

S18011

# アニオンの酸化還元反応を電荷補償に利用する正極活物質の電気化学反応メカニズム解析

## Mechanism Analysis of Cathode Reaction with Anion Redox Acting as Charge Compensator

奥田 大輔<sup>a</sup>, 小林 弘明<sup>b</sup>, 石川 正司<sup>a</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>Daisuke Okuda<sup>a</sup>, Hiroaki Kobayashi<sup>b</sup>, Masashi Ishikawa<sup>a</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup><sup>a</sup> 関西大学, <sup>b</sup> 東北大学, <sup>c</sup> 立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Kansai University, <sup>b</sup>Tohoku University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: k921207@kansai-u.ac.jp

近年の高度な機器に適用するために、従来のリチウムイオン電池に比べ、高いエネルギー密度を有する同電池を実現するための新規材料開発が行われている。蓄電デバイス高エネルギー密度化の手段として、活物質の高容量密度化が挙げられる。高容量正極活物質として、Co ドープ  $\text{Li}_2\text{O}$  が約  $450 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量を示すことが報告されている。しかしながら、過充電時に活物質の分解反応が進行するため、可逆に充放電可能な容量が理論容量に対して低い問題がある。 $\text{Li}_2\text{O}$  の電気化学的安定性向上を目的として、 $\text{Li}_2\text{O}$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が固溶した  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  および  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  に対して、電子伝導性向上を目的として Co 酸化物を固溶させた Co ドープ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  について検討した。その結果、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  が電気化学的に不活性であったのに対して、Co ドープ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  が約  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示すことが分かった。さらに、BL-11 において充放電前後の Co ドープ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  に対し軟 X 線 XAFS による分析をおこなった結果、酸素 K 吸収端において  $530\text{-}535 \text{ eV}$  の領域において充放電前後で吸収が可逆な変化を示し、充放電反応に酸素の酸化還元反応が寄与していることが明らかになった。

New materials for making lithium ion battery's energy density higher than conventional are developed for recent equipment. High capacity density positive electrode materials are developed for this goal. It was reported that Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  shows about  $450 \text{ mAh g}^{-1}$  of reversible capacity. However, Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  was decomposed when it was over-charged. In this study, we developed  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  as solid solution of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for making electrochemical stability of  $\text{Li}_2\text{O}$  higher. Moreover,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  was substituted by  $\text{Co}^{3+}$  for enhancing its electroconductivity. As a result of electrochemical measurements, it was turned out that Co-doped  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  shows about  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  of reversible capacity. XAFS measurement was conducted for analyzing the partial structure of Co-doped  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  at BL-11 during a charge- discharge cycle test. It was turned out that the shoulder at  $528 \text{ eV}$  is increased in the charge process. This was attributed to a redox reaction of oxygen. This result suggests that charge compensation is conducted by redox reaction of oxygen in Co-doped  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

**Keywords:**  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , O K-XANES, Al K-XANES,

### 背景と研究目的

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車などのバッテリー駆動や、家庭用電源などが普及している。それらの用途には、蓄電デバイスとして、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池が使用されている。しかしながら、機器の高性能化にとともに、従来のリチウムイオン電池に替わる、新たな活物質を利用した高エネルギー密度のポスト・リチウムイオン電池が必要とされている<sup>[1]</sup>。正極活物質として、酸素の酸化還元反応を電荷補償に利用する  $\text{Li}_2\text{O}$  等がポスト・リチウムイオン電池用正極活物質として検討されている。 $\text{Li}_2\text{O}$  は高い理論容量を示すが、電子伝導性が低いという問題がある。 $\text{Li}_2\text{O}$  の電子伝導性を向上させるために、Co をドープしたものが理論容量  $556 \text{ mAh g}^{-1}$ 、可逆容量  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  を示すことが報告されている<sup>2</sup>。しかし、それには、充電時に活物質が分解するという問題がある。そこで、 $\text{Li}_2\text{O}$  の電気化学的安定性を向上させるために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を固溶させた  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  について検討をおこなったところ、約  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量を示すことが明らかになったが、充放

電過程において、電荷補償を担う化学種および結晶構造の変化が明らかではない。それらを明らかにすることが本研究の目的である。

## 実験

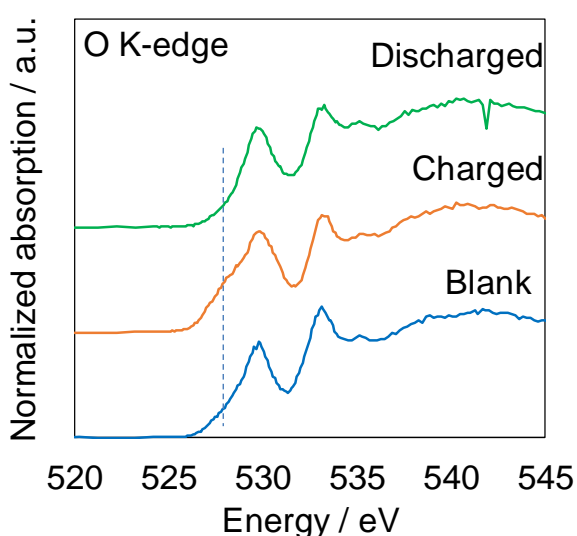
試料は下記の手順で合成した。

- (1) 8.0 gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、2.5 gの $\text{Al}(\text{OH})_3$ および13.0 gの $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ を100 mlの純水と混合し、 $80^\circ\text{C}$ で加熱攪拌することで、ゲルが得られ、それをArフロー中で $750^\circ\text{C}$ の条件で20時間焼成することで $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ が得られた。
- (2) 1.0 gの $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ および0.8 gの $\text{LiCoO}_2$ を混合し、Ar雰囲気下でWCボール(5φ)50個とともに80 mlのWC容器に封入し、400rpmの回転速度で36時間メカニカルアロイングをおこなうことでCoドーブ $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ が得られた。
- (3) 0.7 gの $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ およびCoドーブ $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ 、0.2 gのアセチレンブラックおよび1.4 gのポリビニリデンジフルオライド(PVdF)/n-メチルピロリドン(NMP)溶液を混合することで、ペーストを作製し、それをAl箔上に塗布することで電極を作製した。
- (4) 作用極として上記電極を12φのサイズに打ち抜いたもの、対極としてLi箔、そして電解液として $1 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$  by vol.を用いて二極式セルを作製した。
- (5) 上記二極式セルを用いて $20 \text{ mA g}^{-1}$ の電流密度で3.5 Vまで充電したものとおよび充電後に1.5 Vまで放電したものを解体し、それぞれ作用極を取り出し、洗浄後に乾燥させた。

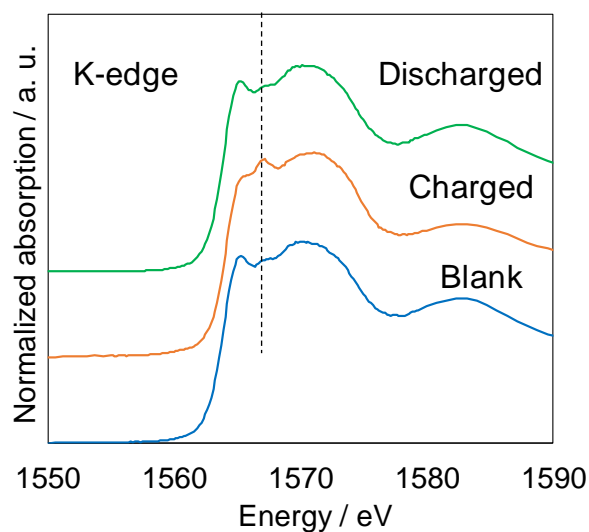
得られた試料を立命館大学SRセンター BL-10にて、AlのK吸収端XANES測定を、BL-11にて、OのK吸収端XANES測定をおこなった。BL-10においては分光結晶としてKTP(011)を、BL-11においては不等間隔回折格子を用い、測定モードはPFY、TFY、PEYおよびTEYにておこなった。

## 結果、および、考察：

Fig. 1 に充放電前後の Co ドーブ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  の蛍光法による O K-edge XANES スペクトルを示す。図より、527 eV 付近に原料である  $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  には確認できないショルダーが確認できた。それは、メカニカルアロイングにより、新たな酸素の結合状態が形成されたことに由来すると考えられる。さらにそのショルダーが充電後に増大し、放電後に減少することが分かる。それらの結果から、そのショルダーの増減が酸素の酸化還元由来すると考えられる。Fig. 2 に充放電前後の Al-Kedge XANES スペクトルを示す。図より充電前のスペクトルにおいて、1565 eV 付近に 4 配位の Al に帰属されるピークが、1567 eV 付近に六配位の Al に帰属されるピークが確認できる。4 配位の Al は逆蛍石型の結晶構造を有する  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  に由来し、六配位の Al はメカニカルアロイングにおいて、 $\text{LiCoO}_2$  中の Co の一部を Al が置換することで形成されたものに由来すると考えられる。さらに、六



**Fig. 1.** Observed O K-edge XANES spectra of Co-doped  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  during charge-discharge cycle.



**Fig. 2.** Observed Al K-edge XANES spectra of Co-doped  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  during charge-discharge cycle.

配位の Al に帰属されるピークが充電後に増大し、放電後に減少することがわかる。それは、充電時に Co ドープ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  が  $\text{Li}_2\text{O}_2$  に類似する結晶構造を有する過酸化物を形成し、その際に、Al に O が六つ配位し構造が形成されると推測することができる。以上の結果から、Co ドープ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  は充放電の過程で、酸素の酸化還元反応により、電荷補償をおこない、充電時には六配位の Al を含む充電生成物を形成することが明らかになった。

### 参考文献

- [1] 鳶島真一 (2014)『蓄電デバイスの今後の展開と電解液の研究開発』鳶島真一監修 p. 16 シーエムシー出版
- [2] H. Kobayashi, M. Hibino, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, K. Yonehara, H. Ono, Y. Sumida, M. Oshima, N. Mizuno *J. Power Sources*, **306**, 567-572 (2016)

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 2018 年度電気化学会秋季大会にて公開されており、論文としても公開予定である。