



リチウムコバルト複酸化物正極材料の硬X線XAFS測定

塚崎隆志, 小笠原義之, 山口和也
東京大学

キーワード：リチウムイオン二次電池、正極材料、ボールミル

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池正極材料として利用されている LiCoO_2 等のリチウム含有遷移金属複酸化物は、遷移金属あたり1つのLiしか脱挿入できない。近年、遷移金属あたり1つ以上のLiを含む複酸化物で、遷移金属だけでなく酸素のレドックスも利用でき、高容量充放電可能な正極材料の研究が進められている¹。我々はリチウム組成比の大きなリチウムコバルト複酸化物をボールミル処理した材料を用いて、充放電過程におけるコバルトの酸化状態および配位環境の変化についてCo K-edge XAFSにより調べた。

2. 実験内容

固相法により合成したリチウムコバルト複酸化物を遊星ボールミルにより粉砕処理をし、導電助剤Ketjenblack、およびPTFEと混練し正極合剤とした。この合剤をAlメッシュに圧着した正極とLi負極、1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 電解液、ガラスフィルタのセパレータを用いてコインセルを作製した。異なる電気量まで充放電を行った後、コインセルを解体して正極を取り出し、有機溶媒で洗浄、乾燥し、アルミラミジップにAr雰囲気中で封入した。XAFS測定はアルミラミジップに封入した試料を用いて、BL5S1で透過法で実施した。

3. 結果および考察

Fig. 1に充電過程および放電過程の正極材料のCo K-edge XANES スペクトルの変化の様子を示す。充電過程では、充電初期に吸収端のエネルギーが高エネルギー側に大きくシフトし、その後は緩やかにシフトした。コバルトの吸収端シフトが小さい領域では、酸素種の酸化が進行していることが推測される。Pre-edge ピークは充電初期に高エネルギー側にシフトした後、強度が徐々に減衰し、正極材料中のコバルトの配位状態が四面体配位から八面体配位に変化していることが示唆された。放電過程では、放電中盤まで吸収端エネルギーはほぼ変化せず、放電終盤に大きく低エネルギー側にシフトした。放電初期は酸素種の還元が主に進行していることが推測される。Pre-edge ピークは放電過程終盤で低エネルギー側にシフトし、ピーク強度は充電前の状態まで戻らなかった。充電時に八面体配位の状態に変化したコバルトの一部は、放電時に四面体配位の状態に戻らないことが示唆された。

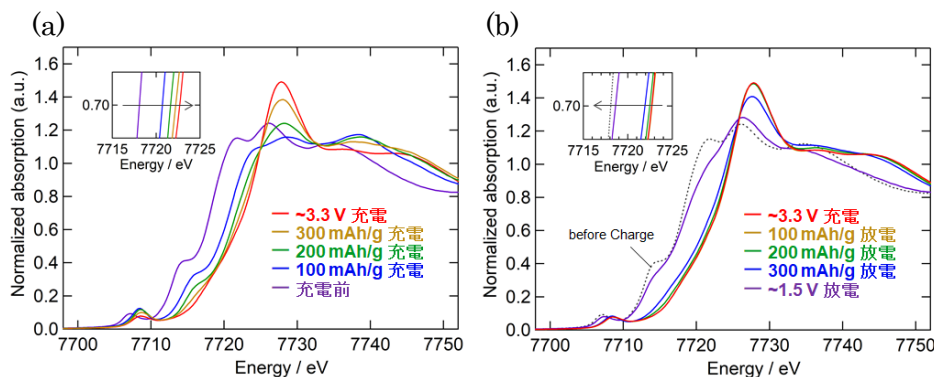


Fig. 1 充放電過程のCo K-edge XANES スペクトル(a)充電過程(b)放電過程

4. 参考文献

1. P. Rozier, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2490 (2015).