

Li イオン電池用正極材料の充放電機構調査

山本 一世・東京理科大学大学院

1. 目的

近年リチウムイオン二次電池の高容量正極材料として $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$, Co 等) 固溶体電極材料が注目されている. Li_2MnO_3 固溶体材料は, 初回充電において 4.6—4.8 V まで充電することで酸素の脱離が起こり, 電気化学活性が向上することが知られている¹⁾. 一方 Li_2MnO_3 に LiCrO_2 を固溶させた場合, $\text{Cr}^{3+/6+}$ の 3 電子酸化還元反応が利用可能であれば酸素脱離を伴うことなく高容量化が期待できる²⁾. 本研究では $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCrO}_2\text{-LiCoO}_2$ 固溶体の合成を行い, そのインターカレーション機構を調査した.

2. 方法

出発物質の $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , LiNO_3 をエタノールに溶解し, ゲル化させた. さらに空気中にて仮焼成を行い, 800 から 950°C の最適温度にて 5 時間焼成し, $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Co}_{(0.40-x)}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 試料を得た. キャラクターゼーションには XRD, XAFS, XPS, TEM を用いた. 電気化学測定はコインセルを用いて, 1M $\text{LiPF}_6\text{EC:DMC}$ 中で定電流充放電試験を行った.

3. 結果および検討

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCrO}_2\text{-LiCoO}_2$ 固溶体の充放電等における Cr の局所構造変化を調べるため XAFS 測定を $x = 0.2$ の試料において行った(Fig. 1). 充放電前は Cr^{3+} のみが存在しており, 充電後は pre-edge ピークが現れることから Cr^{6+} が生成することが確認された. 2.0 V 放電後も pre-edge は存在することから Cr^{6+} が残存していることが明らかとなった. また, EXAFS 解析からも Cr^{6+} が四配位サイトに位置していることが確認された. これらの結果より, 充放電時に $\text{Cr}^{3+/6+}$ で酸化還元が進行すると同時に六配位サイトと四配位サイトの間を移動していると考えられる.

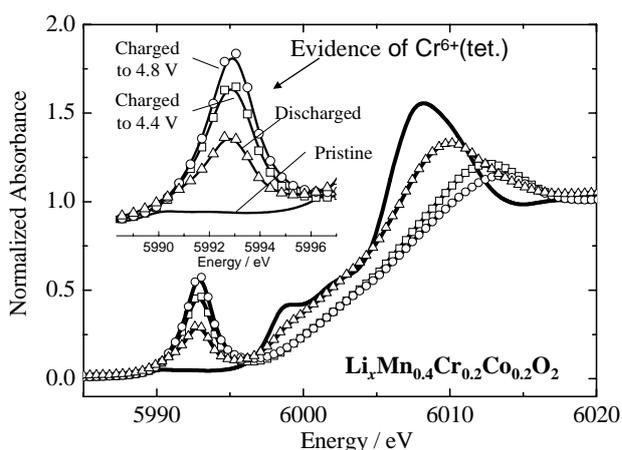


Fig. 1 The variation in the Cr K-edge XANES spectra of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ during first charge / discharge cycle.

謝辞) 本研究は NEDO の委託研究の一環として行われた.

- 1) A. Robert Armstrong *et al.*, *J. AM. CHEM. SOC.*, **128**, 8695 (2006).
- 2) B. Ammundsen, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A431 (2002).