

S23023

イオン液体電解液中における酸化ニオブの充放電メカニズム

Charge-discharge mechanism of niobium pentoxide
in ionic liquid electrolyte

黄 珍光^a, 張 劭寧^a, 村上 馨介^a, 鐘 承超^b, 折笠 有基^b, 松本 一彦^a
Jinkwang Hwang^a, Shaoning Zhang^a, Keisuke Murakami^a, Chengchao Zhong^b, Yuki Orikasa^b,
Kazuhiko Matsumoto^a

^a京都大学大学院エネルギー科学研究科, ^b立命館大学生命科学部

^aGraduate School of Energy Science, Kyoto University, ^bCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University
e-mail: hwang.jinkwang@kyoto-u.ac.jp

Nb₂O₅ は高レートでの充放電が可能であるため、リチウムイオン電池を高出力化できる可能性がある。Nb₂O₅ 電極の充放電試験を 90°C のイオン液体電解質中で行ったところ、高い容量 (~430 mAh g⁻¹) が得られた。本研究では、90°C での Nb₂O₅ の充放電中における酸化状態の変化を調べるため、Nb L-edge XANES を用いて充放電後の Nb₂O₅ 電極材料の解析を行った。

Because of the high rate capability, Nb₂O₅ is an attractive material for high-power lithium-ion batteries. The galvanostatic charge-discharge test of a Nb₂O₅ electrode using an ionic liquid electrolyte at 90 °C provides a high capacity of 425 mAh g⁻¹. Herein, the oxidation state changes during charge-discharge of Nb₂O₅ at 90 °C were monitored using Nb L-edge XANES analysis.

Keywords: Nb₂O₅, Nb L-XANES, lithium-ion batteries

背景と研究目的

リチウムイオン電池は優れた性能を有することから、スマートフォンやノートパソコンなどの小型電子デバイスから電気自動車までに広く利用されてきた。高いエネルギー密度がリチウムイオン電池の特徴であるが、デバイスの充電時間の短縮やさらなる高性能化を目指して、出力密度の改善が期待されている。また、次世代二次電池には高いエネルギー密度、出力密度に加えて、高い安全性が求められている。¹ 五酸化ニオブ(Nb₂O₅)はその特徴的な構造から、高速にリチウムイオンを貯蔵/放出できるレドックス反応に基づく擬似容量を示すことが知られているため、この材料を用いることで出力密度向上が期待できる。² これまで粒子サイズが擬似容量に与える影響について報告はあったが、擬似容量に対する温度の影響については検討はなされていなかった。特に高温では電気化学反応が加速されるため、室温作動より高い出力が期待される。本研究では難燃性、難揮発性、高い熱的安全性を持つ Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (FSA⁻ = bis(fluorosulfonyl)amide anion, C₂C₁im⁺ = 1-ethyl-3-methylimidazolium cation) イオン液体および Li[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] ([C₃C₁pyrr] = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体を電解液に用いて、温度90 °Cで作動させた際のNb₂O₅の充放電メカニズムをX線吸収分光分析(XANES)で調べた。

実験

試料はすべて、脱水・脱酸素処理されたアルゴン雰囲気グローブボックス中で取り扱った。市販の Nb₂O₅ を導電助剤である Super C65 および PAI (ポリアミドイミド) バインダーと 70:20:10 の質量比で、*N*-メチルピロリドン中でよく混ぜてスラリーを作成した。得られたスラリーを Cu 箔に塗工し、120 °Cで 12 時間真空中で乾燥させた。得られた箔から電極ディスクは直径 10mm にパンチで打ち抜いた。電解液に Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] および Li[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体を用い、作動温度 90 °Cで充放電試験を実施した。充放電試験には 2032 型コインセルを使用した。充放電は定電流法で所定の電位まで充電または放電し、充放電試験後のセルを解体し、Nb L-edge XAFS で Nb₂O₅ の充放電メカニズムを調べた。

Table 1. Nb₂O₅ samples for ex-situ Nb L-edge XAFS measurement.

Samples	Electrode composition	Electrode states
1	Nb ₂ O ₅ : SC:PAI=7:2:1	Pristine
2	Nb ₂ O ₅ : SC:PAI=7:2:1	charge to 1V
3	Nb ₂ O ₅ : SC:PAI=7:2:1	charge to 0.3V
4	Nb ₂ O ₅ : SC:PAI=7:2:1	charge to 0.01V
5	Nb ₂ O ₅ : SC:PAI=7:2:1	discharge to 2.3V

結果、および、考察：

Figure 1 に Nb₂O₅ の充放電カーブを示す。Nb L-edge XANES を用いて充放電後の Nb₂O₅ 電極材料の解析を行った。1.0–2.3 V の電圧範囲での充放電において、Nb₂O₅ では、可逆的な Nb^V/Nb^{IV} 酸化還元反応を介して Li イオンが電気化学的に反応すると考えられる。ただし、図 1 に示されているように、充電を 0.01 V まで行った場合、充電容量的にはさらに Nb₂O₅ にリチウムが挿入されたと考えられるが、酸化数の変化は観察されなかった。また 0.01–2.3 V の電圧範囲での脱リチウム化プロセスにおいては、Nb^{IV} から Nb^V に酸化することが判明した。

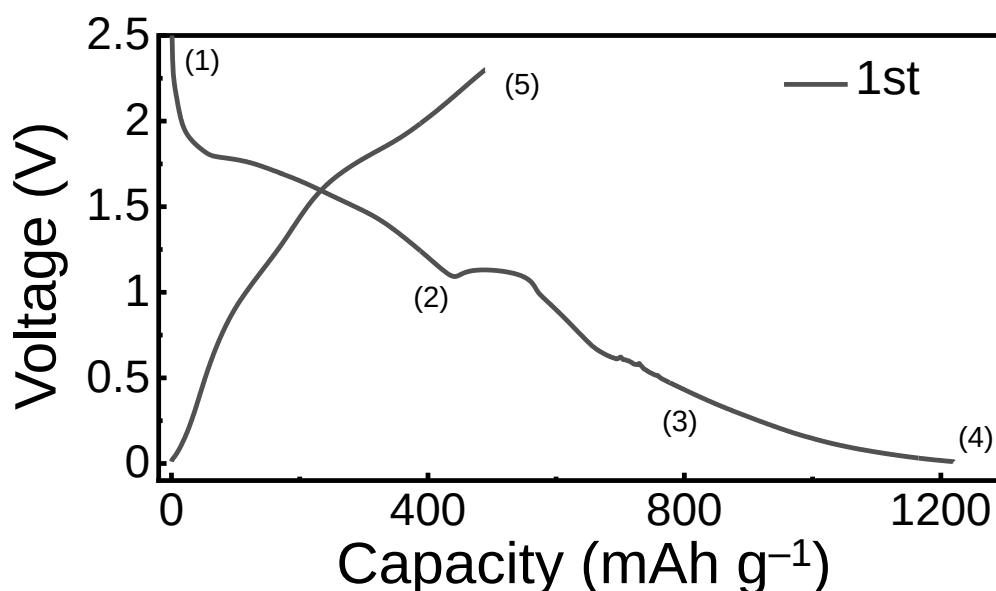


Figure 1. The first cycle of Nb₂O₅ electrode 90 °C (see Table 1 for the sample list for Nb L-edge XANES spectra).

参考文献

- [1] Amine, K.; Belharouak, I.; Chen, Z.; Tran, T.; Yumoto, H.; Ota, N.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Nanostructured Anode Material for High-Power Battery System in Electric Vehicles. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3052-3057.
- [2] Sathasivam, S.; Williamson, B. A. D.; Althabaiti, S. A.; Obaid, A. Y.; Basahel, S. N.; Mokhtar, M.; Scanlon, D. O.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P. Chemical Vapor Deposition Synthesis and Optical Properties of Nb₂O₅ Thin Films with Hybrid Functional Theoretical Insight into the Band Structure and Band Gaps. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18031-18038.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は研究論文として American Chemical Society に成果公開予定である。