

# リチウム電池用 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 系正極材料の XAS 測定

## XAS Study of $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -based Positive Electrode Materials

### for Li Ion Batteries

吉川武徳、藪内直明、駒場慎一・東京理科大学大学院

**【目的】** 近年、リチウムイオン二次電池用正極材料として、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMeO}_2$  系材料 (Me = Ni, Co and Mn) が 260 mAh/g 以上の高容量を示すことから注目されている。その充放電機構は複雑であり、初回充電中に酸素の放出を伴う結晶構造変化、そして初回放電時には酸素還元が電極表面で進行することをこれまでに報告している<sup>[1]</sup>。本研究では  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系正極材料の電気化学特性は固溶させる遷移金属組成の影響を強く受けることから、Co 含有量の異なる  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系正極材料の合成を行い、それらの試料に関して電極特性および充放電中の結晶構造変化の比較検討を行った。

**【実験方法】** 共沈法により作製した複合水酸化物と水酸化リチウムをボールミルで混合を行った後、空气中焼成することで各種  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系正極材料を合成した。試料の評価には XAS(BL7C,KEK-PF)、放射光 XRD(BL02B,SPring-8)を用いた。定電流充放電測定はコイン型セルを用い、正極は活物質、導電助剤、PVDF を重量比で 8:1:1 の割合で合剤を作り、負極に金属リチウム、電解液は 1M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC(1:1)を用いた。

**【結果と検討】** 各種 Co 含有量を変えた  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  系正極材料の X 線回折測定結果では、22 度付近に見られる、遷移金属層の規則配列を示す超格子回折線は全ての試料に存在し、その他の回折線は  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  構造と同様な指数付けが可能であった。これらの試料の電極特性を評価したところ、Co 含有量が多い  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  では 280 mAh  $\text{g}^{-1}$  程度の初回放電容量が得られたが、Co を含まない  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  では同じ実験条件下で 250 mAh  $\text{g}^{-1}$  まで容量が減少することがわかった。この違いは、同条件での電気化学特性ではこれらの試料の酸素脱離量が異なることに起因すると考えられる。そこで本研究では、各試料の酸素脱離中における遷移金属の電子状態変化を測定し、酸素脱離量および電気化学特性に及ぼす影響を調査するとともに、初回充電時に起きる結晶構造の再配列を EXAFS による局所構造解析により検討する。これらの結果に加え、Co 含有の異なる試料において放射光 XRD を用いて調査した結果を併せて報告する。

### 【参考文献】

[1] N. Yabuuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011 in-press.