4. 参考文献

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