

S20017

Co 置換 Li_4SiO_4 の電気化学反応と結晶構造の関係調査**The Relationship between Electrochemical Reaction and the Crystal Structure Change of Co-substituted Li_4SiO_4 during Charge-discharge Process**奥田 大輔^a, 小林 弘明^b, 石川 正司^a, 太田 俊明^cDaisuke 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: d_okuda@kansai-u.ac.jp

私たちは、これまでに新規高容量正極活物質として、Co 置換 Li_4SiO_4 (CSLS)の検討を行ってきた。その結果、 Li_4SiO_4 (LS)はほとんど比容量を示さないが、Co と Si のモル比が 2:1 である CSLS が約 220 mAh g⁻¹ の高い比容量を示すことが明らかになった。LS と CSLS の充放電反応機構の差異を明らかにするために、充放電過程における LS および CSLS に対し XAS 測定を行った結果、LS の局所構造が充放電過程において、ほとんど変化しないことが明らかになった。一方、充電前後の CSLS の O K-edge XANES スペクトルから差スペクトルを作成した結果、CSLS の充電過程において、 LiO_2 、 Li_2O_2 の生成に帰属されるピークと、帰属困難な二つのピークが確認できた。Co/Si 比が大きい CSLS の LiO_2 の生成に帰属されるピーク強度が、Co/Si 比が小さいものに比べ大きいことが明らかになった。それらの結果から、CSLS の充放電反応において、 LiO_2 および Li_2O_2 の生成分解を伴う酸素の酸化還元反応により、電荷補償が行われることが明らかになった。さらに、Co/Si 比が大きい CSLS ほど、 LiO_2 の生成を伴う反応による充電生成物の量が多いことが明らかになった。その結果は、電気化学測定によって得られた比容量と Co/Si 比の関係と一致する。

We have been investigating Co-substituted Li_4SiO_4 (CSLS) as a new high-capacity cathode active material. As a result, it was found that Li_4SiO_4 (LS) showed almost no specific capacity, while CSLS with a Co:Si molar ratio of 2:1 showed a high specific capacity of about 220 mAh g⁻¹. In order to clarify the difference in the charge-discharge reaction mechanisms between LS and CSLS, XAS measurements were performed on LS and CSLS during the charge-discharge process, and it was found that the local structure of LS hardly changed during the charge-discharge process. On the other hand, from the difference between the O K-edge XANES spectra of CSLS before and after the charging processes, two peaks attributed to the formation of LiO_2 and Li_2O_2 and two unknown peaks were observed in the charging process of CSLS. It was found that the peak intensities attributed to the formation of LiO_2 in CSLS with a large Co/Si ratio were larger than those with a small Co/Si ratio. From the results, it is clear that the charge compensation is performed by the redox reaction of oxygen with the formation and decomposition of LiO_2 and Li_2O_2 in the charge-discharge reaction of CSLS. In addition, it was found that the CSLS with a larger Co/Si ratio had a larger amount of charging products due to the reaction involving the formation of LiO_2 . This result is consistent with the relationship between the specific capacitance and the Co/Si ratio obtained by electrochemical measurements.

Keywords: Li_4SiO_4 , anion redox, O K-edge XANES, Si K-edge 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(LIB)が使用されている。しかしながら、電池を使用する機器の性能向上に伴い、蓄電デバイスの更なる高エネルギー密度化が必要とされている。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ポスト・リチウムイオン電池の開発が行われている[1]。これまでに、酸素の酸化還元反応を電荷補償に利用するアニオンレドックス正極材料(ARCM)を検討してきた[2]。その結果、酸素の酸化還元電位が結晶構造および組成により変化することが明らかになった。その結果に基づき、高い反

応電位を有する ARCM として、Si を含む LS の検討を行ったところ、CSLS が約 230 mAh g^{-1} の高い比容量と、従来の ARCM に比べ高い反応電位(約 3.9 V)を示すことが明らかになった。本研究では、その反応機構を明らかにする。

実験

試料は下記の手順で合成した。

- (1) 2.7 g の Li_2CO_3 、 3.5 g の $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ および 16.0 g の $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ を 100 ml の純水と混合し、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件で 20 時間焼成することで、それぞれの LS が得られた。
- (2) 1.0 g の LS および 0.8 、 1.6 g の 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、 400 rpm の回転速度で 24 時間メカニカルアロイングを行うことでそれぞれの CSLS が得られた。
- (3) 0.7 g の CSLS、 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、それをステンレス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 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1 \text{ by vol.}$ 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 3.9 V まで充電したものおよび充電後に 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行った。

得られた試料を立命館大学 SR センター BL-10 にて、Si の K-edge XAS 測定を、BL-11 にて、O K-edge XAS 測定を行った。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、および TEY にて行った。

結果、および、考察：

充放電前後の LS の局所構造変化を調査するために行った XAS 測定の結果得られた O および Si K-edge XANES スペクトルを Fig. 1(a) および (b) にそれぞれ示す。図より、初回充放電過程において、それらのスペクトルがほとんど変化しないことが分かる。この結果は LS の局所構造が初回充放電過程において変化しないことを示唆しており、比容量が得られなかった充放電測定の結果とよく一致する。

Co/Si 比を変化させた CSLS の充放電前後の局所構造変化を明らかにするために、O および Si K-edge XANES スペクトルを測定した(Fig. 2)。O K-edge XANES スペクトル(Fig. 2 (a), (b))では、Co/Si 比にかかわらず、約 530 eV に LS で確認できなかったピークが確認できる。それは、Co 源として用いた LiCoO_2 に帰属される。また、Si K-edge XANES スペクトル(Fig. 2 (c), (d))からは、LS で確認できた 1845 eV 付近のピークが観察されなかった。それは、ボールミル工程において、LS の結晶構造が非晶質化することにより、ピーク強度が減少したこと由来すると考えられる。また、充電後の CSLS の O K-edge XANES スペクトルにおいて、約 528 eV に充電前および放電後のスペクトルには確認できないショルダーが確認できる。さらに、そのショルダーの強度は Co/Si 比が大きいものほど大きい。そのショルダーは酸素の酸化反応により、充電過程で生じた充電生成物に由来すると考えられる。さらに、ショルダー強度と Co/Si 比の関係は比容量と Co/Si 比の関係とよく一致している。また、充電過程の CSLS の Si K-edge XANES スペクトルにおいて、 1846 eV のピーク強度が増加し、Co/Si 比が大きいものほど増加量が多いことが確認できる。ピークの増加と Co/Si 比の関係が、充電後の O K-edge XANES スペクトルのショルダー強度と Co/Si 比の関係と一致していることから、充電過程におけるそのピーク強度の増加は、CSLS の充電生成物の生成に由来すると考えられる。さらに、Co/Si 比 = 1 の CSLS の O および Si K-edge XANES スペクトルにおいて、充電前のスペクトルと放電後のスペクトルが同様の形状を有することが確認できる。その結果から、Co/Si 比 = 1 の CSLS の初回充放電過程が可逆であると考えられる。一方、Co/Si 比 = 2 のものにおいては、充電前後でスペクトルの形状が異なる。それは、初回充放電反応の可逆性が低いことに由来すると考えられる。

CSLS の充放電反応機構の詳細な解析のために、充電前後の O K-edge XANES スペクトルの差スペクトルを調べた(Fig. 3)。いずれのスペクトルにおいても 527.0 、 527.9 、 528.5 、および 530.5 eV にピ

ークが確認できる。528.5 および 530.5 eV のピークは、それぞれ LiO_2 、および Li_2O_2 の生成に帰属される[2]。また、Co/Si 比の大きい CSLS は、527.0、528.5 eV のピーク強度が大きく、一方、527.9、530.5 eV のピーク強度は Co/Si 比によらず、同程度であった。それらの結果から、 LiO_2 の生成を伴う充電反応は活物質中に含まれる Co が寄与することが推測できる。一方、 Li_2O_2 の生成を伴う充電反応は Co の寄与が小さいと考えられる。

以上より、CSLS の充放電反応は、 LiO_2 および Li_2O_2 の生成分解を伴う酸素の酸化還元反応によって電荷補償が行われることが明らかになった。さらに、Co/Si 比が大きい CSLS ほど LiO_2 の生成を伴う反応による充電生成物の量が多いことが明らかになった。その結果は、電気化学測定によって得られた比容量と Co/Si 比の関係と一致する。

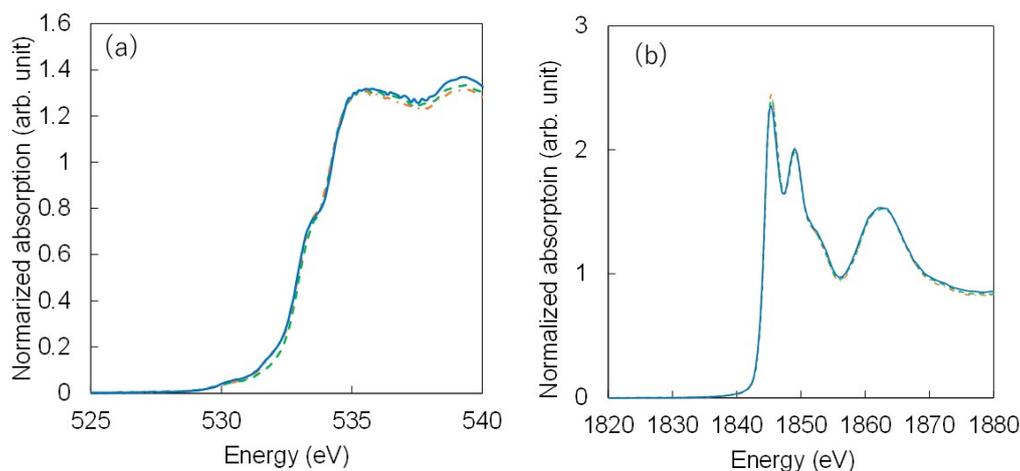
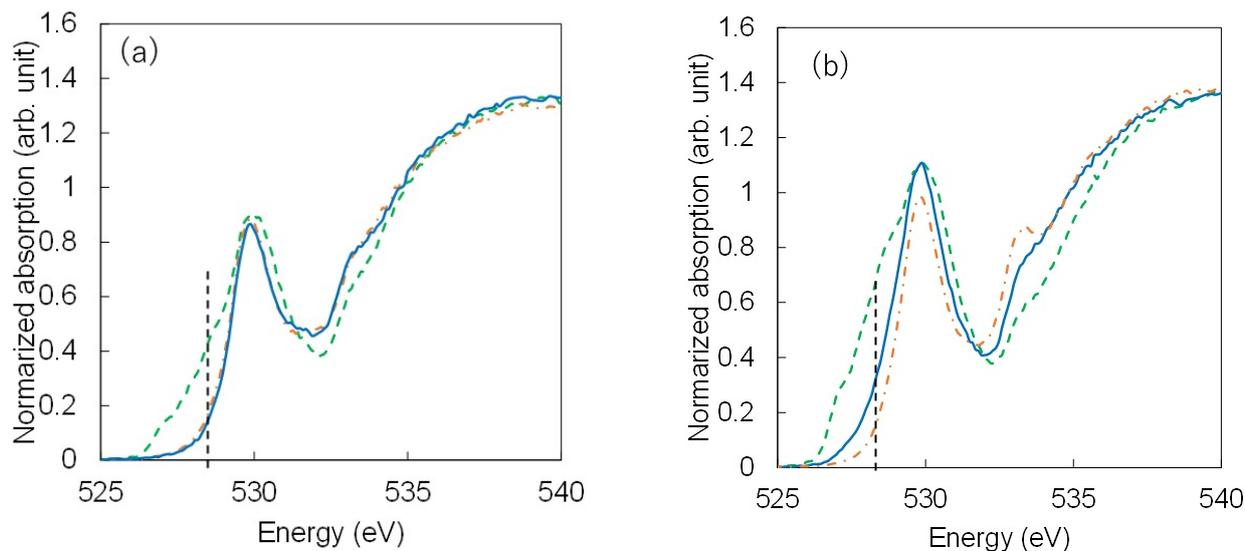


Fig. 1 (a) O and (b) Si K-edge XANES spectra of pristine (blue solid-line), charged (green dashed-line), and discharged (orange dashed-dotted-line) LS.



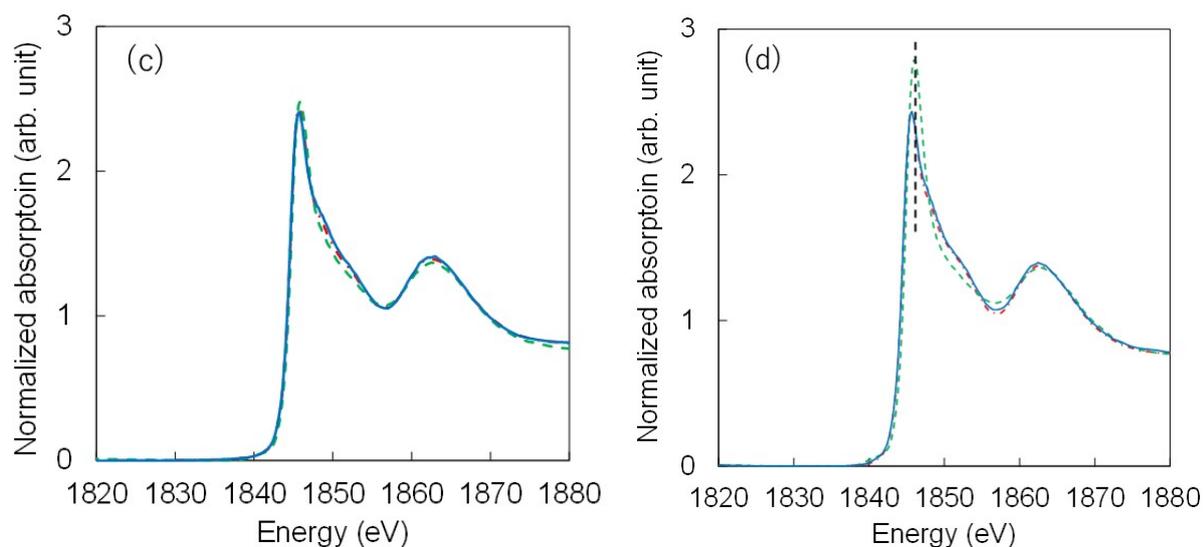


Fig. 2 O K-edge XANES spectra of pristine (solid-line), charged (blue dashed-line), and discharged(dashed-dotted-line) CSLS with (a) Co/Si = 1 and (b) Co/Si = 2, and Si K-edge XANES spectra of pristine (solid-line), charged (blue dashed-line), and discharged(dashed-dotted-line) CSLS with (c) Co/Si = 1 and (d) Co/Si = 2.

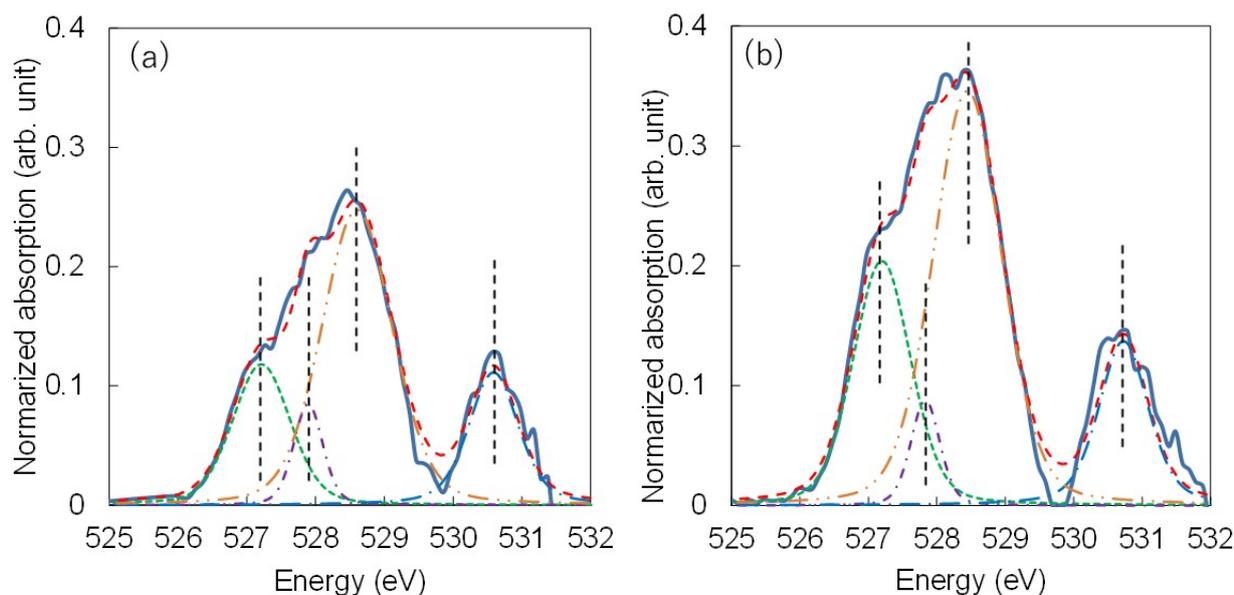


Fig. 3 O K-edge difference spectra of CSLS with (a) Co/Si = 1 and (b) Co/Si = 2 during 1st charge process.

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] D. Okuda, H. Kobayashi, M. Ishikawa, Electrochemical Characteristics and Charge-Discharge Mechanisms of Co-Substituted Li_5AlO_4 as a Novel Positive Electrode Material. *Solid State Ion* **2020**, 353, 115374.

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

本研究成果を第 62 回電池討論会および論文(雑誌未定)にて発表予定である。