

リチウムイオン蓄電池用 Li-Co-Nb 系材料の充放電反応機構の解明

Study of Reaction Mechanisms of Li-Co-Nb Oxides
for Rechargeable Li Batteries

藪内 直明^a, 福間 隆太郎^a, 趙 文文^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
 Naoaki Yabuuchi^a, Ryutaro Fukuma^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

¹東京電機大学工学部応用化学科, ^b立命館大学 SR センター

^aDepartment of Applied Chemistry, Tokyo Denki University,

^bSR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池用正極材料として、新規リチウム過剰正極材料である Li-Nb-Co 系酸化物の充放電反応機構を調べた。軟 X 線吸収分光法を用いて測定を行った結果、化学量論組成である $\text{Li}_{4/3}\text{Co}_{2/9}\text{Nb}_{2/9}\text{O}_2$ では充電時にコバルトの酸化は明確には進行せず、リガンドホールが酸素側に形成することを示唆する結果が得られた。しかし、リチウム過剰材料において、反応の可逆性は低く、酸素脱離が進行することが確認された。これは、リチウム過剰材料では酸素とコバルトのレドックスが同時に進行することに由来すると考えられる。これらの測定結果は、酸素による電荷補償を利用する次世代高容量正極材料の設計・開発を行う上で重要な知見といえる。

Reaction mechanisms of Li-Co-Nb oxides as new high-capacity positive electrode materials for rechargeable Li batteries are examined by soft X-ray absorption spectroscopy. It is revealed that ligand holes are created for $\text{Li}_{4/3}\text{Co}_{2/9}\text{Nb}_{2/9}\text{O}_2$. However, this process is mainly irreversible, and oxygen loss cannot be avoided. This process probably originates from the competition of anionic/cationic redox for lithium-excess system. These findings will contribute further development of the positive electrode materials with high-energy density based on the ligand hole formation in the future.

Keywords: Rechargeable Li Batteries, Anion Redox, Co L-edge XANES, and O K-edge XANES

背景と研究目的: 電気自動車の実用化や電子端末機器の更なる高性能化に伴い、リチウムイオン蓄電池の高性能化が必要とされている。我々の研究グループではこれまでに Li_3NbO_4 - LiMnO_2 , Li_3NbO_4 - LiFeO_2 , Li_3NbO_4 - NiO 系などの正極材料を研究してきた。[1] これまでに SR センターにおける軟 X 線吸収分光法を用いた測定の結果から、Mn 系では酸化物イオンの固相酸化還元反応が可逆的に進行する一方、Fe 系では超酸化物イオンの形成と不可逆な酸素脱離が進行することを明らかにしている。[1] さらに、Ni 系化合物においてリチウム過剰量によっても、その安定性が変化することも報告している。

本申請課題では酸化物イオンの関与する電気化学反応におけるリチウム過剰量の影響を明確にすることを目的として、 Li_3NbO_4 - CoO 系電極材料の充放電反応機構について、軟 X 線吸収分光法を用いて調べた。

実験: $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 - (1-x)\text{CoO}$ 系酸化物は、通常の方法を用いて合成を行った。

立命館大学 SR センター BL-11 にて Co の L 吸収端、O の K 吸収端の測定を行った。電極試料はリチウムセルを作製後、定電流充放電法により充電深度の異なる試料を調整した。セルを解体後、グローブボックス内で電極を取り出し、プロピレンカーボネートを用いて洗浄し、グローブボックス内で乾燥後、トランスファーベッセルを用いて装置へと導入し、大気暴露を避けて測定を行った。

結果及び考察: Figure 1 に $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 - (1-x)\text{CoO}$ 系酸化物の結晶構造と電気化学特性を調べた結果を示す。 Li_3NbO_4 の割合が異なる組成の試料として $x = 0.33$ 及び 0.67 の試料について (それぞれの組成の試料は酸素の量を 2 モルとして基準にすると、 $\text{LiCo}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0.33$), $\text{Li}_{4/3}\text{Co}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ ($x = 0.67$) となる) 測定を行った。リチウム過剰量が少ない $x =$

0.33の試料では一部のNbが規則配列しており、Li過剰量が多い、 $x = 0.67$ の試料では完全にカチオンが不規則配列していることが確認された。また、Li過剰量が多い試料では、初回充電量が増加するものの、放電時の分極も大きくなる傾向が確認された。

そこで、 $x = 0.67$ の試料について、充電時のCo L吸収端とO K吸収端におけるX線吸収スペクトルを測定した結果をFig. 2に示す。充電時におけるCoの吸収端の変化は少ないことが確認された。これは、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ 系の試料とも一致する結果である。一方、酸素では充電深度の増加と共にスペクトルの形状が変化することが観測され、これはリガンドホールが形成することを示唆する結果である。しかし、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ 系試料とは明確に異なっており、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiMnO}_2$ 系試料の変化と近いスペクトルの変化である。

充放電曲線と結晶構造変化より、このようなリガンドホールの形成はLi過剰Co系材料では不安定であり、これは、カチオンとアニオンの酸化反応の競合と高酸化状態のCoは不安定であり、酸素からの還元を受けるため

であると考えられる。Li過剰量が少ない試料では明確に分極が低減していることから、リガンドホールも比較的安定になっていることが考えられる。

以上の結果からCo系でもNi系と同様にリチウムの過剰量により、酸化物イオンの関わる反応の可逆性が明確に影響していることが確認されたが、酸素のK吸収端のスペクトルの形状の変化は明確に異なることが確認された。これらの結果は次世代の高容量・高電圧のリチウムイオン電池用正極材料の実現につながることを期待できる成果であるといえる。

文献

[1] N. Yabuuchi, M. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, and T. Ohta, *Nature Communications*, 7, 13814 (2016).

論文・学会等発表 (予定)

[1] R. Fukuma, M. Nakayama, T. Ohta, and N. Yabuuchi *etc.*, (under preparation).

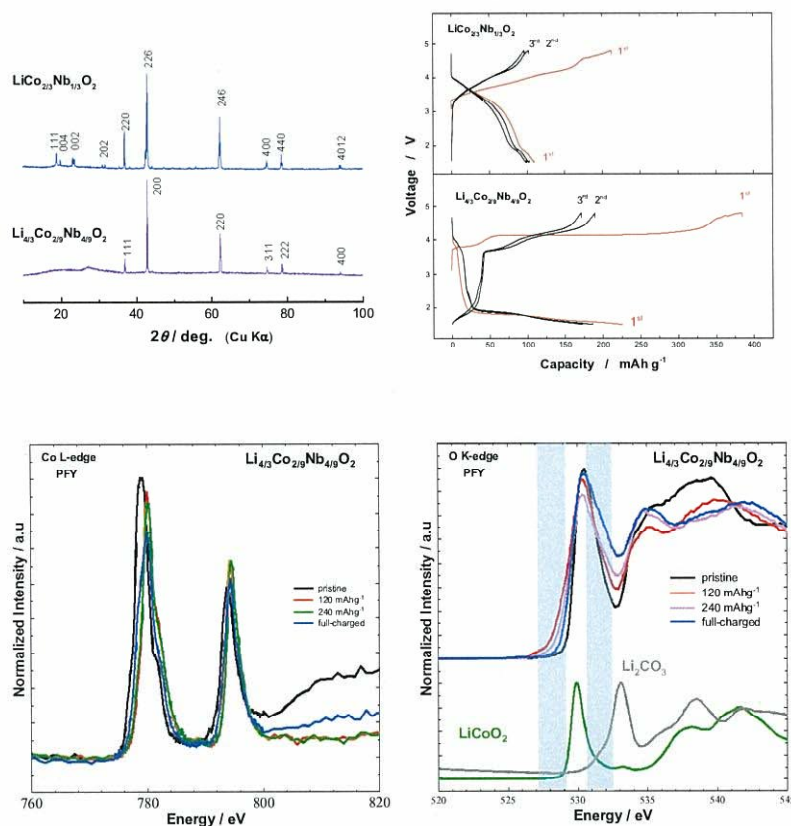


Fig. 1. X-ray diffraction patterns and charge/discharge curves of $x\text{Li}_3\text{NbO}_4 - (1-x)\text{CoO}$ binary system in Li cells at a rate of 10 mA g⁻¹ at 50 °C. Capacity retention of the samples is also compared.

Fig. 2. O K-edge and Co L-edge XAS spectra of $\text{Li}_{4/3}\text{Co}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ on initial charge. No clear oxidation of Co ions are evidenced for $\text{Li}_{4/3}\text{Co}_{2/9}\text{Nb}_{4/9}\text{O}_2$ while some extent of change is noted for O K-edge.