

S19008

## 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と結晶構造の 関係調査

### Relation between Electrochemical Characteristics and Crystal Structure of Cathode Active Materials 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

私たちは、これまでに新規高容量正極活物質として、Co ドープ  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ (CDLA)の開発を行ってきた。その結果、 $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ を原料として用いた  $\beta\text{-CDLA}$  が、 $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ を用いた  $\alpha\text{-CDLA}$  に比べ、高い比容量を示すが、充放電サイクルに伴う容量減少が大きいことが明らかになった。その要因を明らかにするために、 $\alpha$ -および  $\beta\text{-CDLA}$  の結晶構造および充放電機構の差異を XAS によって解析した結果、 $\beta\text{-CDLA}$ に含まれる Co ドープ量が  $\alpha\text{-CDLA}$  に比べ多いことが明らかになった。さらに、 $\alpha\text{-CDLA}$  の充放電過程においては、超酸化物および過酸化物の生成/分解を伴う可逆な反応が電荷補償に寄与するが、 $\beta\text{-CDLA}$  においては、過酸化物の生成/分解を伴う不可逆な反応が電荷補償に寄与することが明らかになった。それらの結果から、 $\beta\text{-CDLA}$  の容量が  $\alpha\text{-CDLA}$  より大きい要因は、Co ドープ量が多いため、電気化学的に活性な O が多いことにあると考えられる。さらに、 $\beta\text{-CDLA}$  の充放電サイクルにともなう容量減少は充放電反応の不可逆性に起因すると考えられる。

We have developed a new high-capacity positive electrode material, Co-doped  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (CDLA). It was found that CDLA synthesized using  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  ( $\beta\text{-CDLA}$ ) as a raw material showed a higher specific capacity than that of the CDLA synthesized using  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  ( $\alpha\text{-CDLA}$ ), but the capacity decrease of  $\beta\text{-CDLA}$  was steeper than that of  $\alpha\text{-CDLA}$ . XAS analysis focusing on the differences in the crystal structures and in charging/discharging mechanisms of  $\alpha$ - and  $\beta\text{-CDLA}$  revealed that the Co-doping in  $\beta\text{-CDLA}$  was higher than that in  $\alpha\text{-CDLA}$ . Furthermore, it was turned out that reversible reactions involving the formation/consumption of superoxide and peroxide contribute to charge compensation in the charge-discharge process of  $\alpha\text{-CDLA}$ , whereas irreversible reactions involving the formation/consumption of peroxide function as charge compensation in  $\beta\text{-CDLA}$ . These results suggest that the capacity of  $\beta\text{-CDLA}$  higher than  $\alpha\text{-CDLA}$  is due to the higher amount of doped Co and hence more electrochemically active O. Furthermore, the decrease in capacity of  $\beta\text{-CDLA}$  with charge-discharge cycles may be attributed to the irreversibility of the charge-discharge reaction.

**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、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<sup>1</sup>。そのような活物質として、酸素の酸化還元反応を電荷補償に利用するCoドープ $\text{Li}_2\text{O}$ 等が検討されている<sup>2</sup>。その材料には深充電時に分解反応が進行するという問題がある。そこで、充電時の電気化学安定性を向上させるために、充放電反応に寄与しない $\text{Al}_2\text{O}_3$ を $\text{Li}_2\text{O}$ に固溶させたCoドープ $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (CDLA)を検討した。その結果、原料として $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ を用いたCDLA ( $\beta\text{-CDLA}$ )の比容量( $250 \text{ mAh g}^{-1}$ )が、原料として $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ を用いたCDLA

( $\alpha$ -CDLA)の比容量( $200 \text{ mAh g}^{-1}$ )に比べ高いことが明らかになったが、 $\beta$ -CDLAにおいて初期数サイクルに急峻な容量減少が確認できた<sup>3</sup>。本研究においては、原料と電気化学特性および充放電機構の関係を、XASによって解析した。

### 実験方法

試料は下記の手順で合成した。

- (1) 8.0 gのLiOH・H<sub>2</sub>O、2.5 gのAl(OH)<sub>3</sub>および13.0 gのC<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>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 および950 °Cの条件で20時間焼成することで、それぞれ $\alpha$ -および $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>が得られた。
- (2) 1.0 gの $\alpha$ -および $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>および0.8 gのLiCoO<sub>2</sub>(LCO)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36時間メカニカルアロイングをおこなうことでそれぞれ、 $\alpha$ -および $\beta$ -CDLAが得られた。
- (3) 0.7 gの $\alpha$ -および $\beta$ -CDLA、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<sup>-3</sup>のLiPF<sub>6</sub>/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<sup>-1</sup>の電流密度で3.5 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た。また、測定モードはBL-3はTFY、BL-10はPFYとTEY、BL-11はPFY、TEYおよびPEYにて行った。

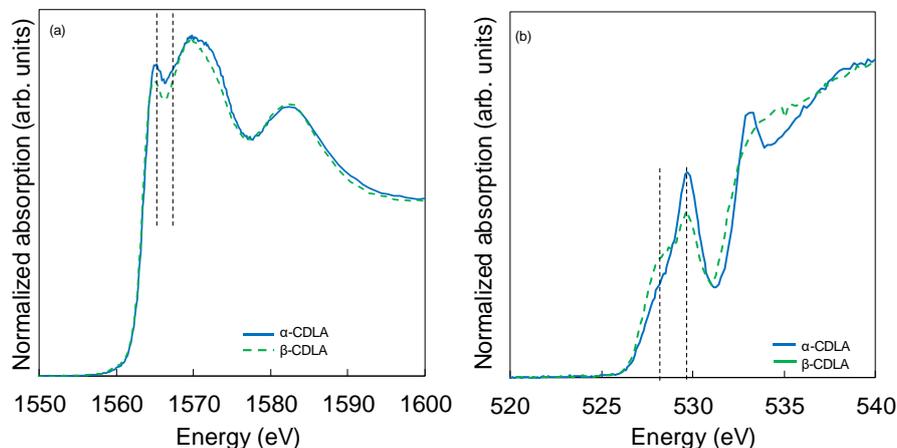
### 結果および考察

$\alpha$ -および $\beta$ -CDLA 中の Al および O 近傍の局所構造を明らかにするために XAS 測定を行った結果得られた Al および O K-edge XANES スペクトルを Fig. 1(a)および(b)に示す。(a)より、 $\alpha$  および  $\beta$ -CDLA の Al K-edge XANES スペクトルにおいて 1564 eV にプレッジピークが確認できる。これは 4 配位の Al に帰属される<sup>4</sup>。 $\beta$ -CDLA の XANES スペクトルにおいて、1564 eV におけるピーク強度が  $\alpha$ -CDLA に比べ小さいことがわかる。4 および 6 配位の Al はそれぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$ -CDLA 中の Al および LCO に対して  $\alpha$  および  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> から部分的に置換された Al に帰属されると考えられる。

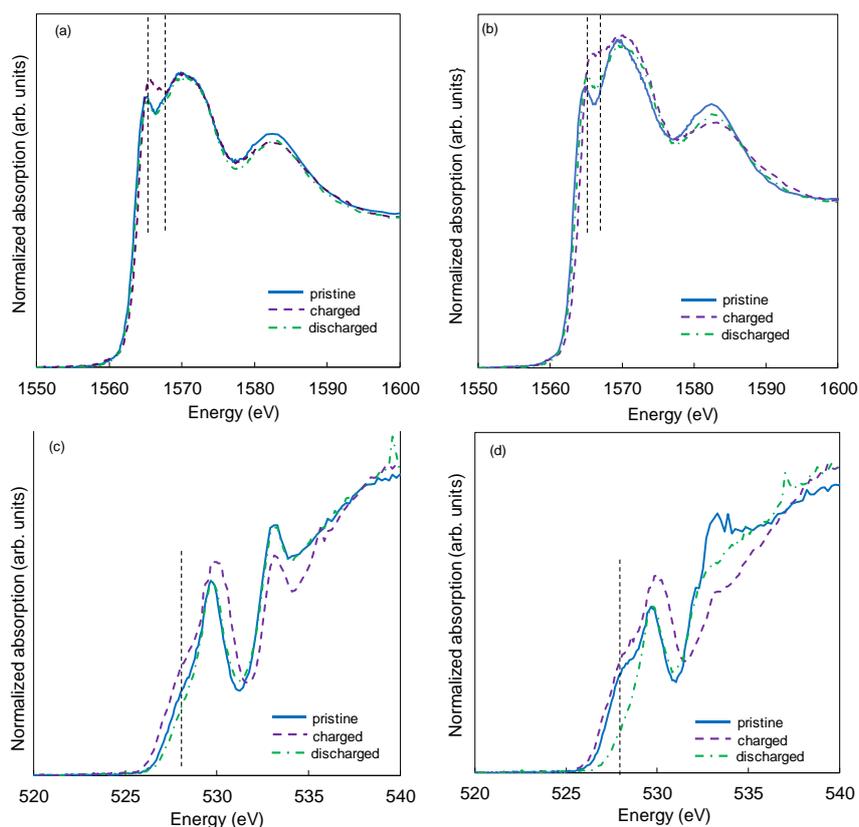
$\alpha$  および  $\beta$ -CDLA の充放電反応機構を調査するために Fig. 2(a), (b), (c) および (d) に初回サイクルにおける充電前、充電後および放電後の  $\alpha$  および  $\beta$ -CDLA の Al および O K-edge XANES スペクトルを示す。図より、充電後  $\alpha$ -CDLA の Al K-edge XANES スペクトルにおいて、1567 eV 付近の強度が充電前に比べ増加することがわかる。さらに、放電後のスペクトルにおいては充電前のスペクトルと同様の形状であることがわかる。また、 $\beta$ -CDLA のスペクトルにおいて、 $\alpha$ -CDLA と同様に充電時に 1567 eV 付近の強度が増加する。さらに、その増加量は  $\alpha$ -CDLA に比べ大きいことがわかる。それらの結果は、 $\beta$ -CDLA が充放電過程において  $\alpha$ -CDLA と同様に六配位の Al 形成/分解をとる反応が生じること、およびその反応量が  $\alpha$ -CDLA に比べ多いことを示唆する。そして、充電後の  $\alpha$  および  $\beta$ -CDLA の O K-edge XANES スペクトルにおいて、528 eV 付近のショルダー強度が増加することがわかる。それは、充電過程において、O の酸化還元反応が電荷補償に寄与することを示唆する。

詳細な充放電反応機構を調査するために、 $\alpha$  および  $\beta$ -CDLA の充電後と充電前、放電後と充電後そして放電後と充電前の差スペクトルを作成した。Fig. 3(a) および (b) にそれらを示す。図より、 $\alpha$  および  $\beta$ -CDLA いずれのスペクトルにおいても充電時に①528 および②530.5 eV のピーク強度が増加し、③531.5 から 535.5 eV の領域の強度が減少することがわかる。各ピーク、領域は①超酸化物、②四配位の Co<sup>3+</sup>-O (過酸化物)、③四配位の Co<sup>3+</sup>-O および  $\alpha$ 、 $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> 中の O の増減にそれぞれ帰属される。このとき、 $\alpha$ -CDLA の充電過程のスペクトルにおける①の強度が  $\beta$ -CDLA のものに比べ大きいことがわかる。その結果から、 $\beta$ -CDLA の充電過程における超酸化物生成が伴う反応の電荷補償への寄与は  $\alpha$ -CDLA に比べ低いと考えられる。一方、 $\beta$ -CDLA の充電後-充電前の差スペクトル

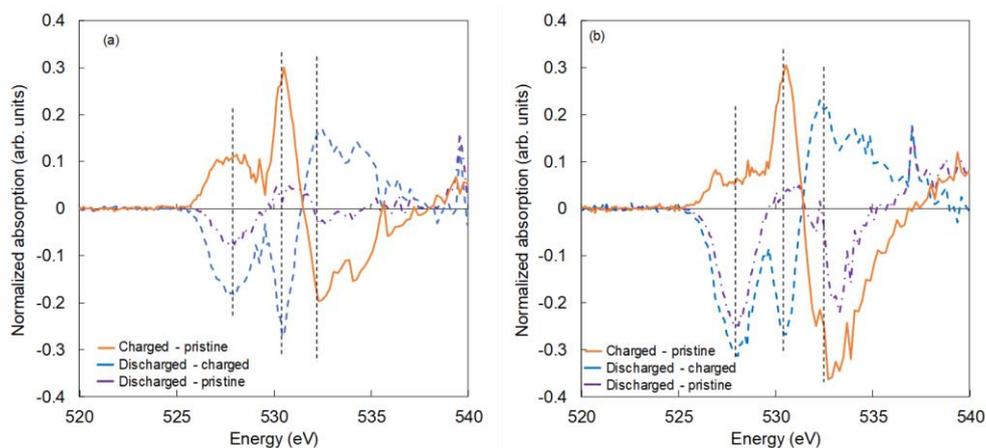
において、③の強度の減少量が  $\alpha$ -CDLA の減少量に比べ大きいことがわかる。さらに、放電後-充電前の差スペクトルにおいても、③の強度の減少量は  $\alpha$ -CDLA より  $\beta$ -CDLA の方が大きいことがわかる。それは、 $\beta$ -CDLA の充電過程において  $\text{Co}^{3+}$  近傍の O に由来する充電生成物が分解することで、放電時に充電前の状態に戻らないことを示唆する。それらの結果から、 $\beta$ -CDLA は充放電過程において  $\alpha$ -CDLA に比べ多くの活物質を利用できるが、その反応が不可逆であると考えられる。



**Fig. 1** (a) Al and (b) O K-edge XANES spectra of  $\alpha$  and  $\beta$ -CDLA synthesized by ball milling at 300 rpm for 36 h.



**Fig. 2** Al K-edge XANES spectra of (a)  $\alpha$ -CDLA and (b)  $\beta$ -CDLA, and O K-edge XANES spectra of (c)  $\alpha$ -CDLA and (d)  $\beta$ -CDLA in the pristine, charged, and discharged states of the 1st charge-discharge cycle.



**Fig. 3** O K-edge difference spectra of (a)  $\alpha$ -CDLA and (b)  $\beta$ -CDLA for the first charge–discharge cycle.

### 参考文献

- [1] 蔦島 真一, 『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, シーエムシー出版(2014)p. 16.
- [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**, (2016) 567-572.
- [3] 奥田 大輔、小林 弘明、石川 正司、第 60 回電池討論会要旨集 3A04.
- [4] Y. Kato, K. Shimizu, N. Matsushita, T. Yoshida, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, (2001) 1925–1929.

### 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: アニオンレドックス型正極活物質 Co ドープ  $\alpha$  および  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  の電気化学特性性: 第 60 回電池討論会、京都、11 月(2019) 3A04.
- [2] 本研究成果に基づいた学术论文を ACS Appl. Mater. Interfaces に投稿予定である。