

(様式第4号)

高エネルギー密度リチウムイオン電池用正極活物質の局所構造解析  
Local structural analysis of positive electrode materials  
for high energy lithium ion batteries

遠藤 大輔、尾崎 哲也  
Daisuke Endo and Tetsuya Ozaki

㈱ジーエス・ユアサ コーポレーション 研究開発センター  
GS-YUASA Corporation, Corporate R&D Center

1. 概要

高エネルギー密度リチウムイオン電池用正極活物質である  $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$  の充放電過程において酸素 K 吸収端の XAFS スペクトル測定により電子状態および局所構造変化を追跡した。その結果、充電状態において酸素 1s 軌道から酸素 2p と遷移金属 3d の混成軌道への遷移が認められ、その低エネルギー側に新たなプリエッジピークが出現した。このプリエッジピークは放電時に可逆に消失するものであった。

We investigated the change of electronic state and local structure during charge and discharge for  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  by means of O K-edge X-ray absorption. As results, the transition from O1s orbital to hybridized state of O2p and Me3d orbital (Me: transition metal) was observed, and new pre-edge peak appeared at the lower energy. The pre-edge peak disappeared during discharge reversibly.

2. 背景と研究目的：

リチウムイオン電池用正極活物質としてリチウムイオン含有遷移金属酸化物が一般的に用いられている。これは充電過程においてリチウムイオンの移動とともにレドックス種である遷移金属イオンが酸化され、放電過程において還元されるものである。我々はこのような遷移金属の酸化・還元挙動および局所構造の変化について in-situ 手法を用いた XAFS スペクトル測定により種々の知見を得てきた。

今回は、SAGA-LS のビームラインを用いて、充放電にともなう活物質中の酸素の挙動に着目し、その電子状態変化を追跡することを目的に実験をおこなったので報告する。

3. 実験内容：

活物質試料は高エネルギー密度電池用正極活物質である  $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$  を用いた。これをあらかじめ試験セル内にて電気化学的に酸化し、その後セルを開封してサンプリングした粉末試料について酸素K吸収端のXAFSスペクトル測定をおこなった。ただし、セルの開封から測定に至るまで、試料が大気中の水分に触れないような環境でおこなった。XAFSスペクトル測定はBL-12にて全電子収量法によりおこなった。

4. 結果、および、考察：

リチウムの溶解析出電位に対して 4.2 V および 4.6 V まで充電させた試料、および 4.6 V の充電後 2.0 V まで放電させた活物質試料を準備した。これらについて、充電前の試料と酸素 K 吸収端の XAFS スペクトルを比較した結果を Fig. 1 に示す。強度については 525 eV 付近のバックグラウンドを差し引いて 570 eV 付近の強度を統一することで規格化した。

充電前の試料において O1s から O2p-Me3d 混成軌道への遷移と見られるスペクトルが 530 eV 付近に 2 本、また 535-550 eV 付近に O1s から O2p-Me4p 混成軌道への遷移と見られるブロードなスペクトルが認められ、充電過程およびその後の放電後にも共通して認められた。しかし、その強度については充放電過程において大きく変化し、528 eV 付近の吸収端も可逆にシフトするものであった。これらより充放電過程において遷移金属元素の酸化・還元にともない、活物質試料に局所的なひずみが導入されたことが想定される。

また、充電過程において 528 eV 付近の低エネルギー側のショルダー部分に新たなプリエッジピークが出現した。これは、充電深度にしたがって強度が増大するとともに、放電後には可逆

に消失するものであった。

これら結果より、遷移金属イオンの酸化還元・局所構造変化に加えて酸化物イオンについても充放電過程においてその電子状態・局所構造になんらかの変化が示唆されるものであった。

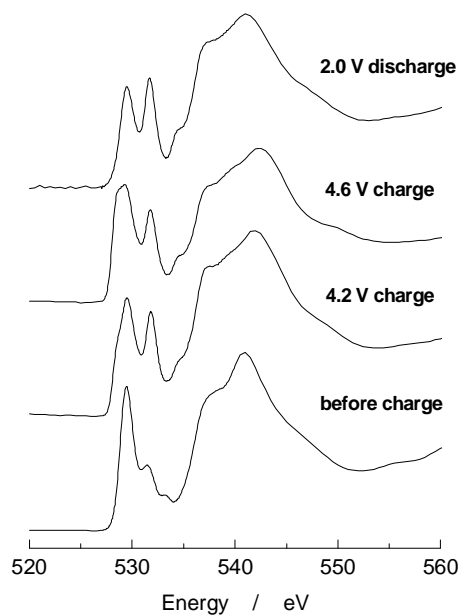


Fig. 1 X-ray absorption spectra of O K-edge for  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ .

## 5. 今後の課題

蛍光 XAFS などを用いて、よりバルク全体の情報を見極めていきたいと考えている。

## 6. 論文発表状況・特許状況

特になし

## 7. 参考文献

特になし

## 8. キーワード

- ・リチウムイオン電池
- ・正極活物質