

S18028

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 2

Mechanism Analysis of Cathode Reaction with Anion Redox Charge Compensator 2

奥田 大輔^a, 小林 弘明^b, 石川 正司^a, 太田 俊明^c
Daisuke Okuda^a, Hiroaki Kobayashi^b, Masashi Ishikawa^a, Toshiaki Ohta^c

^a 関西大学, ^b 東北大学, ^c 立命館大学 SR センター
^aKansai University, ^bTohoku University, ^cThe 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 Li_2O が約 450 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。 Li_2O の電気化学的安定性向上を目的として、 Li_2O に Al_2O_3 が固溶した Li_5AlO_4 および Li_5AlO_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 Li_5AlO_4 について検討した。その結果、Co ドープ Li_5AlO_4 が約 140 mAh g^{-1} の高い放電容量を示すことが明らかになった。しかしながら、充放電サイクルに伴い、容量が減少した。その要因を調査するために、種々の充電状態の Co ドープ Li_5AlO_4 に対して、BL-3、10 および 11 において Co、Al および O K-edge XAFS 測定をおこなった結果、充電後の O および Al K-edge XANES スペクトルにおいて確認できる充電生成物に帰属されるピーク強度が、充放電サイクルに伴い減少することが明らかになった。さらに、Co K-edge EXAFS スペクトルを k^2 で重みづけしたフーリエ変換することで得られた Co の疑似動径分布関数から、Co-O 対に帰属されるピークが充放電サイクルに伴い減少することが明らかになった。それらの結果から、充放電に伴う Co-O 結合状態の変化が酸素の電気化学的活性を低下させ、充電容量が減少したが充放電サイクルに伴う容量減少の要因であると推測できる。

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 purpose. It was reported that Co-doped Li_2O shows about 450 mAh g^{-1} of reversible capacity. However, Co-doped Li_2O was decomposed when it was over-charged. In this study, we developed Li_5AlO_4 as solid solution of Li_2O and Al_2O_3 for making electrochemical stability of Li_2O higher. Moreover, Li_5AlO_4 was substituted by Co^{3+} for enhancing its electro conductivity. As a result of electrochemical measurements, it is turned out that Co-doped Li_5AlO_4 shows about 140 mAh g^{-1} of reversible capacity. However, the reversible capacity was decreased by cycling. XAFS measurement was conducted for analyzing the partial structure change of Co-doped Li_5AlO_4 during charge-discharge cycles at BL-3, 10 and 11. This measurement indicated that peaks attributed to the charge products were decreased with charge-discharge cycles in O and Al K-edge XANES spectra. Furthermore, it was turned out that the peak attributed to Co-O pair was decreased with charge-discharge cycles. From these results, capacity degradation of Co-doped Li_5AlO_4 was caused by a decrease in electrochemical activity of O due to the changing of Co-O bonding state during charge-discharge cycles.

Keywords: Li_5AlO_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もない、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¹。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Li₂O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。Li₂O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。Li₂Oの電子伝導性を向上させるために、Coをドーブしたものが理論容量556 mAh g⁻¹、可逆容量200 mAh g⁻¹を示すことが報告されている²。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、Li₂Oの電気化学的安定性を向上させるために、Al₂O₃を固溶させたLi₅AlO₄について検討をおこなったところ、約140 mAh g⁻¹の可逆容量を示すことが明らかになったが、充放電サイクルにともない容量が減少する問題がある。その要因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LiOH・H₂O、2.5 gのAl(OH)₃および13.0 gのC₂H₈N₂を100 mlの純水と混合し、80°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°Cの条件で20時間焼成することでLi₅AlO₄が得られた。
- (2) 1.0 gのLi₅AlO₄および0.8 gのLiCoO₂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Li₅AlO₄が得られた。
- (3) 0.7 gのLi₅AlO₄およびCoドーブLi₅AlO₄、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 mol dm⁻³のLiPF₆/EC: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 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。それらの工程を10サイクルの充放電の間、それぞれのサイクルに対しておこなった。

得られた試料を立命館大学SRセンターBL-3にてCo K-edge、BL-10にて、AlのK-edge XAFS測定を、BL-11にて、O K-edge XAFS測定をおこなった。BL-3においては分光結晶としてSi(111)、BL-10においては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 (a)および(b)に1, 2 および 10 サイクル目の完全充電状態における Co ドーブ Li₅AlO₄ の O K-edge XANES および Al K-edge XAES スペクトルを示す。図より、O K-edge XANES スペクトルにおいて、528 eV 付近に確認できる酸素の充電状態に由来するショルダーが充放電サイクルとともに減少することがわかる³。さらに、Al K-edge XANES スペクトルにおいて、1567 eV 付近に確認できる Co ドーブ Li₅AlO₄ の充電生成物に由来する 6 配位の Al に帰属されるピークが充放電サイクルに伴い減少することがわかる³。一方、いずれのサイクルにおいても 4 配位の Al に帰属されるピークが確認できることから、以上の結果から、充放電サイクル試験において、充放電サイクルとともに充電生成物が形成されにくくなると考えられる。Fig. 2 に 1, 2 および 10 サイクル目の充電状態における Co の動径分布関数を示す。図より、充放電サイクルに伴い、Co-O 対に帰属されるピークが減少することがわかる。その結果から、10 サイクルの充放電サイクルの間、Co 近傍の結晶構造において対称性が変化し続けることが示唆される。以上の結果より、Co ドーブ Li₅AlO₄ における充放電サイクルに伴う容量減少は、Co 近傍の構造変化により、Co-O の結合状態が変化し、充電生成物が形成されにくくなったことによると考えられる。

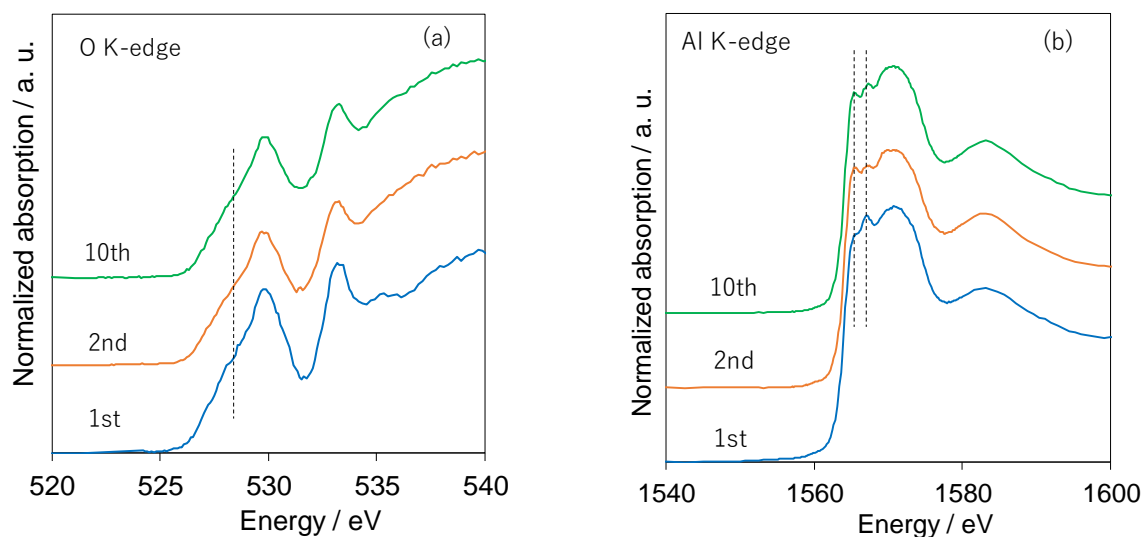


Fig. 1. Observed (a) O, (b) Al K-edge XANES spectra of charged Co-doped Li_5AlO_4 at 1st, 2nd and 10th cycle.

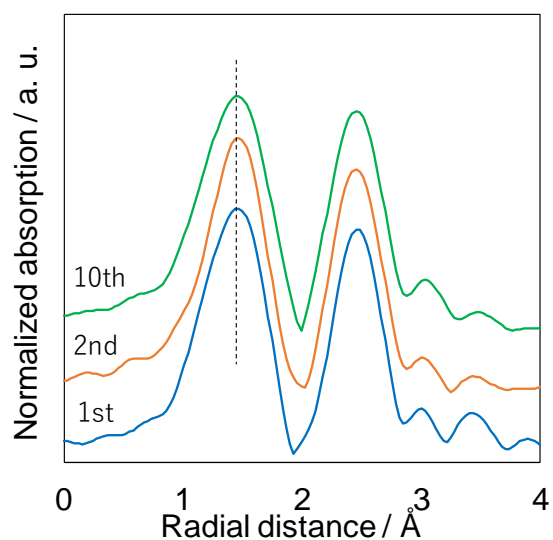


Fig. 2. Observed pseudo radial distribution function of Co in charged Co-doped Li_5AlO_4 at 1st, 2nd and 10th cycle.

参考文献

- [1] 蔦島真一 (2014) 『蓄電デバイスの今後の展開と電解液の研究開発』蔦島真一監修 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).
- [3] 奥田 大輔、小林 弘明、石川 正司、電気化学会第 86 回大会公演要旨集 1N19.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- [1] 奥田 大輔、小林 弘明、石川 正司: 異種元素をドーピングした Li_5AlO_4 正極の電気化学特性: 電気化学会第 86 回大会、京都、3 月 (2019) 1N19.