

博士論文

後期 3*d* 遷移金属ドーピング酸化リチウムの  
過酸化物電池正極特性に関する研究

2017年

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

小林 弘明



# 目次

第 1 章 序論	1
1.1. 緒言	2
1.2. エネルギー貯蔵技術の必要性・要求性能	3
1.3. リチウムイオン電池	5
1.4. ポストリチウムイオン電池	9
1.4.1. 多価カチオンをキャリアとした電池	9
1.4.2. リチウム空気電池	10
1.4.3. リチウム硫黄電池	11
1.4.4. リチウム過剰系酸化物を正極に用いたリチウムイオン電池	11
1.4.5. リチウム過酸化物電池	14
1.4.5.1. コバルトドーパ酸化リチウムを用いた先行研究の内容	15
1.4.5.2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ複合体を正極に用いた報告例	23
1.5. 本研究の目的	24
1.6. 参考文献	24
第 2 章 コバルトドーパ酸化リチウムの電気化学特性	29
2.1. 緒言	30
2.2. 実験	30
2.2.1. 試薬	30
2.2.2. 合成	30
2.2.3. 測定	31
2.3. 結果と考察	33
2.3.1. 最適なコバルト源の選定	33
2.3.2. コバルト添加量の最適化	38
2.3.3. $\text{C(III)L}$ ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ )の組成・構造	41
2.3.4. $\text{C(III)L}$ ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ )の充放電特性	44
2.3.5. $\text{C(III)L}$ ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ )の充放電時の反応解析	47
2.3.6. 磁化挙動	51
2.4. 結言	54
2.5. 参考文献	54
第 3 章 コバルト以外の後期 3d 遷移金属ドーパ酸化リチウムの合成・特性評価	55
3.1. 緒言	56
3.2. 実験	56
3.2.1. 試薬	56
3.2.2. 合成	56
3.2.3. 測定	56
3.3. 結果と考察	57

3.3.1. 後期 3d 遷移金属をドーピングした酸化リチウムの充放電特性	57
3.3.2. 鉄ドーピング酸化リチウム	59
3.3.2.1. 合成条件の最適化	59
3.3.2.2. 構造	60
3.3.2.3. 充放電特性	64
3.3.2.4. 充放電反応解析	66
3.3.2.5. まとめ	71
3.3.3. 銅ドーピング酸化リチウム	72
3.3.3.1. 銅添加量の最適化	72
3.3.3.2. 合成時の反応追跡	73
3.3.3.3. 構造	74
3.3.3.4. 充放電反応解析	79
3.3.3.5. 充放電サイクル特性	83
3.3.3.6. まとめ	85
3.3.4. コバルト・鉄・銅をそれぞれドーピングした酸化リチウムの反応類似性・相違点	86
3.4. 結言	90
3.5. 参考文献	90

## 第 4 章 炭酸ビニレン添加コバルトドーピング酸化リチウムの電気化学特性・構造変化

4.1. 緒言	94
4.2. 実験	94
4.2.1. 試薬	94
4.2.2. 合成	94
4.2.3. 測定	94
4.3. 結果と考察	95
4.3.1. 炭酸ビニレン添加の効果	95
4.3.2. 充放電サイクル特性	101
4.3.3. 充放電反応解析	103
4.3.4. 充放電時の構造変化	106
4.3.5. 課題と今後の研究方針	112
4.4. 結言	113
4.5. 参考文献	113

## 第 5 章 総括

## 発表状況

## 謝辞



# 第 1 章

## 序論

## 1.1. 緒言

本論文は、正極において酸化物イオンと過酸化物イオンの間のレドックス反応を利用する電池（過酸化物電池）の動作原理の解明、正極材料開発に関する研究をまとめたものである。スマートフォンやノートパソコンに代表される携帯型電子機器が広く普及した現代社会において、二次電池は欠かせない物となっている。また、近年電気自動車や家庭用(定置用)電源への高い関心を背景に二次電池にはエネルギー密度、パワー密度、高速充電など用途に応じた様々な高性能化が求められている。現行の二次電池には高いエネルギー密度を有する観点からリチウムイオン電池が広く用いられているが、電気自動車の広範な普及には現行の 5-10 倍のエネルギー密度に相当する、セル全体の重量あたり  $700 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$  のエネルギー密度が必要とされている<sup>[1]</sup>。この値は、正極で原子量が大い遷移金属の 1 電子レドックスを利用するリチウムイオン電池では到達不可能であり、従来とは異なる新たな動作原理に基づく二次電池の開発が要求されている。

高エネルギー密度二次電池として、近年リチウム空気電池やリチウム硫黄電池が注目されている。これらは遷移金属と比べ原子量の小さいアニオンのレドックスを利用しており、前者は  $3505 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、後者は  $2567 \text{ Wh kg}^{-1}$  と大きな理論エネルギー密度を有する<sup>[2]</sup>。またリチウムイオン電池においても、既存の層状岩塩型酸化物とリチウム過剰系酸化物との固溶体を正極とすることで、遷移金属のレドックスに加えて酸素種のレドックスが進行することが報告され、注目されている<sup>[3]</sup>。しかし、酸素種の酸化状態は未解明であり、サイクル性能や高速充放電性能といった課題点が多く、また材料探索の基本方針の共通認識も未だ構築されておらず本論文の執筆段階では未だ初期の研究段階である。

2014 年、著者の属する研究室では、正極での反応として過酸化物イオン( $\text{O}_2^{2-}$ )と酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )の間のレドックス反応を利用したリチウム過酸化物電池を考案・報告した<sup>[4]</sup>。リチウム過酸化物電池は  $2570 \text{ Wh kg}^{-1}$  と大きな理論エネルギー密度を有する。初めの発表ではコバルトをドーブした酸化リチウムが、投入したコバルトの 1 電子レドックス容量を超える  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  の充放電が可能であることを報告したが、この値は理論容量の  $897 \text{ mAh g}^{-1}$  と比較するとかなり小さく、性能的には更なる向上が必要であった。また、充放電への酸素種の寄与も明確になっておらず、充放電反応の解明も急務であった。

本研究では、リチウム過酸化物電池の性能向上及び充放電反応メカニズムの解明を行った。本章では、まず蓄電技術の重要性、今後求められる性能について俯瞰的に述べた後、現行の蓄電デバイスとして広く用いられるリチウムイオン電池の特性、及び近年注目されているアニオンレドックスを利用した電池の研究動向についてまとめ、その中でリチウム過酸化物電池の電池研究分野全体に対する位置付けを明確化する。また、リチウム過酸化物電池について本研究以前に明らかになっていた事項をまとめ、リチウム過酸化物電池の研究の中での本研究の位置付けを明確にする。

## 1.2. エネルギー貯蔵技術の必要性・要求性能

世界全体のエネルギー消費量は図 1.1 に示すように年々増大しており、今後も増加の一途をたどることが見込まれる<sup>[5]</sup>。特に化石燃料の消費量が増加しており、排出される二酸化炭素などの温室効果ガスの増加や、PM2.5(微小粒子状物質)の増加による大気汚染などの環境問題が深刻化している。これら環境問題を解決すべく、省エネルギー化やエネルギー源を化石燃料から太陽光、風力、地熱などを始めとする再生可能エネルギーへ転換するといった低炭素化社会を目指した取り組みが実施されている<sup>[6]</sup>。すでに一般家庭(住宅)への太陽光パネルの導入は広まりつつあるが、再生可能エネルギーは供給が不安定という欠点があり、負荷平準化用の電力貯蔵システムが必須となる。また、現代社会における電力供給形態は大規模集中型であり、大規模発電所から使用者への送電は現在のエネルギー需要を満たす高効率な手法である一方で、送電線の断線、発電所の停止などの災害時に大規模な停電が発生するなどのリスクがある。特に 2011 年の東日本大震災以降、非常時の電力供給が重要視されており、家庭で定置用電源を設置する分散型電力供給形態が注目されている<sup>[1]</sup>。他にも、スマートフォンやノートパソコンを始めとする携帯型電子機器は現代社会に必要不可欠であり、また電気自動車の開発・普及に対する関心も高まっている。このようにエネルギー貯蔵技術は現代社会において必要不可欠である。

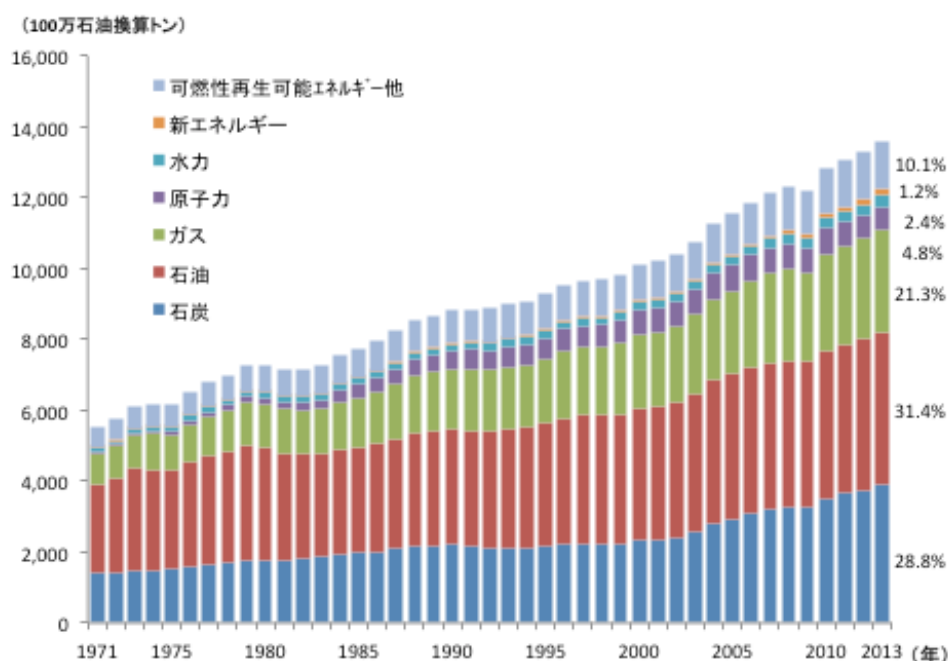


図 1.1. 世界のエネルギー消費量の推移<sup>[5]</sup>。

図 1.2 に一般的なエネルギー貯蔵技術のエネルギー密度、出力密度を示す<sup>[7]</sup>。各貯蔵技術は用途によって使い分けられるが、その中でもリチウムイオン電池は高エネルギー密度と高出力密度を兼ね備えており、優れたエネルギー貯蔵技術と言える。実際に、リチウムイオン電池は携帯型電子機器や、電気自動車の電源に利用されており、現代社会に欠かせないものとなっている。

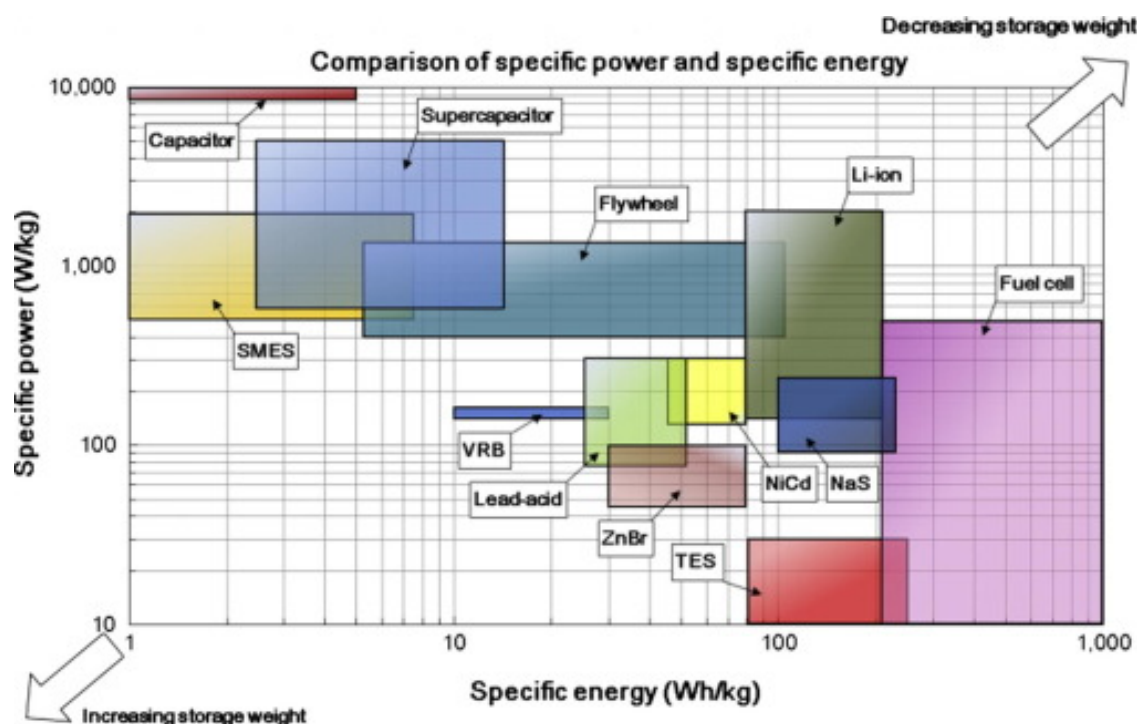


図 1.2. 貯蔵システムのエネルギー密度及び出力密度の比較<sup>[7]</sup>. VRB: バナジウムレドックスフロー電池, SMES: 超伝導電力貯蔵, TES: 熱エネルギー貯蔵.

一方で、エネルギー貯蔵技術に求められる性能はエネルギー密度を始め増大の一途をたどる。リチウムイオン電池を含む二次電池に関し、要求される諸特性について下にまとめた<sup>[8]</sup>。用途に応じた性能向上とともに究極的にはこれら全ての要求性能に応えるエネルギー貯蔵技術の開発が望まれる。

## エネルギー密度

評価基準として重量または体積あたりのエネルギー密度( $\text{Wh kg}^{-1}$ , または  $\text{Wh L}^{-1}$ )が指標とされる。携帯型電子機器には重量あたりのエネルギー密度が重要となるが、電気自動車や定置用電源の場合には体積あたりのエネルギー密度が重要となる場合が多い。重量や体積にはセル全体を用いる場合と反応に関与する電極活物質を用いる場合とがあり、実用段階ではセル全体で評価する必要がある。一方研究段階では活物質性能の本質を見失わないために電極活物質あたりの重量あるいは体積基準で表記することが多い。本論文では特に断りのない限り、電極活物質重量あたりの値で表す。エネルギーは電圧と電気量の積で表され、電圧(V)は正極反応と負極反応の電極電位の差によって定まる。また、重量または体積あたりの電気量( $\text{mAh g}^{-1}$ , または  $\text{mAh cm}^{-3}$ )は電極活物質の物質質量、密度と物質質量あたりの移動電子数によって定まる。現行のリチウムイオン電池ではセル全体の重量あたり  $120\text{--}200 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$  のエネルギー密度を有するが、電気自動車の広範な普及にはセル全体の重量あたり  $700 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$  が必要とされる。

## 高速充放電性能

パワー密度や出力密度とも呼ばれ、大きな短時間で大きなエネルギーを取り出す能力を意味する。二次電池の場合には充電速度も考慮する必要がある、短時間で充電できることが望ましい。大電流を流すと電池内部の抵抗が大きくなり、取り出せるエネルギー量が小さくなる。正極、負極材料の観点では、電気化学反応の速度が重要となる。

## サイクル性能

充放電時に不可逆な副反応が僅かでも進行する場合、繰り返し充放電によってその不可逆な部分は蓄積され、電池の容量を低下させる。容量の低下は電池の寿命を決定するため高いサイクル性は重要な要素である。現行のリチウムイオン電池では原理的にはリチウムイオンの層間移動といった構造変化の少ないトポケミカルな反応のみであり、500 回の充放電サイクル後でも 80%以上の高い容量維持率を示す<sup>[9]</sup>。

## 安全性・信頼性

缶電池はエネルギーの缶詰である。ラミネートタイプなどに形状は変わっても本質は同様であり、過充電、過放電、短絡などによって異常発熱し発火、あるいはガス発生によって内圧が上昇し破裂に至る恐れがある。実際に、リチウムイオン電池が普及してから電池の発火事故・破裂事故は絶えず発生しており、今後の電池の高エネルギー密度化とともに安全性・信頼性の重要度は増す。市販されているリチウムイオン電池には過充電、過放電、過電流を抑制するための保護回路の設置が義務付けられている。

## コスト

大容量化、大量生産の際にコストは重要な要素である。リチウムイオン電池の構成部材の中で正極は最も原材料のコストが高く、全体の 50%以上を占める<sup>[6]</sup>。これは、正極にコバルトをはじめとする大量のレアメタル<sup>[10]</sup>を用いているためである。

## 1.3. リチウムイオン電池

電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスである。二酸化マンガンなど電子受容性の高い酸化剤を正極、金属リチウムなど電子供与性の高い還元剤を負極として組み合わせ、電極間をイオン導電相で接続しイオンが組み合わせ、電極に、電子を外部回路に流すことにより電気エネルギーとして取り出す。電池の中でも外部からの電気エネルギーを注入することで再度化学エネルギーとして蓄えることが可能なものを二次電池と呼ぶ。

リチウムイオン電池が広く普及したのは  $\text{LiCoO}_2$ 、グラファイトから成る電池が市販された以降である。これに先駆けて、正極に硫化チタンまた負極に金属リチウムを用いた電池

が 1976 年に Whittingham によって報告され<sup>[11]</sup>, 既存の鉛蓄電池やニッケル水素電池のエネルギー密度を超える性能を持っており, 以降金属硫化物を正極とした電池の研究が広く行われた. 正極に  $\text{MoS}_2$ , 負極に金属リチウムを用いた電池が開発, 商品化されたが, サイクルを繰り返すと, 充電時に生じるリチウム金属上のデンドライト (針状結晶) が正極と短絡してしまい, 金属リチウムの高い反応性や有機電解質の引火性とあいまって高い発火リスクが避けられないことが明らかとなった. 負極材料としてはリチウム以外にも 1974 年に報告されたグラファイトへの Li 脱挿入反応の利用が提案されており<sup>[12]</sup>, Goodenough らは 1980 年に  $\text{LiCoO}_2$  のリチウムイオン電池正極への利用を提案した<sup>[13]</sup>. これを受け, 正極に  $\text{LiCoO}_2$ , 負極にグラファイトを用いたリチウムイオン電池がソニーによって商品化された<sup>[14]</sup>. 図 1.3 に示すようにリチウムイオン電池は商品化後すぐに既存の二次電池の生産額を大きく上回り, 現在まで最も生産額の大きなシェアを占めている. リチウムイオン電池に用いられる材料として, 最近の後述の通り新しい正極材料が使われるようになってきたが, 基本反応は同様であるので, ここでは説明のため正極に  $\text{LiCoO}_2$  を, 負極にグラファイトを用いた電池を例にとってリチウムイオン電池の反応について説明する. 充放電反応は式(1-1, 1-2, 1-3)の通りで, 4 V 程度の高い起電力を持ち,  $\text{LiCoO}_2$  重量あたりの容量密度は  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ , エネルギー密度は  $560 \text{ Wh kg}^{-1}$  である. 現行の通常のリチウムイオン電池では正極の占める重量割合は 2-4 割程度であり, 電池あたりのエネルギー密度は  $120\text{--}200 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$  である<sup>[6]</sup>.

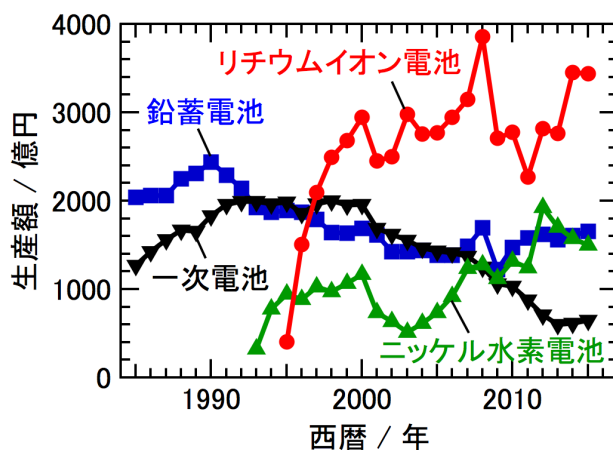
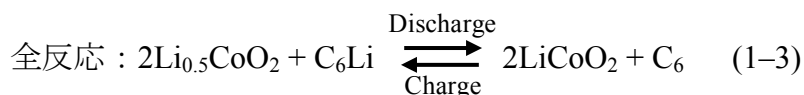
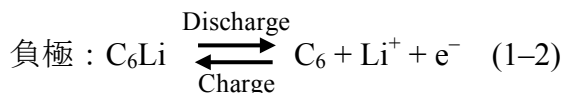
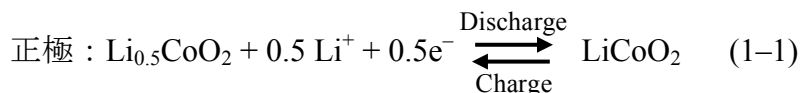


図 1.3. 国内電池生産額の推移(経済産業省生産動態統計<sup>[15]</sup>より作成).

リチウムイオン電池の正極として実用化されている主な材料に関して、電池性能の観点から言及する。

### LiCoO<sub>2</sub>

リチウムイオン電池の正極に用いられる材料は層状岩塩型構造をとるものが多く LiCoO<sub>2</sub> が典型である。LiCoO<sub>2</sub> は CoO<sub>6</sub> 八面体からなる層とリチウムイオン層が交互に積層した構造(空間群  $R\bar{3}m$  , 図 1.4)であり、リチウムイオンは層内を移動することによって脱挿入され、その際 CoO<sub>6</sub> 八面体層の骨格は維持される。そのため充放電の可逆性に優れ、高いサイクル性を示す。また、リチウム脱挿入反応の電位は 4.2 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) と高い。LiCoO<sub>2</sub> から全てのリチウムを脱離する場合の理論容量は 274 mAh g<sup>-1</sup> であるが、実際の容量はその半分に制限される。これは、リチウムの脱離によってリチウム層に空孔が増大し、リチウムが当初の半分脱離した段階で空孔がオーダリングすることで六方晶から単射晶へと構造相転移が起こり、可逆性が失われるためである。現行の電池では、サイクル性・安全性の観点から 140 mAh g<sup>-1</sup> 程度に容量を制限して用いられる。可逆容量を向上させる試みとして、Co の一部を Al, Mg など で置換し構造を安定化させる方法<sup>[16]</sup>, LiCoO<sub>2</sub> の表面を ZrO<sub>2</sub> や MgO などの酸化物で覆う方法<sup>[17,18]</sup>が報告されている。

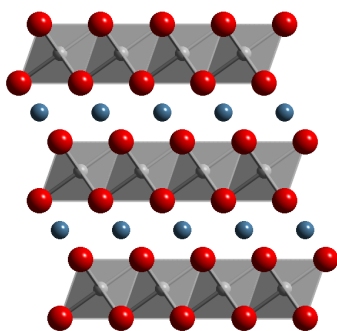


図 1.4. LiCoO<sub>2</sub> の結晶構造。

### LiNiO<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>

LiCoO<sub>2</sub> と同様に層状岩塩構造をとる LiNiO<sub>2</sub> は、可逆な Li 脱挿入量が LiCoO<sub>2</sub> の場合よりも多いため代替材料として注目されていたが、合成時に不定比組成の Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> が生成しやすく、また充放電を繰り返すとリチウムイオンサイトにニッケルイオンが入るカチオンミキシングが起こりやすくリチウムイオンの拡散性が落ちる点や熱安定性が LiCoO<sub>2</sub> と比べて低いといった問題があった<sup>[19]</sup>。これら問題点は Ni の一部を Co, Mn, Al などでの置換によって構造が安定化することで克服され、高いサイクル性を維持したまま 180 mAh g<sup>-1</sup> を超える充放電が可能となった。

LiNiO<sub>2</sub> の金属サイトの半数を Mn で置換した Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub>, また Ni, Mn および Co で 3 分の 1 ずつ占める Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> では、Ni, Mn の形式酸化数はそれぞれ 2 価, 4 価であり、充放電時に Mn の価数変化は見られず、Ni<sup>2+/4+</sup>(後者では Co<sup>3+/4+</sup> も)のレドックス反



応が進行する<sup>[20,21]</sup>。Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> ではカチオンミキシングが見られるのに対しLi(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> ではリチウムイオンとのカチオンミキシングはほとんど見られないことから、現行の電池にはLi(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> が用いられる。

### LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はスピネル型構造(空間群  $Fd\bar{3}m$ , 図 1.5)をとり、三次元的なリチウムイオン拡散経路を持つ。充放電は 4 V 領域と 3 V 領域に分けられ、4 V 領域では Li<sub>0.3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> までリチウムの脱離反応が進行する。一方、3 V 領域では Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> までリチウムの挿入反応が進行する。この二つの領域を両方使う場合 250 mAh g<sup>-1</sup> の大きな容量を取り出すことができるが、3 V 領域では立方晶から正方晶の変化や大きな体積膨張が起こるため、サイクル性に乏しい<sup>[22]</sup>。そのため、実際の容量としては 4 V 領域の 120 mAh g<sup>-1</sup> 程度に制限される。

また、マンガンの一部ニッケルなどで置換することで 5 V に近い動作電圧を示すことが報告されている<sup>[23,24]</sup>。高電圧動作に耐えられる電解液の探索とともに研究が進められている。

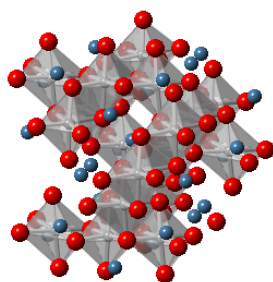


図 1.5. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造.

### LiFePO<sub>4</sub>

オリビン型酸化物の LiFePO<sub>4</sub>(空間群  $Pnma$ , 図 1.6)は安価な鉄を主成分とし、多面体の間隙にリチウムが一次元方向に並んだ構造を持つ。充放電反応は LiFePO<sub>4</sub> と FePO<sub>4</sub> との間の二相共存反応であり、平均電圧も 3.5 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)と高く、新たなリチウムイオン電池の活物質として広く研究されている。一方で、鉄と酸素間の結合がイオン結合的であるために遷移金属の価電子が局在化しやすく、その結果電子伝導性が低いために高速充放電特性(出力密度)が低い。近年 LiFePO<sub>4</sub> 粒子表面を炭素系の電子伝導帯でコーティングすることにより高レート特性が得られることが実証されており、実用化もされている<sup>[25]</sup>。

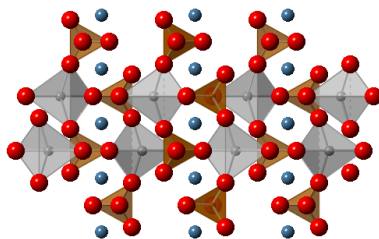


図 1.6. LiFePO<sub>4</sub> の結晶構造.



現行の正極材料の特性を表 1.1 にまとめた．現在実用化されているリチウムイオン電池正極材料には  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  など後周期遷移金属を含む複酸化物が使用されている．後周期遷移金属を利用する利点として，原子番号の増大に伴い有効核電荷が増加し， $d$  軌道のエネルギー準位が低下することで高い電圧作動が可能となるためである．実際には酸素との反結合性軌道エネルギーと  $\text{Li } 2s$  軌道エネルギーの差で電圧が決まる．ここで，レドックスに関与するこの反結合性軌道に着目する． $d$  軌道のエネルギー準位が低下すると酸素の  $\text{O } 2p$  軌道とのエネルギー準位と近くなるため，反結合性軌道への酸素の  $2p$  軌道の寄与が増大する． $\text{LiCoO}_2$  を電気化学酸化した際の X 線吸収分光において， $\text{Co } K\text{-edge}$  の変化と同時に  $\text{O } K\text{-edge}$  の変化も観察されており，酸素もレドックスに寄与していると考えられている<sup>[26,27]</sup>．

表 1.1. 実用化されているリチウムイオン電池正極の特性<sup>[28]</sup>．

正極	平均放電電圧	容量密度	エネルギー密度
	V	$\text{mAh g}^{-1}$	$\text{Wh kg}^{-1}$
$\text{LiCoO}_2$	3.9	140	560
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	3.8	180–200	680–760
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	3.8	160–170	610–650
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	4.1	100–120	410–492
$\text{LiFePO}_4$	3.45	150–170	518–587

## 1.4. ポストリチウムイオン電池

リチウムイオン電池二次電池の理論上得られるエネルギー密度は正極あたり  $700 \text{ Wh kg}^{-1}$  程度である．この値はセルあたりに換算すると  $300 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$  程であり，電気自動車の普及に必要とされるエネルギー密度  $700 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$  に到達しない．これは，原子量の大きな遷移金属の 1 電子レドックス反応のみを利用する以上到達不可能である．

高エネルギー密度を達成する手法として，近年多価カチオンをキャリアとした電池や遷移金属より軽い酸素や硫黄のレドックスを利用した電池が広く研究されている．

### 1.4.1. 多価カチオンをキャリアとした電池<sup>[29]</sup>

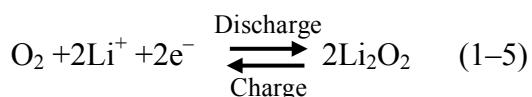
マグネシウム金属やアルミニウム金属はリチウム金属と比べ反応性が低く，負極として用いた場合の安全性が高い．また，表 1.2 に示すように体積あたりのエネルギー密度がリチウムと比べて大きい．しかし適切な電解液の探索，充放電負荷特性など課題点が多く現状では研究段階にとどまっている．

表 1.2. 金属の電位及び容量密度<sup>[29]</sup>.

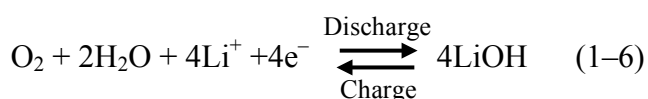
負極	標準電極電位	重量容量密度	体積容量密度
	V vs SHE	mAh g <sup>-1</sup>	mAh cm <sup>-3</sup>
Li	3.04	3861	2062
Mg	2.36	2205	3833
Al	1.68	2980	8046

### 1.4.2. リチウム空気電池

負極に金属リチウム、正極に多孔質カーボンと触媒からなるリチウム空気電池は電解液によって非水系、水系に分類されるが、いずれの系においてもリチウムと空気中の酸素との反応を用いている<sup>[2,30]</sup>. 非水系リチウム空気電池は 1996 年に Abraham らによって初めて報告された<sup>[31]</sup>. 正極反応は式(1-5)で表され、放電時に過酸化リチウムが生成する. 理論エネルギー密度は 3505 Wh kg<sup>-1</sup> と非常に大きい, 空気中の CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O の混入による副反応, 過酸化リチウムの析出による酸素拡散経路の遮断, 過酸化リチウムの低い導電性による大きな分極圧など克服すべき点が多い. これらの解決手段として, 酸素選択的透過性のセパレーターを用いる<sup>[32]</sup>, 電解液にイオン液体<sup>[33,34]</sup>や固体電解質<sup>[35,36]</sup>を用いる, 正極に  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> とカーボンの複合材料を用いる<sup>[37]</sup>などの研究が報告されているが, 実用化に向けた解決には至っていない.



水系リチウム空気電池は 2004 年に Visco らによって初めて報告された<sup>[38]</sup>. 正極反応は式(1-6)で表され, 放電時に水酸化リチウムが生成する. 低コストかつ不燃性の水系電解液の使用によって電解液への水の混入を懸念する必要がなくなったが, 負極と電解液の反応を防ぐために負極表面を固体電解質で保護する必要がある. 水系の場合も 3582 Wh kg<sup>-1</sup> の大きな理論エネルギー密度を持つが, 負極と電解質との反応を防ぐ必要があることから, 負極表面の固体電解質による保護が行われており, そのための抵抗増大が新たな課題となっている.



### 1.4.3. リチウム硫黄電池

金属リチウムを負極、硫黄を正極としたリチウム硫黄電池は理論容量が  $1166 \text{ mAh g}^{-1}$ 、理論エネルギー密度は  $2567 \text{ Wh kg}^{-1}$  と大きく、リチウム空気電池と同様に研究が盛んに行われている<sup>[2,39]</sup>。しかし (i)正極に用いる硫黄の導電性が低い ( $5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[40]</sup>、(ii)充放電過程で生成する多硫化物イオン( $\text{S}_n^{2-}$  ( $3 \leq n \leq 6$ ))<sup>[2]</sup>の電解液への溶出が問題となる。(i)についての対応のためには正極に多量の導電助剤を用いる必要があり、大きなエネルギー密度という利点を十分に活かすことができない、また(ii)では正極の活性部の重量が徐々に減少するため容量維持率が低くなるだけでなく、溶出した多硫化物イオンによるシャトル効果<sup>1</sup>のためにエネルギー効率を低下させる。これらの解決手法として正極に炭素と硫黄の複合化方法の検討<sup>[40]</sup>や、シャトル効果抑制を狙った固体電解質<sup>[41]</sup>及び多硫化物イオンを通さないセパレーター<sup>[42]</sup>に関する研究が報告されているが、実用化に向けた解決には至っていない。

### 1.4.4. リチウム過剰系酸化物を正極に用いたリチウムイオン電池

$\text{LiCoO}_2$  などの現行のリチウムイオン電池正極の容量を大きく超える材料として、近年  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$  固溶体( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$  など)が注目されている。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結晶構造を図 1.7 に示すが、 $\text{LiCoO}_2$  (図 1.4)と同様に層状岩塩型構造であり、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$  と考えることができる。この構造はマンガンと酸素からなる  $\text{MnO}_6$  層にもリチウムを含むため、リチウム過剰系酸化物と呼ばれる。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$  固溶体は Thackeray ら<sup>[43]</sup>によって  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える充放電容量が報告されて以降、容量向上・反応メカニズム解明の両方の観点から盛んに研究が行われており、近年  $55^\circ\text{C}$  で  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える大きな容量での充放電が報告されている<sup>[44-46]</sup>。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$  固溶体を示す充放電容量は遷移金属の 1 電子レドックス容量では説明できず、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  中の酸素種が充放電に寄与することが指摘されていたが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は合成条件によって電気化学特性が著しく変化することが知られており、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  自身の充放電反応メカニズム解明は進んでいなかった。2009 年に Yu らは前駆体や焼成条件の検討の結果  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単独で  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える可逆容量を示し、初回充電時の酸素脱離を報告した<sup>[47]</sup>。また 2016 年に Oishi らは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の繰り返し充放電時に  $3.6 \text{ V}$  以上で超酸化物種や過酸化物種が生成することを軟 X 線吸収分光によって明らかにし、酸素種のレドックスが充放電容量に寄与することを明らかにした<sup>[48]</sup>。

<sup>1</sup> 溶出した  $\text{S}_n^{2-}$  が負極で  $\text{S}_{n-x}$  に還元され、正極側に移動し正極で  $\text{S}_n^{2-}$  に再酸化される。このレドックスが繰り返し起こることで電子が消費され、エネルギー効率が低下する。

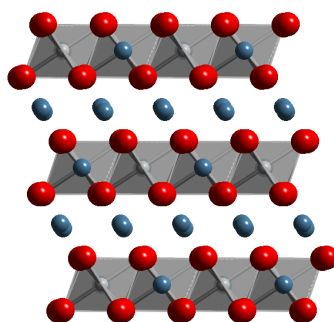


図 1.7.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結晶構造.

Li 過剰系酸化物の充放電メカニズム解明に関し, Seo, Ceder らは量子計算によって酸素種レドックスの発現機構を考察した<sup>[49]</sup>. 彼らは Li 過剰系酸化物中に存在する Li-O-Li 配置がエネルギーの高いバンドを形成することを示し(図 1.8 c,d), このバンドから電子が脱離挿入することで酸素レドックスが進むことを報告している. この軌道は遷移金属と結合していない非結合性 O  $2p$  軌道であり,  $\text{LiMO}_2$  などの層状遷移金属酸化物(図 1.8 a)には見られない.

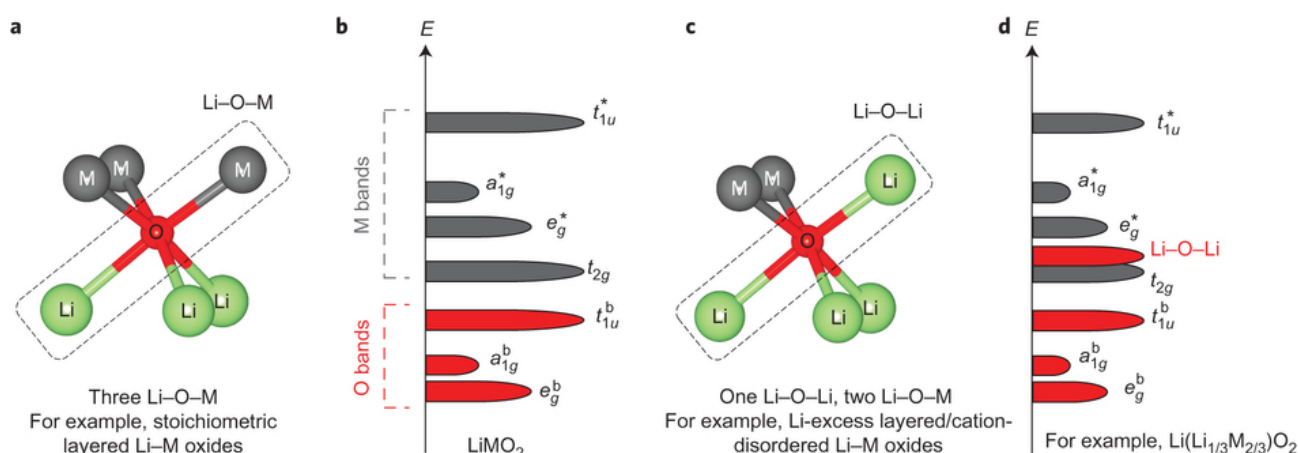


図 1.8. (a,b)  $\text{LiMO}_2$  などの Li 複酸化物中に存在する Li-O-M 配置及び電子状態, (c,d) Li 過剰系酸化物中に存在する Li-O-Li 配置及び電子状態<sup>[49]</sup>.

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の類似化合物においても酸素種レドックスが充放電容量に寄与することが Tarascon のグループから報告された<sup>[3, 50-59]</sup>. 彼らは  $\text{Li}_2\text{M}'_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_3$  ( $(\text{M}', \text{M}'') = (\text{Ru}, \text{Mn})$ <sup>[50]</sup>,  $(\text{Ru}, \text{Sn})$ <sup>[51,52]</sup>,  $(\text{Ir}, \text{Sn})$ <sup>[53,54]</sup>,  $(\text{Ni}, \text{Te})$ <sup>[55]</sup>,  $(\text{Fe}, \text{Te})$ <sup>[56]</sup>,  $(\text{Fe}, \text{Sb})$ <sup>[57]</sup>)について充電時の  $\text{O}_2^{n-}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ) の生成を X 線光電子分光(XPS), 電子スピン共鳴測定(EPR), 及び透過型電子顕微鏡(TEM)によって, また酸素脱離を電気化学質量分析法によって調べ, 得られた実験結果と量子計算とから酸素種がレドックス活性となるメカニズムを次のように考察している<sup>[3, 58, 59]</sup>.

(a) 遷移金属(M)と O の反結合性軌道( $\text{M-O}^*$ , M  $d$  バンド)が O の  $2p$  非結合性軌道(O  $2p$

バンド)と比べて高い準位にある場合、遷移金属イオンのレドックスのみが進行する。

(b)  $Md$  バンドと  $O\ 2p$  バンドとが混成する場合、 $Md$  バンドと  $O\ 2p$  バンド間で電子のやり取りが行われ、結果的に酸素のレドックスが進行する。

(c)  $Md$  バンドが  $O\ 2p$  バンドのかなり深い位置まで潜り込んでいる場合、酸化される酸素は不安定化し酸素脱離が進行する。

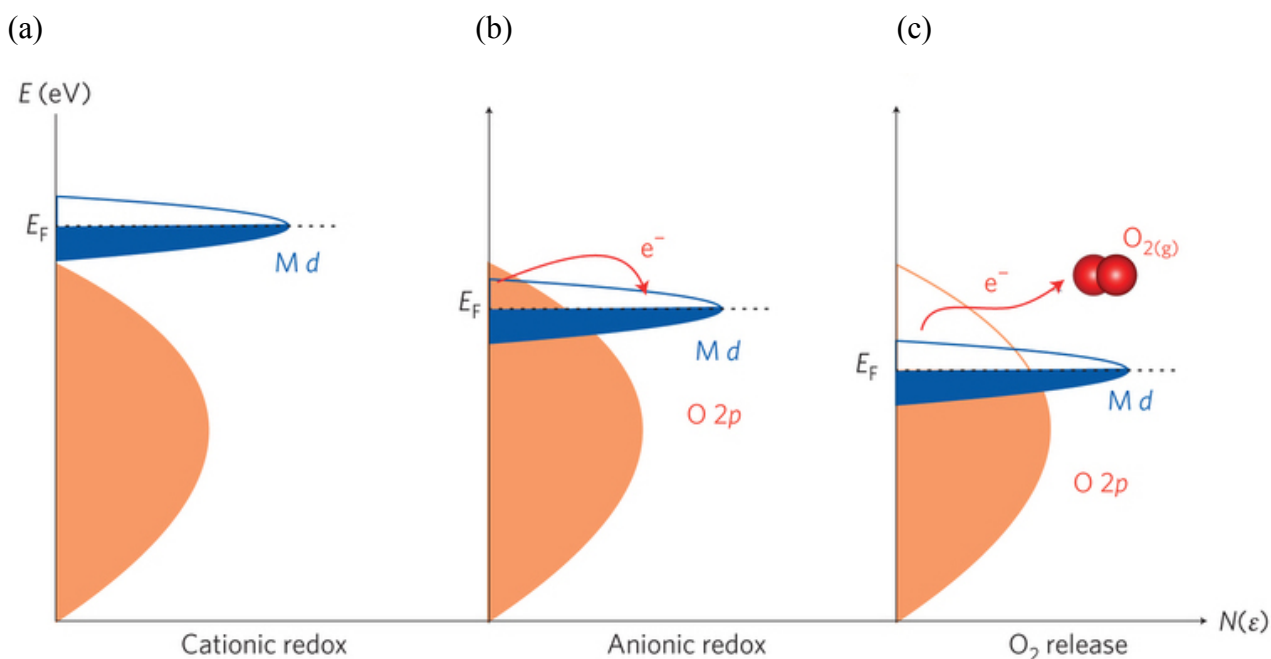


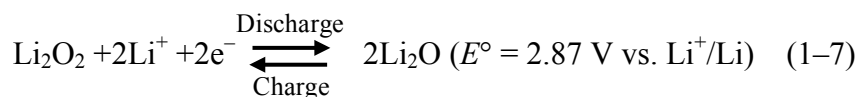
図 1.9. 遷移金属の  $d$  バンドと酸素の  $2p$  バンドのエネルギー準位の違いによるレドックス反応への酸素の寄与の変化<sup>[59]</sup>. (a)  $d$  バンドが  $2p$  バンドより高い場合、遷移金属のレドックスが進行する, (b)  $d$  バンドと  $2p$  バンドが混成する場合、酸素種のレドックス反応が進行する, (c)  $d$  バンドが  $2p$  バンドのかなり深い位置まで潜り込んでいる場合、酸素脱離が進行する.  $N(\epsilon)$ :状態密度,  $E_F$ :フェルミレベル.

酸素種のレドックスについての利用は  $Li_2MO_3$  系に限らない. Yabuuchi らは  $xLi_3NbO_4-(1-x)LiMO_2$  ( $M = Mn^{3+}, Fe^{3+}$ ) 固溶系や  $xLi_3NbO_4-(1-x)M'O$  ( $M' = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) 固溶系で  $250\ mAh\ g^{-1}$  を超える充放電容量を示すことを報告し,  $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$  ( $0.43Li_3NbO_4-0.57LiMnO_2$ ) での充放電に酸素種のレドックスが寄与することを X 線吸収分光によって明らかにした<sup>[60]</sup>. また, リチウム過剰系酸化物だけではなくナトリウム過剰系酸化物  $Na_2Ru_{1-x}Sn_xO_3, Na_2RuO_3$  における酸素レドックス反応も Rozier ら<sup>[61]</sup>, Boisse ら<sup>[62]</sup>によって報告されている。

リチウム過剰系酸化物は現行のリチウムイオン電池正極と比べ高いエネルギー密度を達成しており, また酸素の電荷補償機構を含む反応メカニズムについても徐々に明らかになってきた. 一方で, レート特性やサイクル特性に課題を抱えており<sup>[63,64]</sup>, すぐに実用化できる段階には至っていないが,  $LiCoO_2, Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O_2$  系に次ぐリチウムイオン電池正極材料として注目され, 盛んに研究されている。

#### 1.4.5. リチウム過酸化物電池

2014 年に奥岡, 水野ら(当研究室)は正極反応に過酸化物イオン( $\text{O}_2^{2-}$ )と酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )の間のレドックス反応を利用したリチウム電池システム(リチウム過酸化物電池)を考案し, 報告した<sup>[4]</sup>. 理想的な正極反応は以下の通りである.



負極に金属リチウムを用いた場合, 両電極重量あたりの理論容量は  $897 \text{ mAh g}^{-1}$ , 理論エネルギー密度は  $2570 \text{ Wh kg}^{-1}$  となり, リチウム硫黄電池に匹敵する高い理論エネルギー密度を有する. 反応には酸素種のレドックスを用いているが, 固相反応であり通常のリチウムイオン電池と同様に密閉系の電池構造で利用されるため, リチウム空気電池などの開放系電池で問題となる空気中の  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  との反応を防ぐことができる. しかし  $\text{Li}_2\text{O}$  はバンドギャップが  $7.99 \text{ eV}$ <sup>[65]</sup>(欠陥がある場合は  $4.5\text{--}5.5 \text{ eV}$ )の絶縁体であるため, 分極が大きすぎて電池活物質として用いた場合に反応(1-7)は進行しない. 上記論文ではコバルトをドーピングした酸化リチウムを用いることで, 反応(1-7)が可逆に進行することを実証し,  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  の充放電サイクルが可能であることが報告されている. 次節において先行研究で明らかになっている事項及び未解明の事項をまとめた.

### 1.4.5.1. コバルトドーパ酸化リチウムを用いた先行研究の内容 合成

$\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  とから遊星ボールミルによるメカノケミカル反応によってコバルトドーパ酸化リチウム(Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$ )が合成された。図 1.10a に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  とを  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Li} = 0.09$  で混合した試料の遊星ボールミル処理時間毎の XRD パターンを示す。原料の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のピークは処理時間の増加とともに減少し、106 h でほぼ消失した。147 h 以上処理した試料ではブロードな  $\text{Li}_2\text{O}$  のピークと岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  の弱いピークが確認された。図 1.10b に充放電挙動を示す。47 h 以上処理した試料で、2–3.5 V 領域で充放電容量が発現した。放電容量は処理時間とともに増大し、147 h 以上の処理でほぼ一定となった。充放電試験には 200 h 遊星ボールミル処理を行った試料を用いられた。

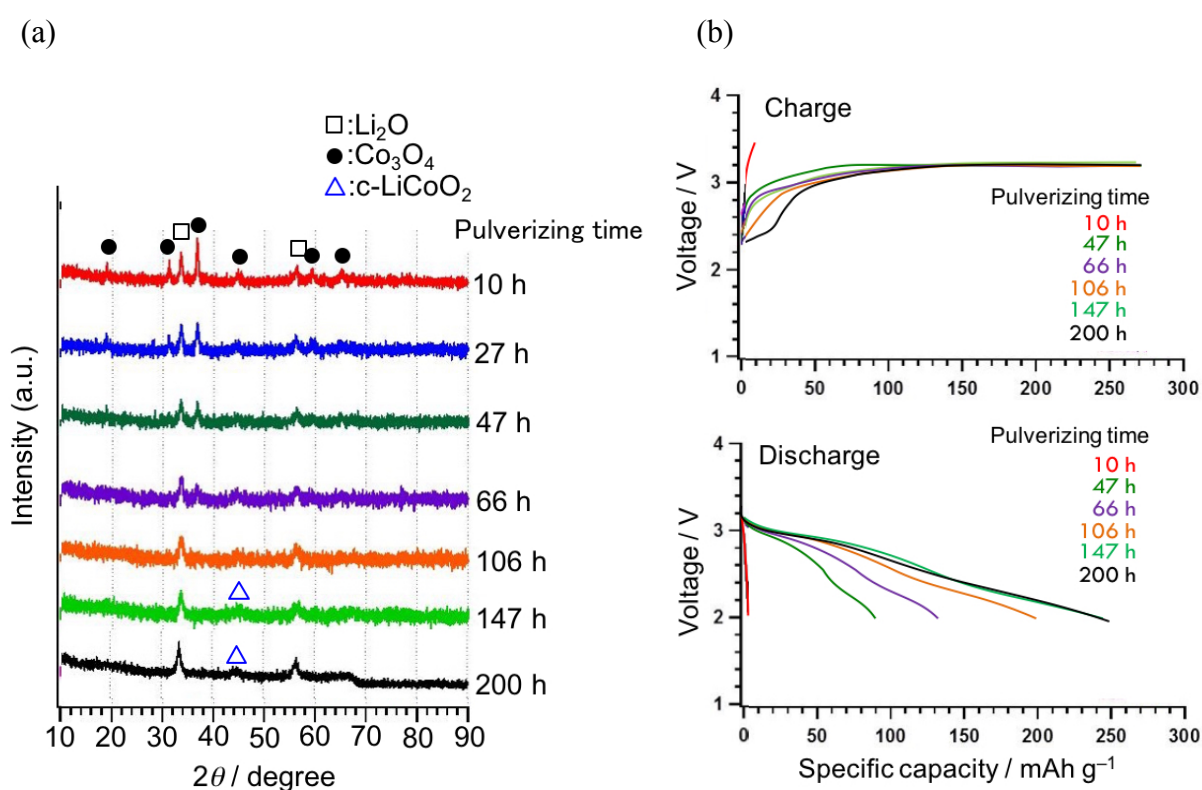


図 1.10. (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  (Co/Li = 0.1)の混合物の遊星ボールミル処理時間による XRD パターンの変化. (b) 充放電プロファイル. 電流密度:  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ . 充電後に放電を行った.

## 構造

図 1.11a に試料の Co *K*-edge XANES スペクトルを示す. 参照試料として, 四面体配位の  $\text{Co}^{2+}$  イオンを含む  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 四面体配位の  $\text{Co}^{2+}$  イオンと八面体配位の  $\text{Co}^{3+}$  イオンを 1:2 の比率で含む  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , また八面体配位の  $\text{Co}^{3+}$  イオンを含む  $\text{LiCoO}_2$  のスペクトルも示す. 試料の Co *K*-edge energy は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とよく一致したことから, 試料中の Co イオンの平均価数は 2.67 価であり, メカノケミカル処理によって価数が変化していない. Pre-edge 領域の拡大図を図 1.11b に示す. Pre-edge 領域のエネルギーは遷移金属の  $1s$  から  $3d$  軌道への遷移エネルギーに相当する.  $1s$  から  $3d$  軌道への双極子遷移は禁制であり, また四極子遷移は許容である(強度は双極子遷移の約 1/1000 である). ここで, Co イオンが四面体配位の場合は  $t_2$  軌道と  $p$  軌道が同じ対称性を持つため混成し, 結果  $1s$  から  $p-d$  混成軌道への遷移という形で双極子遷移が許容となる. すなわち, Co イオンが四面体配位の場合は双極子遷移によるピークが観察され, 八面体配位や平面四配位の場合は双極子遷移によるピークは現れず, 四極子遷移による弱い吸収がみられる<sup>[66]</sup>. 試料の Pre-edge ピークは原料の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  よりも強く,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  と同程度であったことから, 試料中の Co イオンは四面体配位であることが示された.

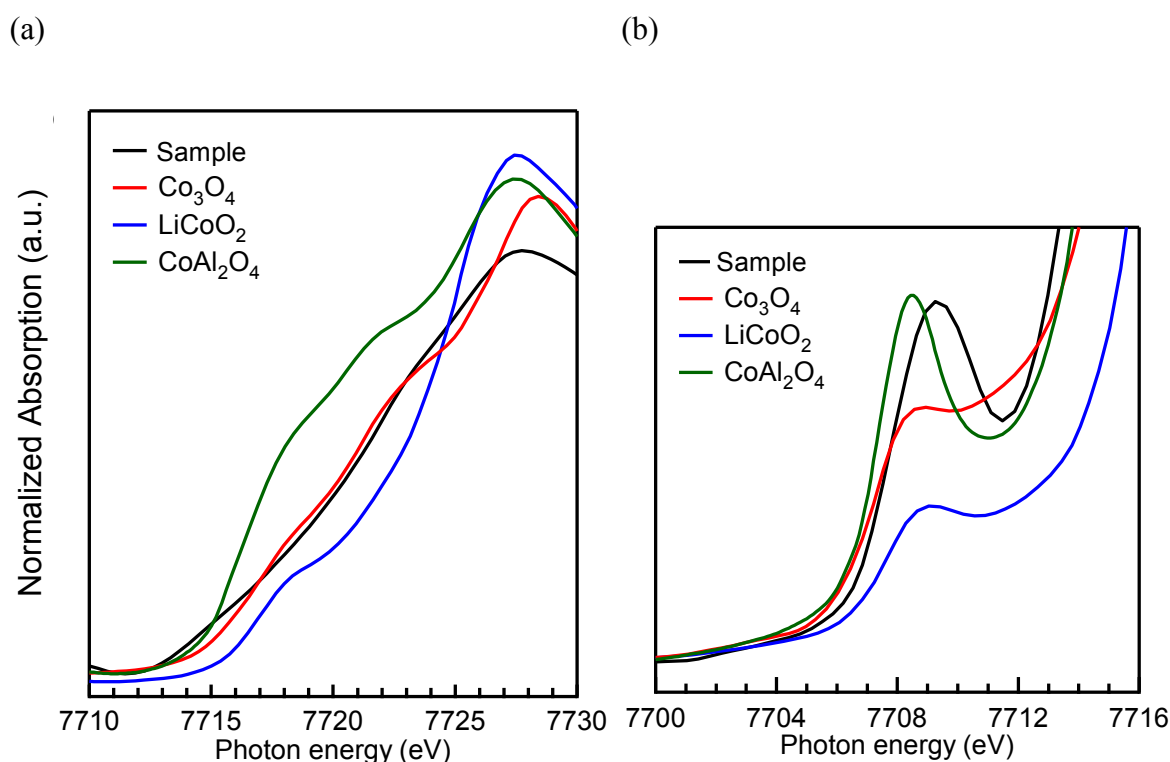


図 1.11. (a) 試料の Co *K*-edge XANES スペクトル. 参照試料として, 四面体配位の  $\text{Co}^{2+}$  イオンを含む  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 四面体配位の  $\text{Co}^{2+}$  イオンと八面体配位の  $\text{Co}^{3+}$  イオンを 1:2 の比率で含む  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , また八面体配位の  $\text{Co}^{3+}$  イオンを含む  $\text{LiCoO}_2$  のスペクトルも同時に示す. (b) Pre-edge 領域の拡大図<sup>[4]</sup>.



図 1.12 に試料の XRD パターンを示す. 原料の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のピークは消失し, ブロードな  $\text{Li}_2\text{O}$  のピークと岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  のピークが見られた.  $\text{Li}_2\text{O}$  の 200 ピーク ( $39^\circ$ 付近) は 111 ピーク ( $33.56^\circ$ ) に比べてかなり小さかった. これは図 1.13 に示すように  $\text{Li}^+$  イオンサイトの原子散乱因子が大きくなったためであり,  $\text{Li}$  イオンサイトに  $\text{Co}$  イオンが置換的にドーピングされたことが示唆された.  $\text{Co K-edge}$  XANES スペクトルのプレッジピークから四面体配位の  $\text{Co}$  イオンが存在することが示されており, XRD パターンで  $\text{Li}_2\text{O}$  の位置に見られたピークは  $\text{Co-doped Li}_2\text{O}$  によるピークと結論された.

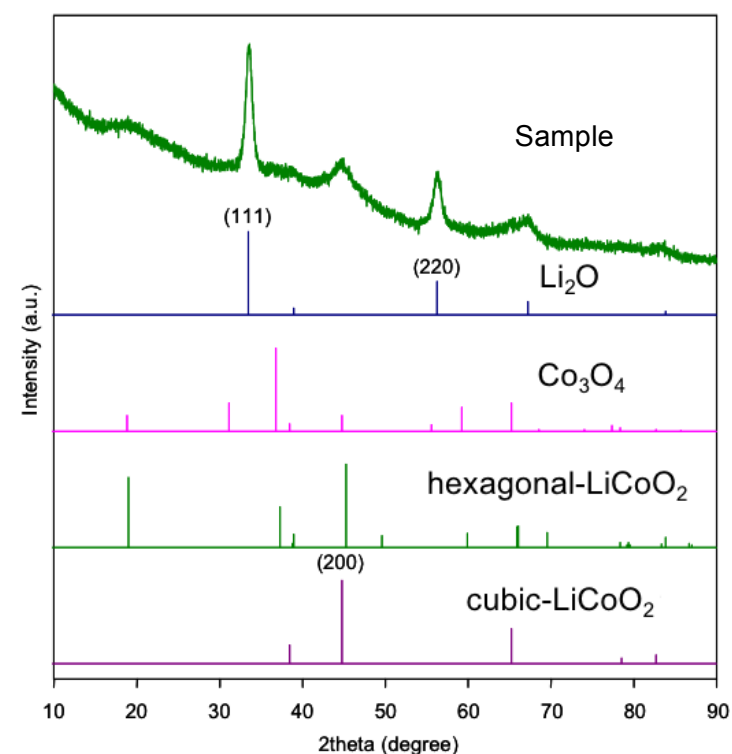


図 1.12. 試料の XRD パターン<sup>[4]</sup>. 参照試料として,  $\text{Li}_2\text{O}$  (PDF#00-12-0254),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF#00-42-1467), hexagonal- $\text{LiCoO}_2$  (PDF#00-44-0145), cubic- $\text{LiCoO}_2$  (PDF#01-078-2675) の XRD パターンを同時に示す.

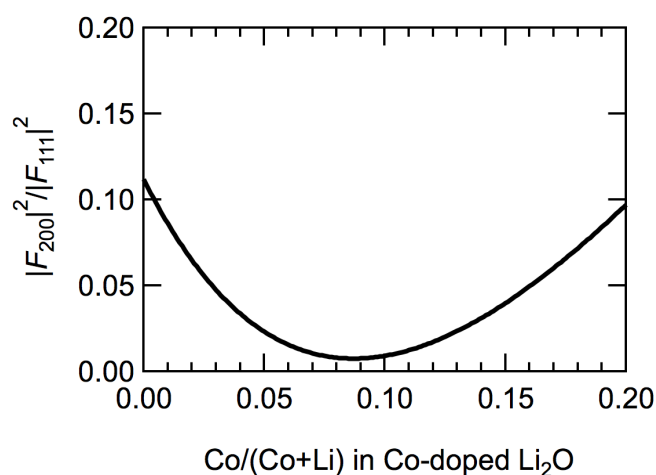


図 1.13.  $\text{Co-doped Li}_2\text{O}$  の 200 反射及び 111 反射の結晶構造因子 ( $F_{hkl}$ ) の絶対値の 2 乗の比と  $\text{Co-doped Li}_2\text{O}$  中の  $\text{Co}$  ドーピング量 ( $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Li})$ ) との関係.  $F_{200} = 4f_{\text{O}^{2-}} - 8f_{\text{M}^{+}}$ ,  $F_{111} = 4f_{\text{O}^{2-}}$ .

## 合成試料の組成

Co-doped Li<sub>2</sub>O の 111 ピーク (33.56°) と cubic-LiCoO<sub>2</sub> の 200 ピーク (44.80°) の強度の解析によって Co-doped Li<sub>2</sub>O と岩塩型 LiCoO<sub>2</sub> の体積比は 0.90:0.10 と見積もられた. 計算に用いた式<sup>[67]</sup>と各パラメータは以下の通りである.

$$\frac{I_{\text{obs},111,\text{Co-doped Li}_2\text{O}}}{I_{\text{obs},200,\text{c-LiCoO}_2}} = \frac{R_{111,\text{Co-doped Li}_2\text{O}} V_{\text{Co-doped Li}_2\text{O}}}{R_{200,\text{c-LiCoO}_2} V_{\text{c-LiCoO}_2}}, \quad (1-8)$$

$$V_{\text{Co-doped Li}_2\text{O}} + V_{\text{c-LiCoO}_2} = 1, \quad (1-9)$$

$$R_{\text{hkl},\alpha} = \frac{1}{v_{\text{cell}}} m |F_{\text{hkl}}|^2 Lp \quad (1-10)$$

表1.3. Co-doped Li<sub>2</sub>Oの111ピークと岩塩型LiCoO<sub>2</sub>の200ピークの各パラメータ<sup>[4]</sup>.

	$ F_{\text{hkl}} $	$m$	$2\theta_{\text{obs}} / \text{deg}$	$a / \text{\AA}$	$Lp$	$I_{\text{obs}} / \text{counts} \cdot \text{deg}$	$R_{\text{hkl},\alpha}$
111 of Co-doped Li <sub>2</sub> O	22.86	8	33.56	4.62	21.23	862	9.10
200 of cubic-LiCoO <sub>2</sub>	54.06	6	44.80	4.04	11.20	498	45.2

$I_{\text{obs,hkl},\alpha}$ :  $\alpha$ 相のhkl回折の積分強度,  $R_{\text{hkl},\alpha}$ :  $\alpha$ 相のhkl回折の定数項,  $F_{\text{hkl}}$ : hkl回折の構造因子,  $m$ :多重度因子,  $Lp$ :ローレンツ偏光因子,  $v_{\text{cell}}$ : 単位格子体積,  $a$ : 格子定数.

## 充放電反応解析

図 1.14 に定量分析から見積もった過酸化物量, Co *K*-edge XANES(図 1.15)からの Co *K* 吸収端エネルギー, またセル電圧を示す. 充電過程において 0–54 mAh g<sup>-1</sup> では Co の酸化反応, 54–270 mAh g<sup>-1</sup> では過酸化物の生成反応が進行する. 放電過程では 0–160 mAh g<sup>-1</sup> で過酸化物消失反応が進行し, それ以降では Co の還元反応が進行する. また, 充電時の電極からのガス発生を調べた結果を図 1.16 に示す. 250 mAh g<sup>-1</sup> 以降で酸素の発生が見られた. 一方で過酸化物の定量分析手法は電極を白金存在下で水と作用させ発生した酸素を定量し, すべて過酸化物種由来としている. 図 1.17 に示すように Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の存在は過充電時の電極の HR-TEM によって観察はされているが, 観察された Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が実際に充放電に関与しているかどうかは不明であり, 別の分光手法での観察が必要である.

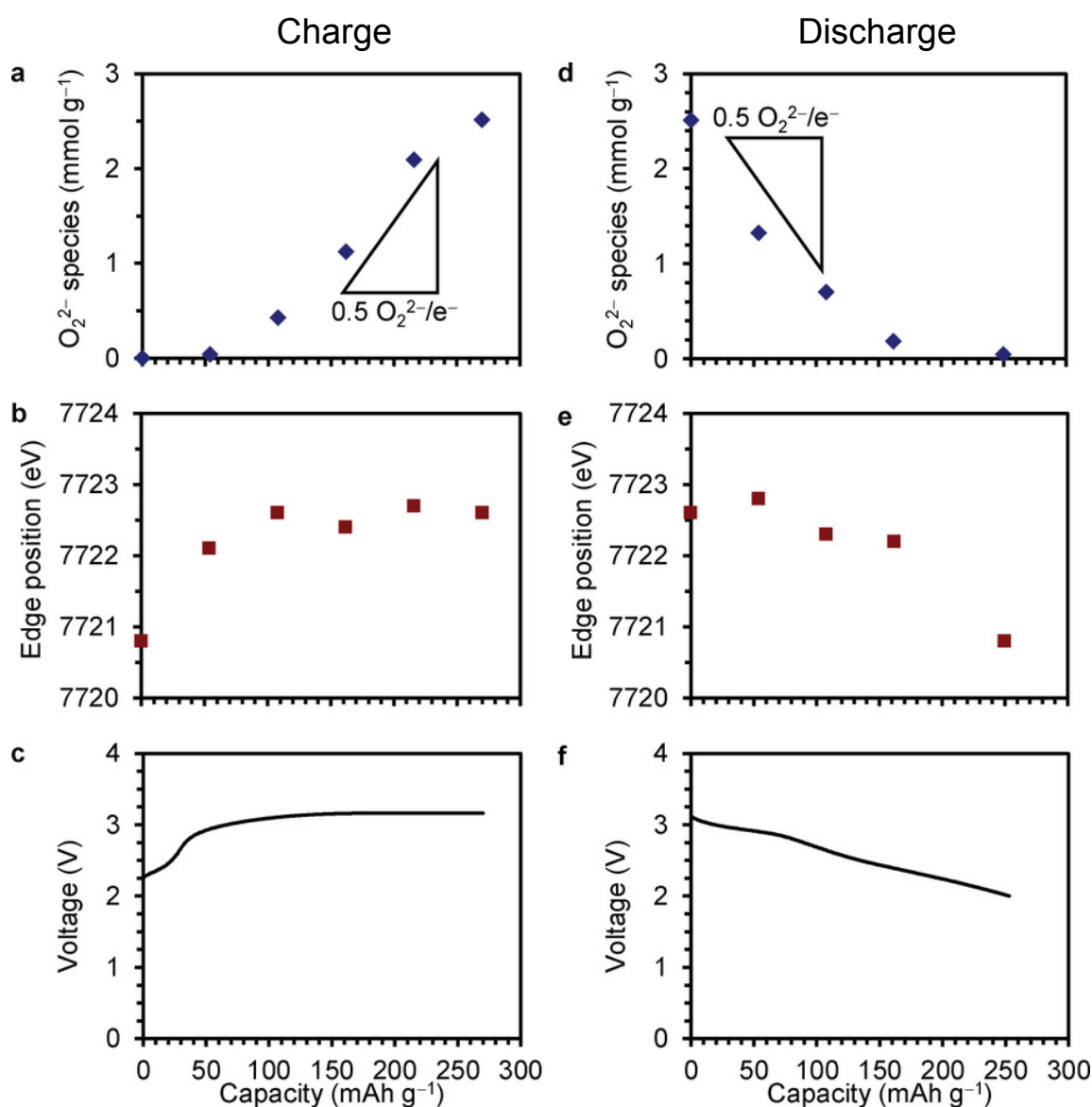


図 1.14. (a,d)定量分析から見積もった過酸化物量, (b,e) Co *K* 吸収端エネルギー(Normalized absorption が 0.7 の値をプロット), (c,f)充放電プロファイル<sup>[4]</sup>.

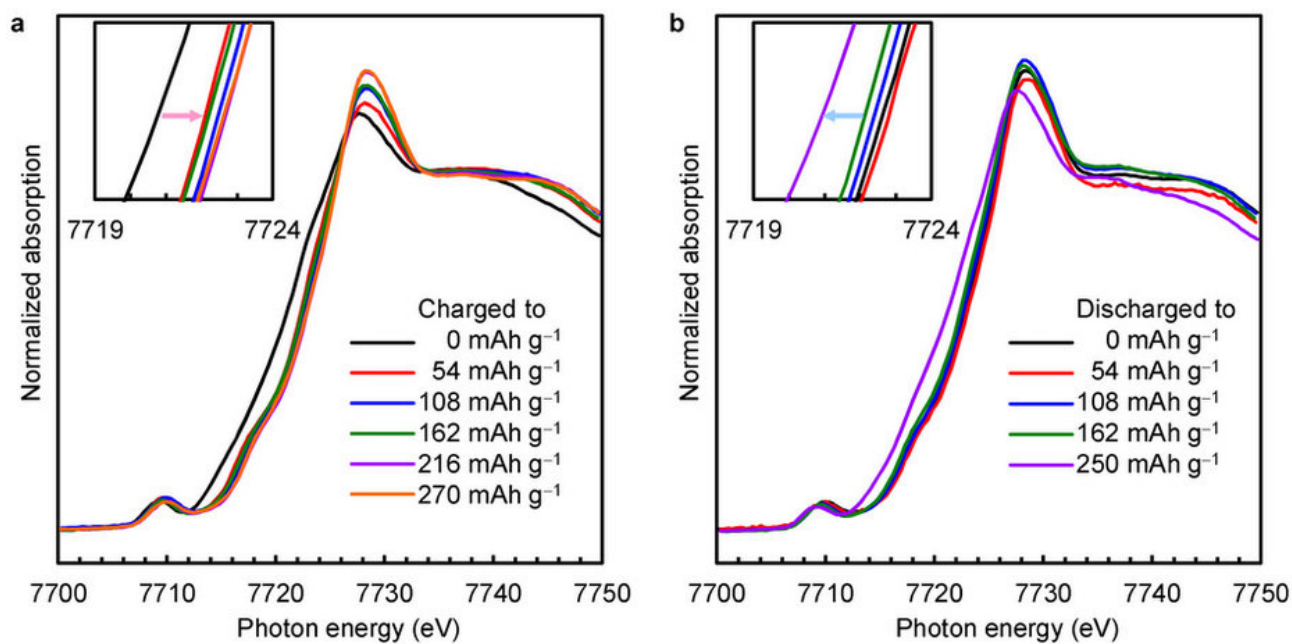


図 1.15. (a)充電時, (b)放電時の Co K-edge XANES スペクトル<sup>[4]</sup>. Normalized absorption が 0.7 付近の拡大図をインセットに示す.

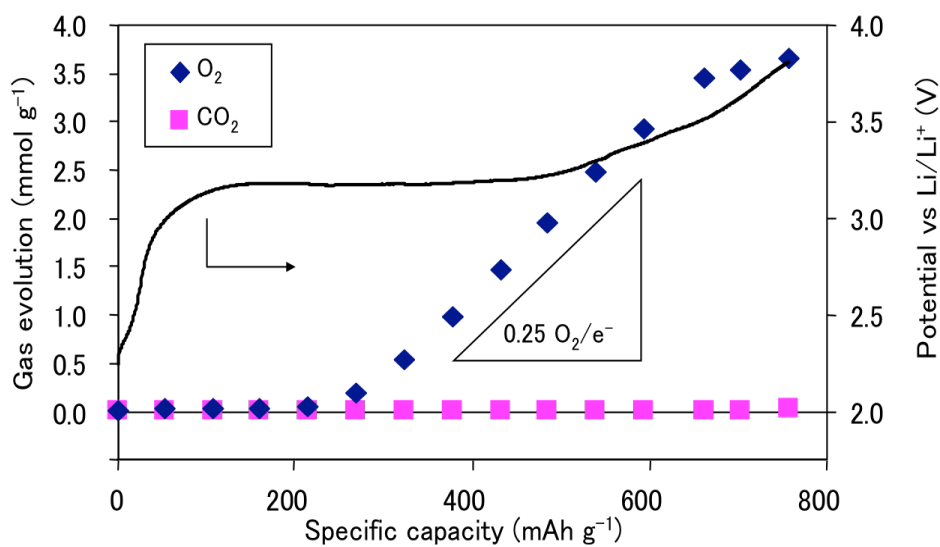


図 1.16. 充電時の電圧変化と発生ガス量<sup>[4]</sup>.

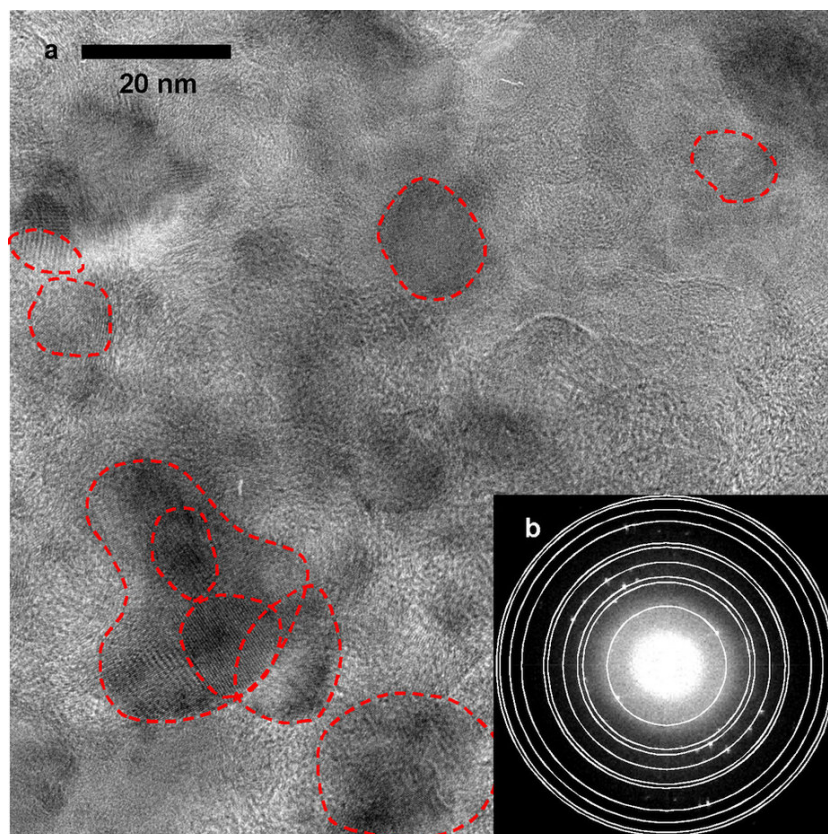


図 1.17. 充電後の電極の HRTEM 像<sup>[4]</sup>. 赤い丸で囲んだ部分が  $\text{Li}_2\text{O}_2$  に帰属された. (b)HRTEM 像の高速フーリエ変換の結果. 白い円は  $\text{Li}_2\text{O}_2$  を表す.

## 電池特性

図 1.18a に充電電気を  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  に制御し繰り返し充放電を行った際の電圧変化を示す。大きな電圧変化なしに 15 回の充放電が可能であることが確かめられているが、この容量は理論容量  $897 \text{ mAh g}^{-1}$  と比べてかなり小さい。そのため、酸素種のレドックスのあらわな利用には至っていない。図 1.18b にはレート特性試験の結果を示すが、 $1080 \text{ mA g}^{-1}$  でも  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電が進行し、高いレート特性を示している。この高いレート特性を示す起源についても明らかになっておらず、充放電メカニズムの解明が急務である。

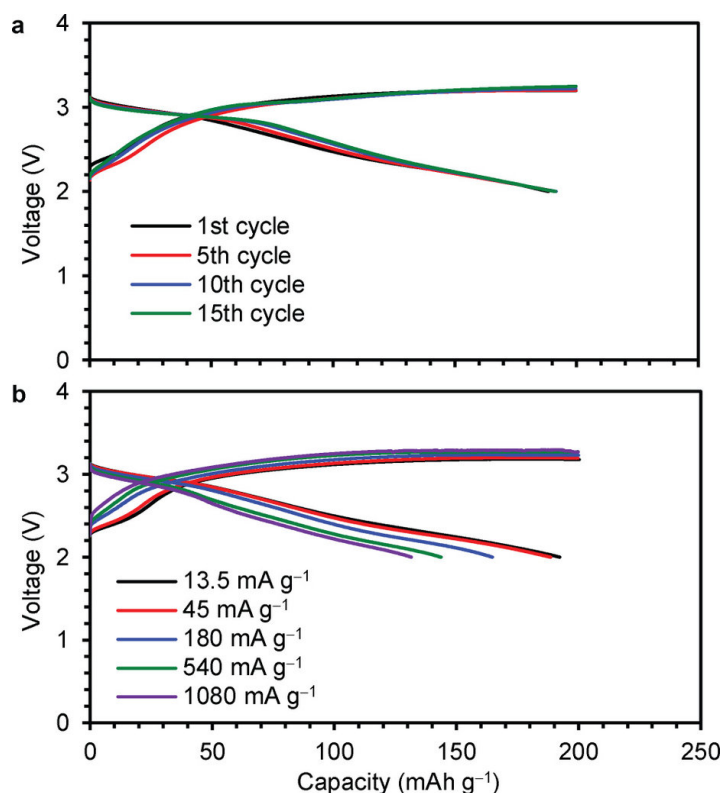


図 1.18. 充放電プロファイル<sup>[4]</sup>. (a) 電流密度:  $45 \text{ mA g}^{-1}$ .

#### 先行研究での課題点・未解明点まとめ

これまで述べてきた課題点・未解明点を以下にまとめた．リチウム過酸化物電池の性能向上にはこれら課題点の解決が急務である．

- ・ 充放電可逆容量が  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  と理論容量  $897 \text{ mAh g}^{-1}$  に対してかなり小さい．
- ・ 充放電時の過酸化物生成消失を分光学的に観測できていない．
- ・ すでに明らかにされた  $\text{Co}^{2+/3+}$  レドックス及び過酸化物生成消失反応では説明できない充放電領域が存在する．

#### 1.4.5.2. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$ ナノ複合体を正極に用いた報告例

2016 年に J. Li らは正極材量として  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ複合体を用いることで、酸化リチウムと過酸化リチウムさらに超酸化リチウムとのレドックス反応が進行することを報告した<sup>[53]</sup>．彼らの用いた正極は、酸素イオンのレドックス利用、Li と Co が金属種となっていることなど、奥岡らが 2014 年に報告した正極のコンセプト<sup>[4]</sup>，すなわち本博士論文で扱う電池のコンセプトと基本的に類似している．奥岡らが序論で述べているように当初の意図は  $\text{Li}_2\text{O}$  の電気化学酸化触媒としての  $\text{Co}_3\text{O}_4$  添加であった<sup>[4]</sup>が、遊星ボールミルでの処理によってメカノケミカル反応が進行し  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は  $\text{Li}_2\text{O}$  と反応して Co ドーパント源となった．一方、Li らの合成では  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と同時に  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成し、酸化コバルトが酸化リチウムの表面を覆った構造で充放電時には触媒として機能したと述べている<sup>[68]</sup>．したがって、奥岡らの当初のコンセプトの実現に成功したといえる．Li らの  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修飾  $\text{Li}_2\text{O}$  は酸化リチウム重量あたり  $600 \text{ mAh g}_{\text{lithia}}^{-1}$  (酸化コバルトを含んだ重量では  $400 \text{ mAh g}^{-1}$ ) の可逆な充放電が可能であり、特に超酸化物イオンの可逆生成の点で新規性があり興味深い．奥岡らが発端となり本博士研究で進めている過酸化物電池は考案・報告されたばかりでありまだ報告例は少ないが、Li らの報告は、固体中の酸素種レドックスを主な反応として利用した正極が電池研究分野に普及しつつあることを示唆している．Li らの報告内容に関し、本論文では第 4 章にて本論文での研究結果との性能の比較を行った．

## 1.5. 本研究の目的

リチウム過酸化物電池は理論エネルギー密度が大きく、高容量蓄電デバイスとして利用できる可能性がある。コバルトドーパ酸化リチウムを正極に用いた先行研究ではある程度充放電反応の解明は行われていたが、充放電反応全体の理解には至っていない。また、可逆容量も理論容量と比べてかなり小さく、さらなる材料探索が必要である。

本研究では、リチウム過酸化物電池の更なる性能向上及び動作原理の解明を目指し、正極材料探索、特性評価を行った。2章ではコバルトドーパ酸化リチウム合成に用いるコバルトドーパ源、コバルト添加量の最適化による充放電容量の向上と特性評価について述べ、3章ではコバルト以外の3d遷移金属をドーパした酸化リチウムの合成を試み、電気化学特性を調べ、その中で鉄、銅をドーパした酸化リチウムについて詳細な構造評価、電池特性評価を行った結果について述べる。さらに、遷移金属ドーパ酸化リチウム正極の充放電性能向上を目指し電解液への添加剤の検討を行ったところ、炭酸ビニレンを添加した場合にコバルトドーパ酸化リチウム正極のみに大きな充放電容量増大が見られた。そこで、炭酸ビニレンを添加した場合のコバルトドーパ酸化リチウム正極の充放電挙動について詳細に調べ、その結果を新たに4章としてまとめた。

## 1.6. 参考文献

- [1] NEDO, 「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013」, 2013.
- [2] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Nat. Mater. 11 (2012) 19–29.
- [3] P. Rozier, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A2490–A2499.
- [4] S. Okuoka, Y. Ogasawara, Y. Suga, M. Hibino, T. Kudo, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, Y. Yamada, A. Yamada, M. Oshima, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, N. Mizuno, Sci. Rep. 4 (2014) 5684.
- [5] 経済産業省「エネルギー白書 2016」, 2016.
- [6] 科学技術振興機構「低炭素社会づくりのための総合戦略とシナリオ」, 2012.
- [7] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, Applied Energy 137 (2015) 511–536.
- [8] 小久見善八, リチウム二次電池, オーム社, 2008.
- [9] 電池便覧編集委員会, 「電池便覧 第3版」, 丸善, 2000.
- [10] 経済産業省, 「レアメタル確保戦略」, 2009.
- [11] M. S. Whittingham, Science 192 (1976) 1126–1127.
- [12] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 53 (1974) 329–333.
- [13] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 15 (1980)



783–789.

- [14] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Solar Cells* 9 (1990) 209.
- [15] 経済産業省「経済産業省生産動態統計」  
[http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08\\_seidou.html](http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html)
- [16] J. N. Reimers, J. R. Dahn, U. Sacken, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2752.
- [17] K. Y. Chung, W.-S. Yoon, J. McBreen, X.-Q. Yang, S. H. Oh, H. C. Shin, W. I. Cho, B. W. Cho, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2152–A2157.
- [18] Z. Wang, H. Dong, L. Chen, Y. Mo, X. Huang, *Solid State Ionics*, 175 (2004)239–242.
- [19] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, *J. Electrochem Soc.* 140 (1993) 1862.
- [20] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* 30 (2001) 744–745.
- [21] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources* 171 (2003) 119–121.
- [22] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 769–775.
- [23] K. Amine, H. Tsukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources* 68 (1997) 604–608.
- [24] Y. Ein-Eli, W. F. Howard, H. L. Sharon, S. Mukerjee, J. McBreen, J. T. Vaughey, M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1238–1244.
- [25] J. D. Wilcox, M. M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A389–A395.
- [26] T. Okumura, Y. Yamaguchi, M. Shikano, H. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17340–17348.
- [27] L. A. Montoro, M. Abbate, J. M. Rosolen, *Electrochemical and Solid-State Letters* 3 (2000) 410–412.
- [28] R. J. Brodd, “Batteries for Sustainability”, Springer, 2013.
- [29] J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11683–11720.
- [30] R. Black, B. Adams, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 801–815.
- [31] K.M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), 1–5.
- [32] O. Crowther, D. Keeny, D. M. Moureau, B. Meyer, M. Salomon, M. Hendrickson, *J. Power Sources* 202 (2012) 347–351.
- [33] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, *J. Power Sources* 146 (2005) 766–769.
- [34] T. Zhang, H. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 11062–11067.
- [35] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1661–1663.
- [36] T. Zhang, H. Zhou, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1817.
- [37] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1390–1393.
- [38] S. J. Visco, B. D. Katz, Y. S. Nimon, L. C. De Jonghe, US patent 20070117007, (2007).
- [39] X. Ji and L. F. Nazar, *J. Mater. Chem* 20 (2010) 9821–9826.

- [40] R. Chen, T. Zhao, J. Lu, F. Wu, L. Li, J. Chen, G. Tan, Y. Ye, K. Amine, *Nano Lett.* 13 (2013) 4642–4649.
- [41] N. S. A. Manan, L. Aldous, Y. Alias, P. Murray, L. J. Yellowlees, M. C. Lagunas, C. Hardacre, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 13873–13879.
- [42] S. Bai, X. Liu, K. Zhu, S. Wu, H. Zhou, *Nat. Energy* 1 (2016) 16094.
- [43] a) M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2257–2267; b) M. M. Thackeray S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3112–3125.
- [44] J. Yan, X. Liu, B. Li, *RSC Adv.* 4 (2014) 63268–63284.
- [45] A. Manthiram, J. C. Knight, S.-T. Myung, S.-M. Oh, Y.-K. Sun, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501010.
- [46] T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji, K. Ariyoshi, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10179–10188.
- [47] D. Y. W. Yu, K. Yanagida, Y. Kato, H. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A417–A424.
- [48] M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, T. Ohta, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 9293–9302.
- [49] D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, G. Ceder, *Nat. Chem.* 8 (2016) 692–697.
- [50] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rousse, D. Foix, D. Gonbeau, A.S. Prakash, M.L. Doublet, K. Hemalatha, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1121–1131.
- [51] M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.-L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M.B. Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* 12 (2013) 827–835.
- [52] M. Sathiya, J.-B. Leriche, E. Salager, D. Gourier, J.-M. Tarascon, H. Vezin, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6276.
- [53] E. McCalla, A. M. Abakumov, M. Saubanère, D. Foix, E. J. Berg, G. Rousse, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novák, G. V. Tendeloo, R. Dominko, J.-M. Tarascon, *Science* 350 (2015) 1516–1521.
- [54] D. Foix, M. Sathiya, E. McCalla, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 862–874.
- [55] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rousse, D. Foix, D. Gonbeau, K. Guruprakash, A. S. Prakash, M. L. Doublet, J.-M. Tarascon, *Chem. Commun.* 49 (2013) 11376–11378.
- [56] E. McCalla, A. S. Prakash, E. Berg, M. Saubanère, A. M. Abakumov, D. Foix, B. Klobes, M.-T. Sougrati, G. Rousse, F. Lepoivre, M. Sathiya, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novák, G. V. Tendeloo, R. P. Hermann, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1341–A1351.
- [57] E. McCalla, M. T. Sougrati, G. Rousse, E. J. Berg, A. Abakumov, N. Recham, K. Ramesha,

- M. Sathiya, R. Dominko, G. V. Tendeloo, P. Novák, J.-M. Tarascon, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4804–4814.
- [58] M. Saubanère, E. McCalla, J.-M. Tarascon, M.-L. Doublet, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 984–991.
- [59] A. Grimaud, W. T. Hong, Y. Shao-Horn, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* 15 (2016) 121–126.
- [60] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 112 (2015), 650.
- [61] P. Rozier, M. Sathiya, A.-R. Paulraj, D. Foix, T. Desautay, P.-L. Taberna, P. Simon, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* 53 (2015) 29–32.
- [62] B. M. Boisse, G. Liu, J. Ma, S. Nishimura, S.-C. Chung, H. Kiuchi, Y. Harada, J. Kikkawa, Y. Kobayashi, M. Okubo, A. Yamada, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11397.
- [63] J. H. Lim, H. Bang, K. S. Lee, K. Amine, Y. K. Sun, *J. Power Sources* 189 (2009) 571–575.
- [64] Z. Li, F. Du, X. F. Bie, D. Zhang, Y. M. Cai, X. R. Cui, C. Z. Wang, G. Chen, Y. J. Wei, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22751–22757.
- [65] Y. Ishii, J. Murakami, M. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 696–697.
- [66] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 572–584.
- [67] R. L. Snyder, D. L. Bish, Quantitative analysis, in: D. L. Bish, J. E. Post (Eds.), *Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy*, Vol. 20, Mineralogical Society of America, Washington DC, 1989, pp. 101–144.
- [68] Z. Zhu, A. Kushima, Z. Yin, L. Qi, K. Amine, J. Lu, J. Li, *Nat. Energy* 1 (2016) 16111.



## 第 2 章

### コバルトドーブ酸化リチウムの電気化学特性

## 2.1. 緒言

本章ではコバルトドーパ酸化リチウム(Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$ , CDL)の充放電反応解析, 性能向上について述べる. 第 1 章で述べたように, 充放電反応に関して, 本研究以前の研究で充放電時に  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  のレドックス, 及び過酸化物生成消失反応が進行することがこれまでに分かっているが<sup>[1]</sup>, 上記二つの酸化還元反応では説明できない充放電領域が存在すること, 分光学的に過酸化物の生成消失を観測できていないことなど, 充放電反応全体の理解には至っていなかった. 本章では, 酸素端 X 線吸収分光などを用いた過酸化物の分光学的観測, 充放電反応全体の解明を目指した. また, 性能向上に関して, 本研究以前では  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  とをメカノケミカル反応によって調製した試料を用いたが  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は触媒としてではなくドーパ源として働き, レドックス反応にコバルトの酸化還元が寄与することが先行研究<sup>[1]</sup>によって示唆されている. このことから, コバルトイオンの価数の観点からドーパに用いるコバルト源材料の選定は重要と考えた. そこで, コバルトの価数や配位状態の観点から選定した種々のコバルト源材料と酸化リチウムとからメカノケミカル反応によって試料を調製し, 電池特性評価によって最適なコバルト源材料, 及び添加量を決定し, キャラクターゼーション, 充放電反応や電池特性の評価を行った.

## 2.2. 実験

$\text{Li}_2\text{O}$ , CDL の取り扱い, 電池セル作製および解体後の試料取り出しの作業・実験操作は Ar 置換グローブボックス(LABmaster SP, MBRAUN)内にて行った.

### 2.2.1. 試薬

正極材料合成の試薬については, 酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )は高純度化学, 酸化コバルト(II) ( $\text{CoO}$ )および酸化コバルト(II,III) ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )は和光純薬工業, コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )は Strem Chemicals から購入した. 電解液のテトラフルオロホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )および炭酸エチレン(EC)-炭酸ジエチル(DEC)混合溶媒(1/1 = v/v)はキシダ化学, 正極合剤構成材料である導電助剤のアセチレンブラック(AB)はデンカ, 結着剤のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は三井フルオロケミカルから購入した.

### 2.2.2. 合成

試料は  $\text{Li}_2\text{O}$  と Co 源材料との遊星ボールミルによるメカノケミカル反応によって合成した. ジルコニア製容器(Fritsch, 容積 45 mL)に  $\text{Li}_2\text{O}$ , コバルト源材料, YSZ ボール (YTZ<sup>®</sup>, ニッカトー, 10mm $\phi$ )を封入後, 遊星ボールミル装置(Premium line P-7, Fritsch)にて 600 rpm, 100 h 処理し試料を得た. コバルト源材料として,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  を用いた. 本章では  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  を用いて得られた試料は, コバルト源材料の価数の観点からそれぞれ C(II)L, C(II,III)L, C(III)L と表記する.

### 2.2.3. 測定

#### 粉末 X 線回折(XRD)

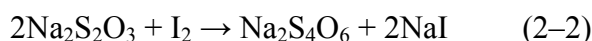
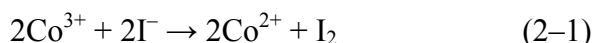
粉末 X 線回折装置は全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab(リガク)を用いた。光源には Cu  $K\alpha_1$  線を用い、気密試料台を用いて Ar 雰囲気下で測定した。ピーク強度解析は 1.4.5.1 節で述べた強度解析手法及び RIETAN-FP<sup>[2]</sup>による Rietveld 法にて行った。

#### 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)

測定は ICPS-8100(島津製作所)を用いた。試料 20 mg を純水 1 mL 中に分散させ、濃塩酸 1 mL を加えて溶解させた後、純水によって 100 mL に調製し試料溶液とした。測定波長は Li: 670.785 nm, Co: 228.616 nm, Zr: 343.823 nm を用いた。

#### ヨードメトリー

自動滴定装置 AUT-701(東亜ディーケーケー)を用い、電位差法で行った。Ar 置換シュレンク管中で試料 20 mg, ヨウ化カリウム 200 mg に 1 M 塩酸 2 mL を加え、試料を完全に溶解させた後、純水 20 mL で希釈し発生したヨウ素を 0.01 M チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。純水は溶存酸素を除くため Ar バブリング処理を行った後に使用した、またチオ硫酸ナトリウム水溶液濃度は別途ヨウ素酸カリウム滴定によって求めた。本試料での反応は以下の通りである。各試料に対し 3 回測定し、それぞれ平均をとることで価数を見積もった。



#### 電気化学測定

- ・正極合材の作製(活物質 : AB : PTFE = 45 : 50 : 5)

試料 (90 mg) をメノウ乳鉢ですりつぶしながら、導電助材のアセチレンブラック (AB; 100 mg) を少しずつ加え、30 min 混合した。さらに結着剤のポリテトラフルオロエチレン (PTFE; 10 mg) を加え、10 min 粉碎混合した。その後、混練処理によって厚さ約 100  $\mu\text{m}$  のシート状正極合剤を得た。

- ・電気化学セルの作製

正極には正極合材 (10 mg, 活物質 4.5 mg) を 16 mm $\phi$  の Al メッシュ (集電体) に圧着した複合体電極を用いた。電解液には 1 M LiBF<sub>4</sub>/EC-DEC (EC:DEC=1:1, v/v), 負極に金属リチウム, セパレーターにはガラスフィルターを用いた。

- ・電気化学測定

測定には電池充放電装置 HJ1001SD8 (北斗電工株式会社), 580 型高性能充放電システム (Scribner Associates, Inc.), セルテストシステム 1470E (Solartron Analytical, Inc.) を用いた。電圧範囲は 1.5–3.5 V, 電流密度は 22.5 mA g<sup>-1</sup> にて行った。

・充電時圧力測定

充電時のセル内圧力変化測定には 910 DualTrans 圧力計(MKS Instruments, Inc.)をステンレス管及び Swagelok<sup>TM</sup> を用いて接続した電池セル(宝泉株式会社)を用いた。容積測定からセル内の容積は 4.33(5) cm<sup>3</sup> と見積もった。

## X 線吸収分光(XAS)

Co K-edge X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルは SPring-8 大型放射光施設の BL14B2, 高エネルギー加速器研究機構(KEK)内放射光科学研究施設(PF)の BL9A にて測定した。試料を Al ラミジップに密閉して透過法にて測定し, 得られた Co K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルは Co 箔でキャリブレーション後, Athena<sup>[3]</sup>を用いて解析した。

O K-edge XAFS スペクトルは立命館大 SR BL-2 にて測定した。試料室への試料ホルダーの導入には大気非暴露トランスファーチャンバーを使用した。測定は全電子収量法(EY, 表面敏感)と部分蛍光収量法(FY, バルク敏感)にて行い, LiCoO<sub>2</sub>の吸収ピーク(O 1s から O 2p への励起, 531.0 eV)にてキャリブレーション後, Athena<sup>[3]</sup>を用いて解析した。

測定用正極(活物質 : AB : PTFE = 85 : 10 : 5)は 4.5 mA g<sup>-1</sup> で充放電試験後, EC-DEC, DEC の順に洗浄, 真空乾燥後に測定を行った。

## 過酸化物定量分析

図 2.1a に過酸化物定量分析装置の概略図を示す。Ar 下で試料, 白金粉末, 水 1 mL を接触させ下式(2-3)に従って発生した酸素を循環させた後, He をキャリアガスとしてサンプリンググループ内のガスを四重極型質量分析計(Q-MS)に流して検出した。発生酸素量は Ar (m/z = 40)と O<sub>2</sub>(m/z = 32)の検出強度の比を求め, 過酸化水素を用いて作成した検量線(図 2.1b)によって定量した。試料中の過酸化物量の定量は発生した酸素が全て過酸化物由来と仮定して計算した。以前の研究で発生酸素中の酸素原子が水由来でないことは Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub><sup>18</sup>O を用いた実験によって確認されている<sup>[1]</sup>。測定用正極(活物質 : AB : PTFE = 85 : 10 : 5)は 4.5 mA g<sup>-1</sup> で充放電試験後, EC-DEC, DEC の順に洗浄, 真空乾燥後に測定を行った。

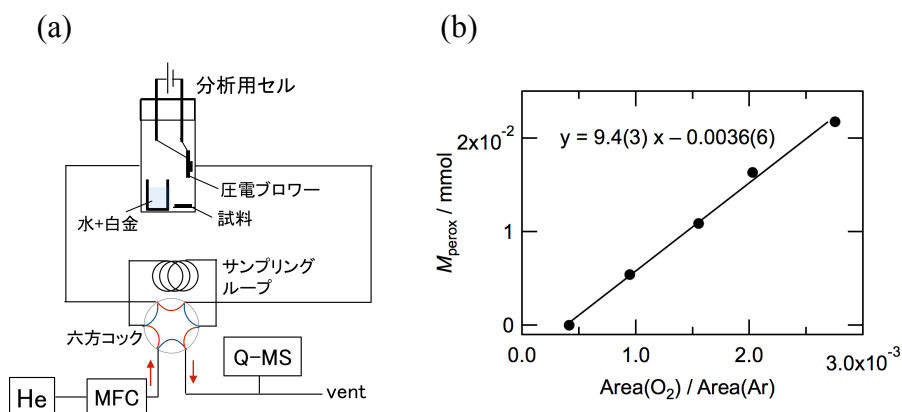
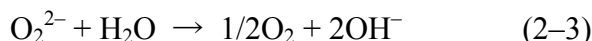


図 2.1. (a)過酸化物定量分析装置の概略図。 (b)過酸化水素を用いて作成した検量線。



## 磁化率測定

MPMS-XL7 SQUID 磁束計(Quantum Design)を用いた。約 30 mg の試料をプラスチック製カプセルに入れ、温めた *n*-エイコサン(東京化成, 融点 36.7°C, 約 60 mg)を注入して密封し、プラスチックストロー中に保持した。直流磁化率は直流磁化 1000 Oe にて、交流磁化率は交流磁場 3.96 Oe にて測定した。ラーモア反磁性補正は試料のパスカル定数及びバックグラウンドの減算により行った。

## 2.3. 結果と考察

### 2.3.1. 最適なコバルト源の選定

種々の Co 源材料を用いて合成する際の Co 添加量( $f_{Co}$ )は 0.09 に固定した。これは 1.4.5.1 節で述べたように、先行研究<sup>[1]</sup>で  $Co_3O_4$  を Co 源材料とした C(II,III)L の場合において  $f_{Co} = 0.09$  の場合に最も高い放電容量を示したためである。次節で最適な Co 添加量を決定する。表 2.1 に合成試料の ICP-AES 及びヨードメトリー分析結果を示す。いずれの試料からも検出された Zr は、遊星ボールミル処理時に削られた YSZ ボールに由来する。その重量分率は 2wt%以下であり、比重の大きさを考えると体積分率は無視できるほど小さく電気化学特性への影響はないと考えてよい。また、Co イオンの平均価数は C(II,III)L, C(III)L いずれとも出発原料中の Co の価数と一致しており、遊星ボールミル処理で Co の価数が変化しないことが示された。

図 2.2(a)に合成試料及び Co 源材料の Co *K*-edge XANES スペクトルを示す。C(III)L, C(II,III)L, C(II)L の吸収端エネルギーは、それぞれ Co 源材料の  $LiCoO_2$ ,  $Co_3O_4$ , CoO と類似し、Co イオンの平均価数は変化していないことがこれら XANES スペクトルからも支持された<sup>1</sup>。また、図 2.2(b)に示した pre-edge 領域のスペクトルにおいて、C(III)L, C(II,III)L に関しては明瞭なピークが観測された。このことから、Co イオン周りの酸素は四面体的に配置しており<sup>[4]</sup>,  $Li_2O$  の  $Li^+$  イオンサイトへの Co イオンの置換的ドーピング反応の進行が示唆された。C(II)L に関しては明瞭なピークが見られなかったが、XANES スペクトル全体が  $Li_6CoO_4$  と類似していた。 $Li_6CoO_4$  は  $Li_2O$  の  $Li^+$  イオンサイトに  $Co^{2+}$  イオンと空孔が規則的に導入された構造であることから、 $Li_2O$  への Co イオンドーピング反応の進行が示唆された。しかし、後述のように  $\alpha$ -Co が副生しており、 $Li_2O$  にドーピングされた量は少ないと考えられる。また、四面体配位にもかかわらず pre-edge 領域における明瞭なピークの不在は、ドーピングされた Co

<sup>1</sup>吸収端エネルギーは価数及び配位状態の両者を反映するため、等しい平均価数であったとしても配位状態が異なる場合を比較すれば、吸収端エネルギーが異なる。一方で、吸収端エネルギーの変化は、配位状態の変化よりも価数変化を大きく反映する。これは配位状態の変化による 4*p* 軌道エネルギーの変化よりも、価数状態の変化による 1*s* 軌道エネルギーの変化の方が大きいためである。したがって、わずかな価数、配位状態の変化を議論する場合以外では、吸収端エネルギーは価数評価の際のよい目安として用いられる<sup>[5,6]</sup>。

の割合が小さかったことと、 $\alpha$ -Co のスペクトルの重なりによると考えられる．図 2.3 に合成試料及び遊星ボールミル処理前の試料の XRD パターンを示す．いずれの試料においても遊星ボールミル処理前に見られた Co 源材料（C(III)L における  $\text{LiCoO}_2$ ，C(II,III)L における  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ，C(II)L においては  $\text{CoO}$ ）の鋭いピークは，遊星ボールミル処理によって消失し， $\text{Li}_2\text{O}$  とほぼ同じ位置のブロードなピークが観察された．Co *K*-edge XANES の結果から，このブロードなピークは CDL に帰属された．

表 2.1. 合成試料の ICP-AES，ヨードメトリー分析結果．

Sample	$f_{\text{Co}}$	Li (wt%)	Co (wt%)	Zr (wt%)	Co 平均価数
C(III)L	0.09	29.4	24.4	0.3	2.99(4)
C(II,III)L	0.09	28.6	24.2	1.3	2.69(3)
C(II)L	0.09	30.1	24.9	1.5	—

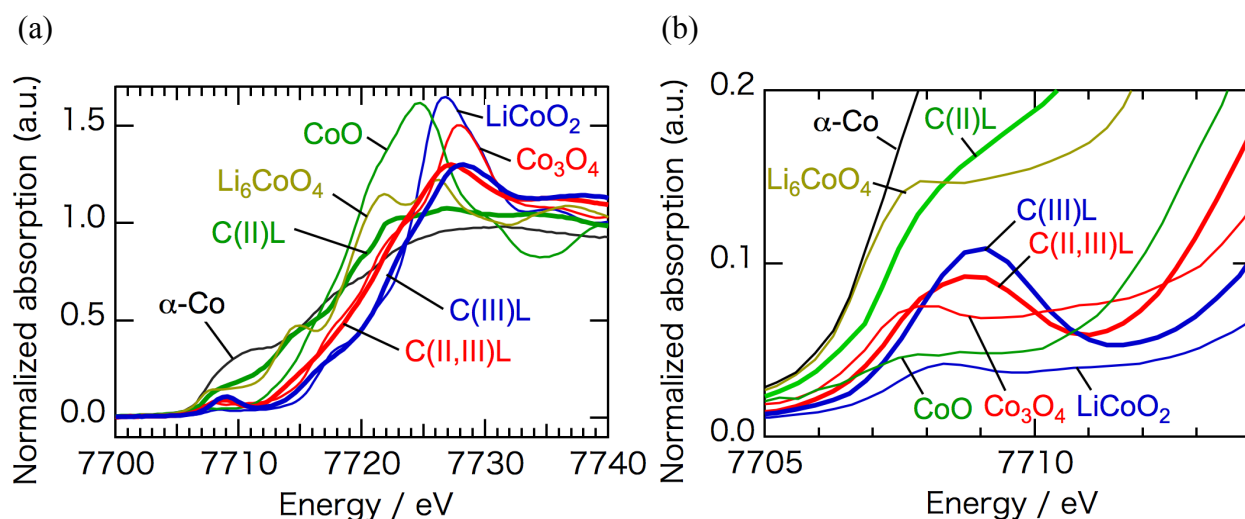


図 2.2. (a)Co *K*-edge XANES スペクトル．合成試料は太線で図示した．(b) Pre-edge 領域の拡大図．

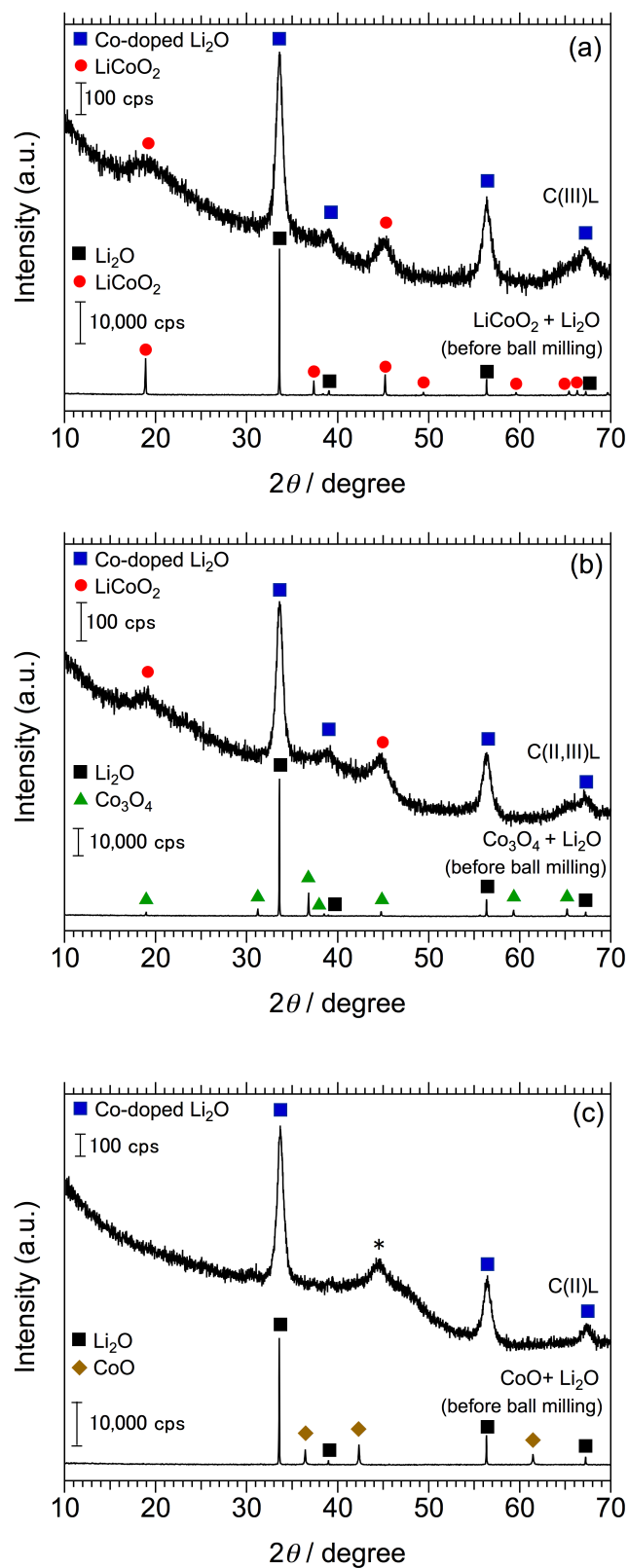


図 2.3. 遊星ボールミル処理前後の試料の XRD パターン.

図 2.3 に示したように, C(III)L, C(II,III)L の XRD パターンには層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  (図 2.4a) に帰属される弱くブロードなピークが観察されたが,  $18.93^\circ$  ( $d = 4.683 \text{ \AA}$ ) の 003 ピークが不明瞭なことから,  $\text{LiCoO}_2$  中でのカチオン配列の乱れ (カチオンディスオーダー) が示唆された. 本研究以前<sup>[1]</sup>では C(II,III)L において観察されたパターンにおける 003 ピークの不明瞭さから岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  (図 2.4b) と解釈されていた (1.4.5.1 節参照). 本研究では岩塩型ほど完全にディスオーダーが進んだ状態ではないと解釈した. CDL の 111 ピークと  $\text{LiCoO}_2$  の 104 ピークにおける強度の比較から, CDL と  $\text{LiCoO}_2$  の含有率 (モル比) は, C(III)L では 0.95(1):0.05(1), C(II,III)L では 0.92(5):0.08(5) と見積もられた.

C(II)L には  $44.2^\circ$  ( $d = 2.05 \text{ \AA}$ ) と  $47.4^\circ$  ( $d = 1.92 \text{ \AA}$ ) に  $\alpha\text{-Co}$  に帰属されるピークが観測された. C(II)L が室温で磁石に引き付けられる (すなわちフェリ磁性または強磁性を示す) ことや Co *K*-edge EXAFS スペクトルからも  $\alpha\text{-Co}$  の存在が支持された. 図 2.5 は C(II)L,  $\alpha\text{-Co}$  に関し  $k^3$  で重み付けした EXAFS スペクトルのフーリエ変換 (擬似動径分布関数 (pseudo-RDF)) である. C(II)L には  $\alpha\text{-Co}$  に特徴的な 2.1, 3.3, 4.0, 4.5  $\text{\AA}$  のピークと, 1.5  $\text{\AA}$  に第一配位圏の酸素による Co-O のピークが見られた. 後者は Co を含む酸化物に起因する. 一方で, 前述のように C(II)L 中の Co イオンの平均価数は 2 価であることから,  $\alpha\text{-Co}$  は  $\text{Co}^{2+}$  イオンの不均化反応によって生成したと考えられる.

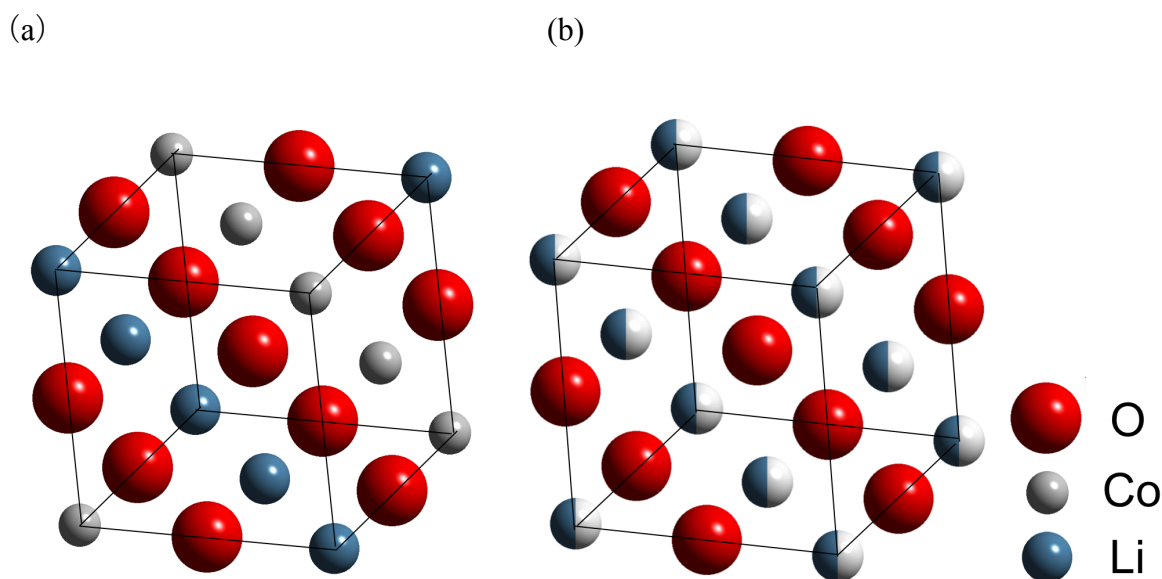


図 2.4. (a)層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$ , (b)岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  の構造. 岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  において, 金属サイトの占有率( $g$ )は Co, Li いずれも  $g = 0.5$  である.

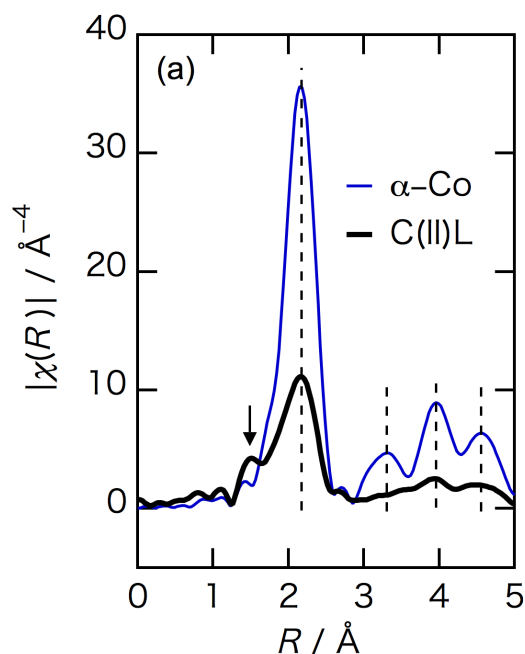


図2.5.  $k^3$ で重み付けしたCo  $K$ -edge EXAFSスペクトルのフーリエ変換(擬似動径分布関数(pseudo-RDF)).  $k$ は  $3.0\text{--}14.5\text{ \AA}^{-1}$ の領域でフーリエ変換を行った. 図中に矢印で示した $1.5\text{ \AA}$ のピークは第一配位圏のCo-Oによる.

それぞれの試料を正極に用いた電気化学セルの充放電プロファイルを図2.6aに示す. 1.4.5.1節で述べたように本電池系では必要以上に充電を行うと酸素が発生する<sup>[1]</sup>. 酸素発生はCDLの分解や充放電時の不可逆容量をもたらすため, 充電は酸素が発生しない領域で行う必要がある. 2.3.3節で述べるようにC(III)L ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ )においては $270\text{ mAh g}^{-1}$ までの充電で酸素が発生せず, 可逆な充放電が可能であることが明らかになったことから, ここでは $270\text{ mAh g}^{-1}$ までの充放電を行った場合について比較をした.

C(II,III)Lの充放電挙動は第1章で述べた本研究以前の結果と同様であった. 以前は超濃厚電解液  $4\text{ M LiFSI/AN}$  を用いた<sup>[1]</sup>が, 本研究では現行のリチウムイオン電池の電解液の一つとして使われる  $1\text{ M LiBF}_4\text{/EC-DEC}$  を電解液に用いた. したがって本系は通常のリチウムイオン電池電解液を用いた場合でも充放電が可能である. また, 充電における  $3.2\text{ V}$  プラトー到達時に  $5\text{ mV}$  程のオーバーシュートが観察された. この振る舞いは新しい相の核生成によって説明される<sup>[7,8]</sup>. すなわち  $3.2\text{ V}$  プラトーで進行する過酸化物生成反応の際, 過酸化物種を含んだドメインの核生成のための活性化過程が充電電圧のオーバーシュートとして観測されたと考えられる.

C(III)Lの充放電挙動はC(II,III)Lと基本的には同様であったが, 充電初期に  $2.3\text{ V}$  付近での傾きの緩やかな領域は見られず, また放電末期の急激な電圧低下は起こらなかった.  $2.3\text{ V}$  付近で傾きが緩やかな領域が見られない原因は, C(III)L中のCoイオンが3価のためであり, 充電時に  $\text{Co}^{2+}$ から  $\text{Co}^{3+}$ への酸化が起こらないためである. また, 放電末期の電圧低下の消失は放電容量が増大したことを示唆する. C(III)Lの充電電圧はC(II,III)Lのそれよりも  $20\text{ mV}$  程度低く(図2.6b), また放電時は  $100\text{ mAh g}^{-1}$ 以降で電圧の差が顕著となった

(図 2.6a). これらは C(III)L の充放電の分極が C(II,III)L よりも小さいことを示す. 高価数の Co イオン導入によって電荷補償のための空孔が Li イオンサイトに多く導入され, Li イオン拡散経路が増え, 拡散速度が増大したことが原因として考えられる.

C(II)L の充電曲線は i) 0~30 mAh g<sup>-1</sup> の電圧上昇の傾きが大きい領域, ii) 30~220 mAh g<sup>-1</sup> にかけてなだらかに電圧が上昇する領域, iii) 220~270 mAh g<sup>-1</sup> の 3.2 V 平坦部という 3 つの領域が見られた. 平坦部の電圧は C(II,III)L と比べて 10 mV 程度高く, 通電電気量も少なかった(図 2.6b). 放電容量は 110 mAh g<sup>-1</sup> であり, C(II,III)L や C(III)L と比べてかなり劣っていた.

以上の比較から, C(III)L が最も良い充放電特性を持つと結論した.

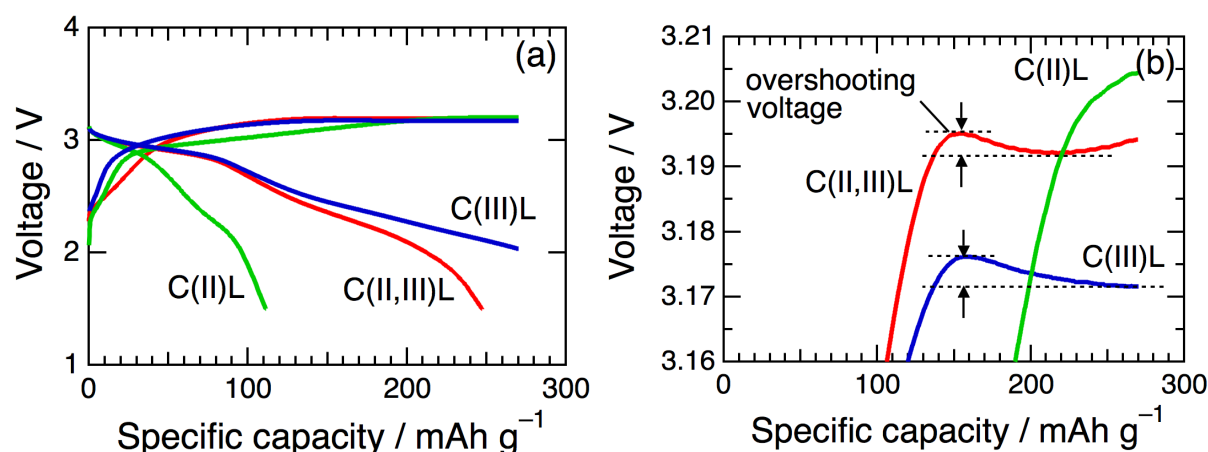


図 2.6. (a)合成試料の充放電プロファイル. 電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>. (b)充電側拡大図.

### 2.3.2. コバルト添加量の最適化

次に, C(III)L において充放電性能の観点からの最適な Co ドープ量(含有率)を調べた. 図 2.7 に合成時の Co 添加量  $f_{Co}$  を 0.04–0.10 の間で変えた際の試料の XRD パターンを示す.  $f_{Co}$  が小さい領域 (0.04 以下) では CDL のピークのみが観察されたが,  $f_{Co} \geq 0.06$  では LiCoO<sub>2</sub> に帰属されるピークが現れ,  $f_{Co}$  の増大とともに強くなった. 未反応の LiCoO<sub>2</sub> が残存したと考えられる. CDL の 111 ピークと LiCoO<sub>2</sub> の 104 ピークの強度比較から求めたそれぞれの試料中の LiCoO<sub>2</sub> の体積分率および LiCoO<sub>2</sub> 中の Co 以外はすべて Li<sub>2</sub>O にドープされたとして計算した CDL の組成式を表 2.2 に示す. さらに合成時に添加した Co 量  $f_{Co}$  とその際に Li<sub>2</sub>O 中にドープされた Co 量(Co/(Co+Li))の関係を図 2.8 に示す.  $f_{Co}$  が小さい領域では投入した全ての Co が Li<sub>2</sub>O にドープされ,  $f_{Co} > 0.08$  ではドープ量が 0.062(3)で上限に達した. また, CDL の格子定数のドープ量に対するプロットを図 2.9 に示す. 格子定数はドープ量が 0.05 まではほとんど変化が見られず, ドープ量が上限に達する領域で小さくなった. CDL 中に含まれるカチオンのイオン半径は Li<sup>+</sup>: 0.760 Å, Co<sup>3+</sup>: 0.610 Å<sup>[9],2</sup>であり, Vegard 則では

<sup>2</sup> 八面体六配位の場合. Co<sup>3+</sup>で四配位をとる場合の文献値はないため, 八面体六配位の場合を指標として用いた.

Co ドープ量の増大に伴い格子定数が小さくなると予想されたが, Vegard 則には従わなかった. ピークがブロードなために格子定数が高い精度で求められていない可能性があるが, 一方で, (1)  $\text{Co}^{3+}$  とともに電荷補償のために空孔も導入されており, Co から予想された格子定数変化よりも小さな変化となった. (2) XRD では確認できない  $\text{Co}^{3+}$  や空孔のオーダリング, (3) 2.3.6 節で述べる O  $2p$  電子ホールの非局在化性を与える Co-O 結合状態の変化, 等も関連している可能性があり, 現時点では Vegard 則的傾向が顕わにならなかった原因は不明である.

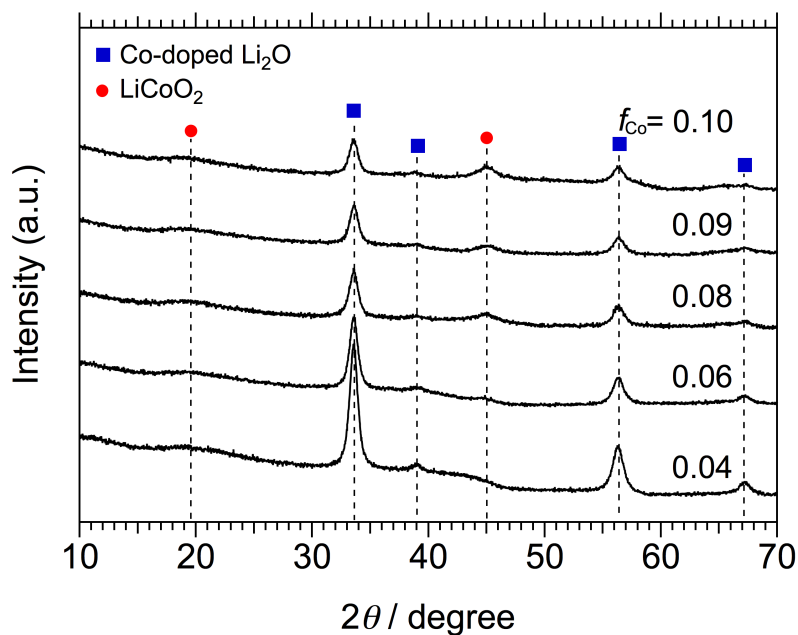


図 2.7. Co 添加量の異なる C(III)L の XRD パターン.

表 2.2. 試料中の  $\text{LiCoO}_2$  体積分率及び CDL の組成.

Sample	$f_{\text{Co}} = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Li})$	$v_{\text{LiCoO}_2}$	Empirical formula of CDL
C(III)L	0.04	0	$(\text{Li}_{0.89}\text{Co}_{0.037}^{3+}\square_{0.074})_2\text{O}$
C(III)L	0.06	0.04(1)	$(\text{Li}_{0.85}\text{Co}_{0.049}^{3+}\square_{0.098})_2\text{O}$
C(III)L	0.08	0.05(1)	$(\text{Li}_{0.84}\text{Co}_{0.054}^{3+}\square_{0.11})_2\text{O}$
C(III)L	0.09	0.06(1)	$(\text{Li}_{0.82}\text{Co}_{0.058}^{3+}\square_{0.12})_2\text{O}$
C(III)L	0.10	0.10(5)	$(\text{Li}_{0.83}\text{Co}_{0.056}^{3+}\square_{0.11})_2\text{O}$



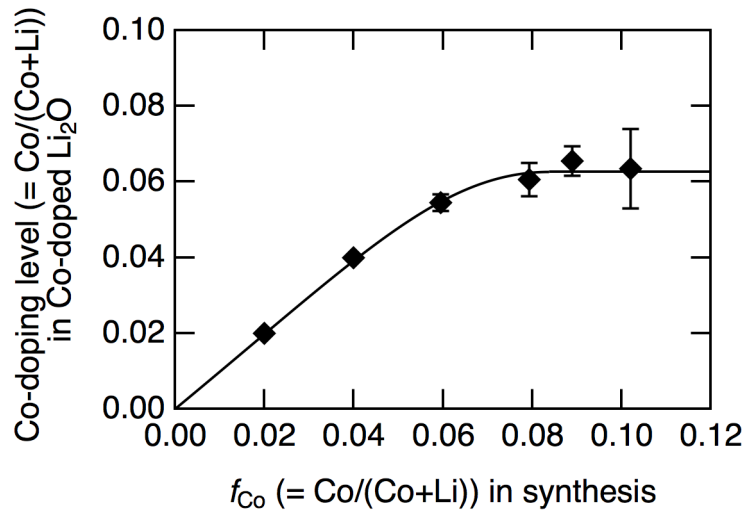


図 2.8. Co 添加量と Co ドープ量の関係.

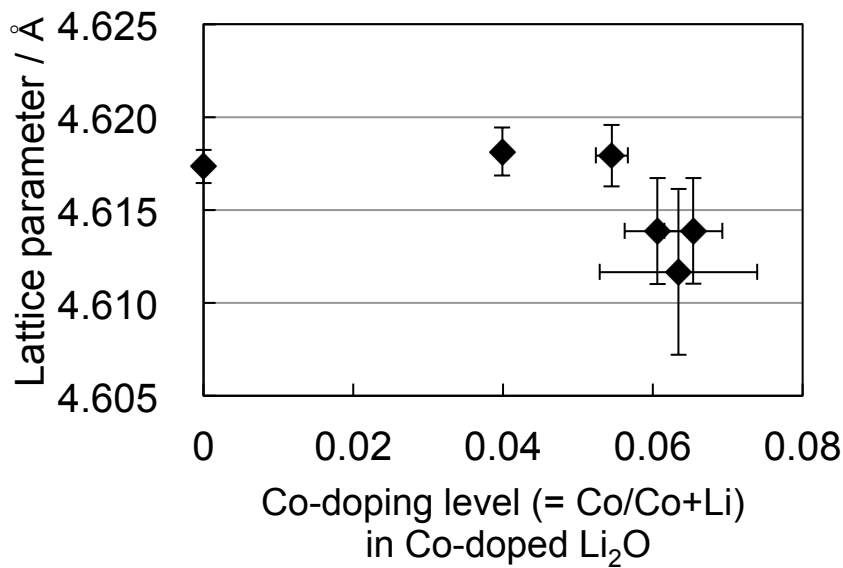


図 2.9. Co-doped  $Li_2O$  の格子定数と Co ドープ量の関係.

図 2.9 にそれぞれの試料の充放電プロファイルを示す.  $f_{Co}$  の増大とともに放電容量は増加し,  $f_{Co} \geq 0.08$  で充電電気量と等しい  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電が可能となった. 一方で,  $f_{Co} \geq 0.10$  では徐々に放電時の分極が大きくなった. これは,  $f_{Co}$  の増大 (すなわち投入  $LiCoO_2$  量の増大) に伴い残存  $LiCoO_2$  量が増え, 活物質全体で充放電可能な部分が減ったためである. 結果として,  $f_{Co} = 0.09$  の試料が最も良い充放電特性を示した. (ここで, CDL 単相である  $f_{Co} = 0.04$  の試料では  $LiCoO_2$  を不純物として含む他の試料と比べ充電時に大きなオーバーシュートが見られた. 前節でこのオーバーシュートは過酸化物種を含むドメインの核生成によると考察したが, 不純物  $LiCoO_2$  の有無によってオーバーシュートの程度に違いが見られたことから, 核生成反応が CDL と  $LiCoO_2$  の界面によって促進された可能性がある.) 以上から, 最適な CDL 正極を C(III)L ( $f_{Co} = 0.09$ ) に決定し, より詳細な電池特性評価を行った.



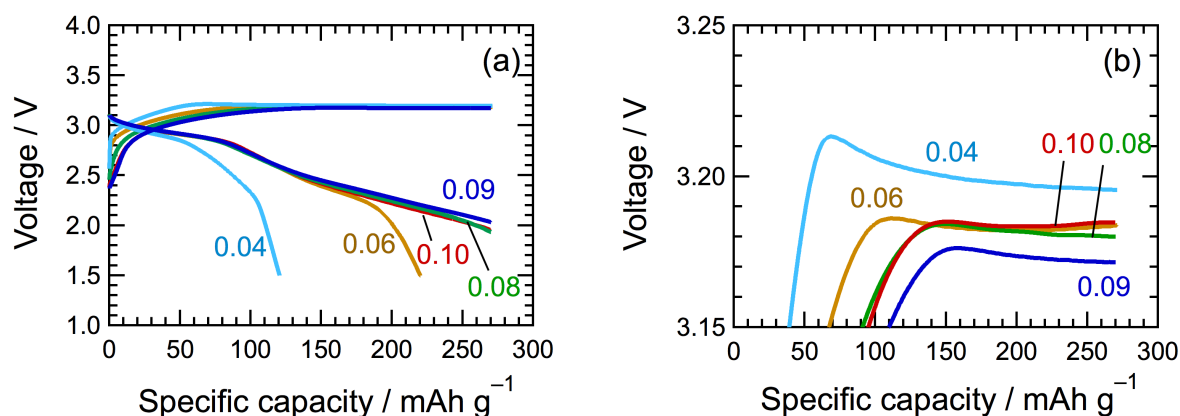


図 2.10. (a)Co 添加量の異なる C(III)L の充放電プロファイル. 電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>. (b)充電側拡大図.

### 2.3.3. C(III)L ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ )の組成・構造

図 2.11 に XRD パターン及びリートベルト解析によるフィッティング結果を示す. CDL とカチオンディスオーダーを考慮した  $\text{LiCoO}_2$  の 2 成分でフィットすることができ, 組成と成分は  $0.941(5) (\text{Li}_{0.835(5)}\text{Co}_{0.055(2)})_2\text{O} + 0.059(5) \text{LiCoO}_2$  と見積もられた<sup>3</sup>. また Co K-edge XANES スペクトルから組成と成分の定量を試みた. 図 2.12 に試料の XANES スペクトルを示す. 完全にドーピングが進行したと考えている C(III)L ( $f_{\text{Co}} = 0.025$ )と  $\text{LiCoO}_2$  のスペクトルの足し合わせによるフィッティング(linear combination fitting, LCF)プロファイルも併せて示した. フィッティング結果から, 組成と成分は  $0.947(3) (\text{Li}_{0.826(3)}\text{Co}_{0.058(1)})_2\text{O} + 0.053(3) \text{LiCoO}_2$  と見積もられた. XRD と XANES から得られた組成と成分は ESD の範囲では一致しないが, ESD が通常小さく見積もられることを考慮して一致した結果が得られたと考えられる. ソフトウェアで小さく見積もられたとしても, 標準偏差を自由に大きな値に変更することはできないため, ここでは平均値が出る確率が 99.7%となる統計論で用いられる標準誤差  $\sigma$  の 3 倍( $3\sigma$ )を真の値との差の範囲として用いることにする. リートベルト法での値の評価にも 3 倍の ESD で考えることがある<sup>[10]</sup>. XRD と XANES の結果は 3 ESD 範囲で同一の結果とみなすことができる. そこで, 本論文ではリートベルト解析の結果に対し誤差範囲として 3 ESD の値を用いて表現することとした. その場合の組成と成分は, XRD の結果を用いた場合には  $0.94(2) (\text{Li}_{0.83(2)}\text{Co}_{0.055(6)})_2\text{O} + 0.06(2) \text{LiCoO}_2$  と表現される.

<sup>3</sup> 複数の相が混合した材料における混合割合を回折法によって見積もる場合, 均一な混合, 粒子が球状で粒径分布が揃っていること, 多重散乱の影響がないことを前提として, それぞれの粒子径を与えた場合に計算上比較的信頼性の高い体積比が算出可能である. しかし, これらの前提を満たす試料調整, 測定条件の実現が困難であり真の体積混合割合を見積もるのは難しい. また, リートベルト法も含めて非線形の最小二乗法では通常標準偏差として付される標準偏差は, 計算で見積もられた推定標準偏差(Estimated Standard Deviation, ESD)であり, 複数の変数とした目的の物理量の 2 次偏微分のマトリックスの対角項のみを用いるため実験における誤差よりも小さい. このことを共通認識として, ソフトウェアの種類を報告した上で, 計算結果の ESD を付して通知を報告することが通常行われる. 大体 3ESD ほどの範囲を考えることが多い<sup>[10]</sup>. ここでの見積もりには, いずれの相も 0.01~0.1  $\mu\text{m}$  粒径でほとんど変化がないことを確認して算出した値を示している.

表 2.3 リートベルト解析結果.

$R_{wp} = 0.989\%$ ,  $R_p = 0.784\%$ ,  $R_R = 19.6\%$ ,  $R_e = 1.51\%$ ,  $GOF = 0.43$

Phase	Space group	Lattice parameters (Å)	Atom	Site	Occupancy (g) and atomic coordination	Fraction (mol%)
$(\text{Li}_{0.835}\text{Co}_{0.055})_2\text{O}$	$Fm\bar{3}m$	$a = 4.614(1)$	Li	$8c$	$g = 0.835(3)$	94.1(5)
			Co	$8c$	$g = 0.055(3)$	
			O	$4a$		
$\text{LiCoO}_2$	$R\bar{3}m$	$a = 2.848(9)$	Li1	$3a$	$g = 0.88(1)$	5.9(5)
		$c = 13.82(5)$	Li2	$3b$	$g = 0.12(1)$	
			Co1	$3a$	$g = 0.12(1)$	
			Co2	$3b$	$g = 0.88(1)$	
			O	$6c$		

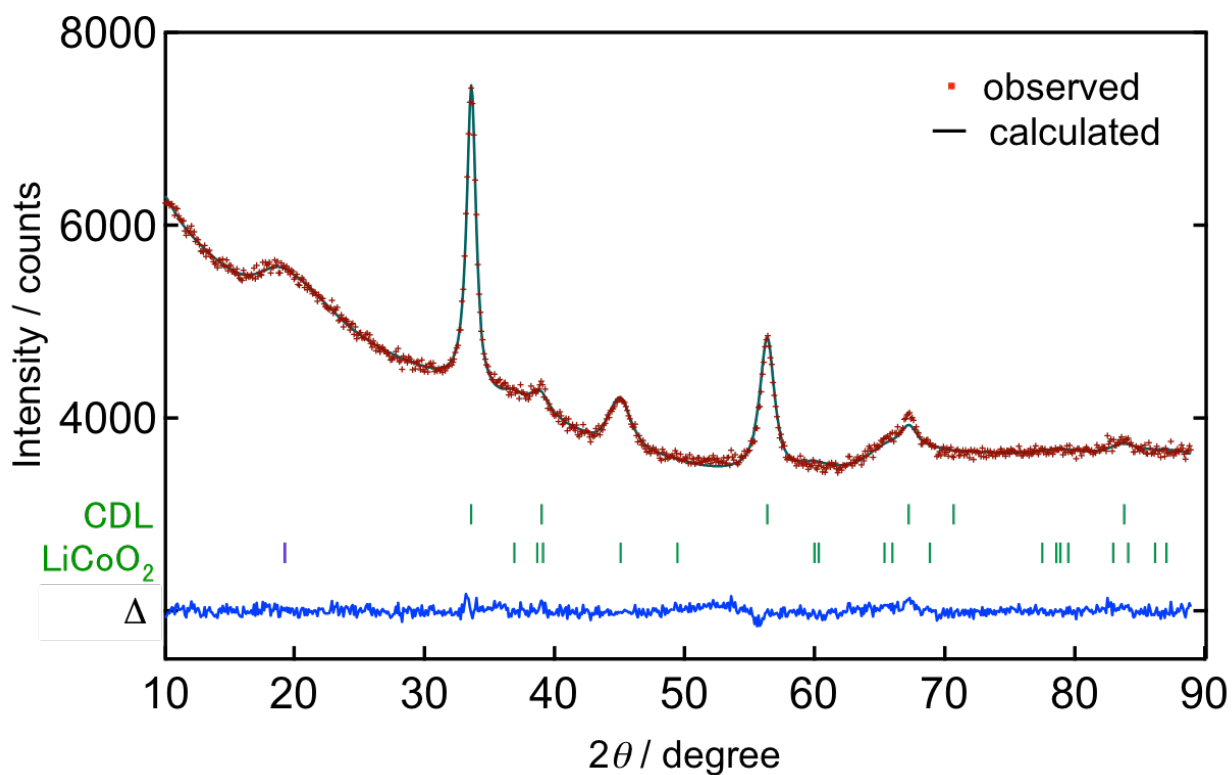


図 2.11. XRD パターンとリートベルト解析によるフィッティングカーブ.

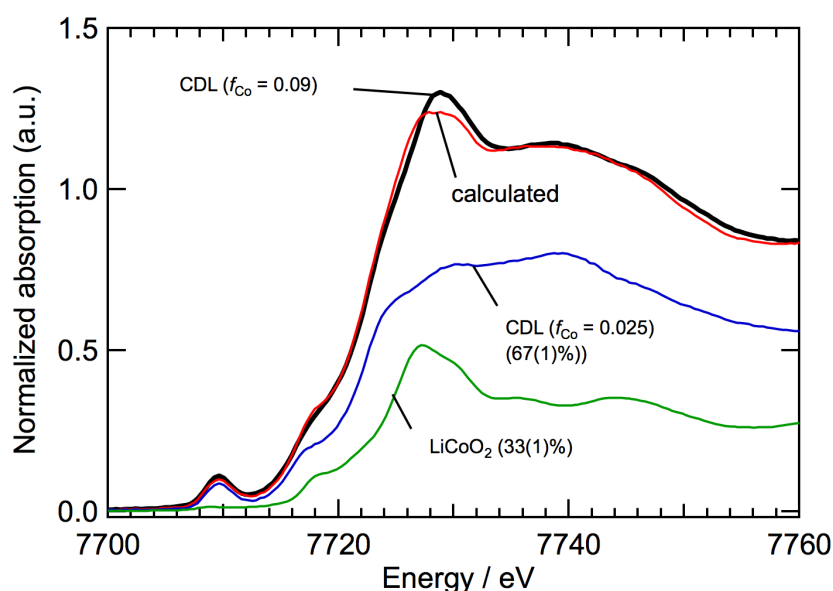


図 2.12. 試料の Co *K*-edge XANES スペクトル及び LiCoO<sub>2</sub> と C(III)L ( $f_{\text{Co}} = 0.025$ )との LCF 結果.

図 2.13 に試料の O *K*-edge XANES スペクトルを示す. CDL 試料のスペクトルは Li<sub>2</sub>O のスペクトルに 529 eV を中心とするピークが重なった形状となっている. 529 eV のピークは, Co 3*d* 軌道と O 2*p* 軌道の混成軌道に生じた O 2*p* 軌道の電子ホールへの 1*s* からへの励起に帰属される. このピーク位置は LiCoO<sub>2</sub> 中での O 2*p* 電子ホールへの 1*s* からの励起 (531 eV)<sup>[11]</sup>とは異なっており, Co と結合した酸素が LiCoO<sub>2</sub> 中とは異なった状態で存在することを示唆する. 2.3.1 節の Co *K* 吸収端の pre-edge 領域で見られた四面体配位の Co の存在と合わせて, Li<sub>2</sub>O への Co のドーピングを強く支持する結果と考えられる.

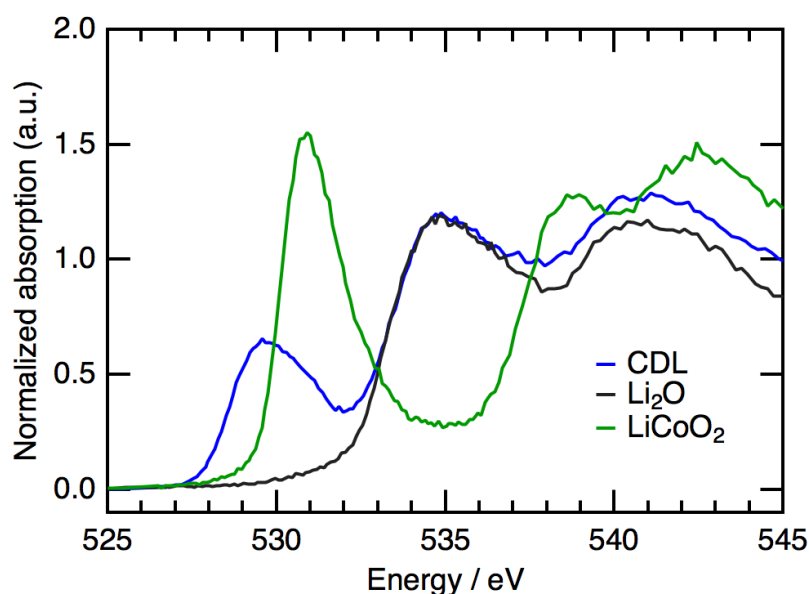


図 2.13. 試料の O *K*-edge XANES スペクトル. 蛍光収量法(FY)で測定.

### 2.3.4. C(III)L ( $f_{Co} = 0.09$ )の充放電特性

まず，充電時の挙動について調べた．図 2.14 に C(III)L ( $f_{Co} = 0.09$ )の充電時の電圧曲線と圧力変化を示す．1.4.5.1 節で示した通り，本系では過充電時に不可逆な酸素発生反応が進行することがわかっているため，充電時の圧力上昇は酸素発生に起因する<sup>[1]</sup>．セル内の圧力は  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  までは変化せず，以降で上昇した．圧力上昇の傾きは  $270\text{--}450 \text{ mAh g}^{-1}$  で徐々に大きくなり， $450 \text{ mAh g}^{-1}$  以降では  $4 \text{ mol}$  分の電子によって  $1 \text{ mol}$  分のガス発生割合で一定になった．これは， $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$  の反応式にしたがって酸化物イオンから酸素分子が生成したことを示唆する．さらに， $270\text{--}450 \text{ mAh g}^{-1}$  の領域では  $1 \text{ mol}$  分の酸素発生に  $4 \text{ mol}$  以上の電子が使われており，酸素発生以外の反応が同時に進行していることが示唆された．

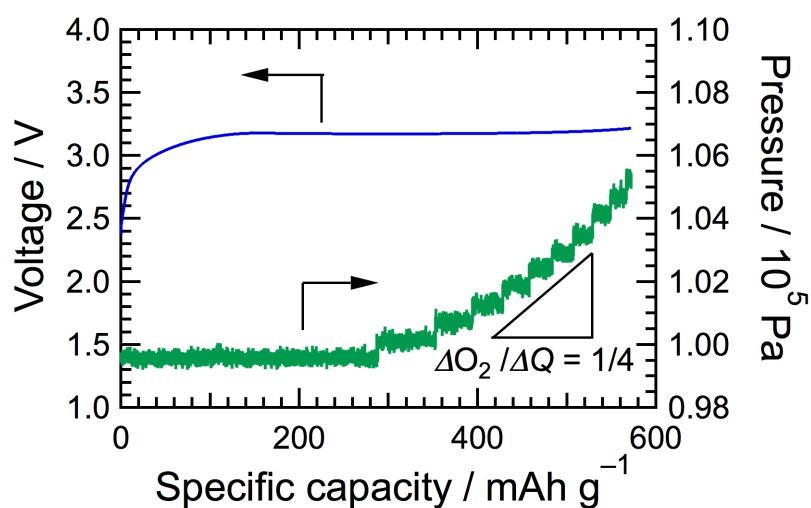


図 2.14. C(III)L ( $f_{Co} = 0.09$ )の充電プロファイルとセル内圧力変化．電流密度:  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ ．

充電電気量に満たない電気量で放電すると、電極の酸化部分が残留し、繰り返し回数の増大により酸化部分が蓄積され過充電による酸素発生を伴う分解の原因となり、電極を著しく劣化させる。この劣化を防ぐため、放電時には酸化したままの部分を残さないように、定電流放電で下部カットオフ電圧に達した時点の放電電気量が充電電気量よりも下回る場合、その電圧に保った放電を続けることで充電電気量分を放電するモード（CC (constant current)–CV(constant voltage)モード）で行った。図 2.15 に充放電電気量を  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  に制御し繰り返し充放電を行った際の充放電プロファイルを示す。充電末端、放電末端の分極は徐々に増大したが、50 サイクル以上の充放電が可能であった。初回充放電は同条件の測定であるので当然ながら図 2.6, 図 2.10 での振る舞いと同様であったが、続く 2 サイクル目の充電挙動は  $\text{C(II,III)L}$  の充電挙動と類似し、充電初期に  $\text{Co}^{2+}$  の酸化反応に帰属される  $2.3 \text{ V}$  プラトー領域が見られた。これは、初回放電時に  $\text{Co}^{2+}$  が生成したことを示唆する。さらにサイクルを繰り返したとき、放電後期の分極が大きくなり、また充電側の  $2.3 \text{ V}$  プラトー領域が増大した。サイクル数の増大に伴い  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  レドックス反応の電気量が増大したと考えられる。一方で、充電末期の電圧や放電時の  $2.9 \text{ V}$  プラトー領域はほとんど変化しなかった。2.3.4 節で述べるようにこれらの領域では過酸化物生成消失反応が進行することから、過酸化物イオンの生成消失反応が高い繰り返し特性を持つことが示された。

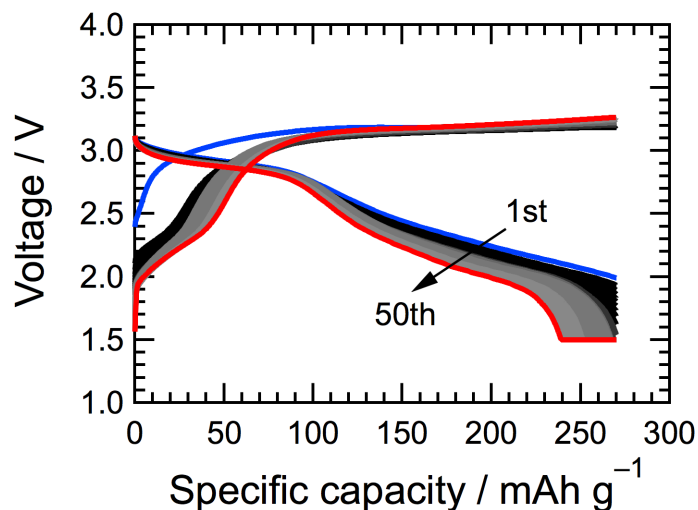


図 2.15.  $\text{C(III)L}$  ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ ) の充放電プロファイル。電流密度:  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ 。

図 2.16 に C(III)L ( $f_{Co} = 0.09$ )を異なる電流密度で放電した際のセル電圧のプロファイルを示した。6 回サイクルの間で、放電時の電流密度はサイクル順に  $22.5 \rightarrow 22.5 \rightarrow 100 \rightarrow 500 \rightarrow 1000 \rightarrow 22.5 \text{ mA g}^{-1}$  で測定し、充電は毎回  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$  で  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  まで行った。前サイクルの情報，すなわち酸化したままの部分を残さないために CC-CV モードで行った。充電電圧は 2nd サイクル以降で完全に重なっており，また  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$  で放電した 2 サイクル目と 6 サイクル目の放電電圧曲線が重なっていたことから，2~5 サイクルの放電電圧の挙動にはサイクルを繰り返したことによる変化は現れておらず，電流密度による変化だけが現れていると考えてよい。 $1000 \text{ mA g}^{-1}$  でも定電流部分で  $170 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量の放電が可能であり，大きな電流での放電が可能であった（高負荷性能を示した）。また，高電圧側の平坦部分は電気量の電流密度への依存性が小さく，同時に分極も小さかったことから，この領域は，特に高い負荷特性を持つことが明らかとなった。

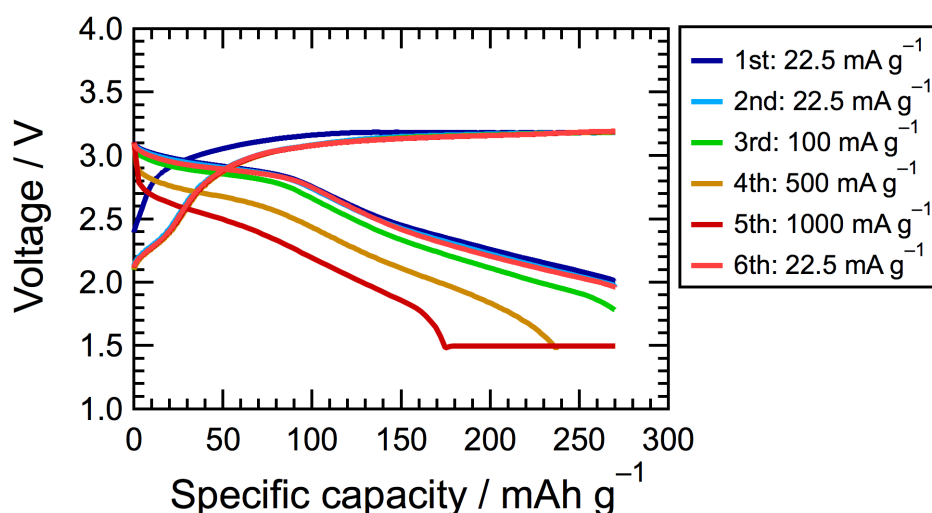


図 2.16. C(III)L ( $f_{Co} = 0.09$ )の充放電プロファイル。

### 2.3.5. C(III)L ( $f_{\text{Co}} = 0.09$ )の充放電時の反応解析

図 2.17 に充放電前後の Co  $K$ -edge XANES スペクトルを示す. 吸収端エネルギーは充電によって高エネルギー側にシフトし, 放電で低エネルギー側にシフトした. 充電前は  $\text{Co}^{3+}$  であることから, これらのシフトから  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  のレドックス反応の進行が示唆された. 図 2.18 に充放電時の電圧変化と Normalized absorption が 0.7 の時の吸収端エネルギーの変化を示す. 充電初期ならびに放電末期で吸収端エネルギーは大きく変化し, 充電時の 3.2 V プラトー領域や放電時の 2.9 V プラトー領域ではほとんど変化せず,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  レドックス反応は低電圧領域で進行することが示された.

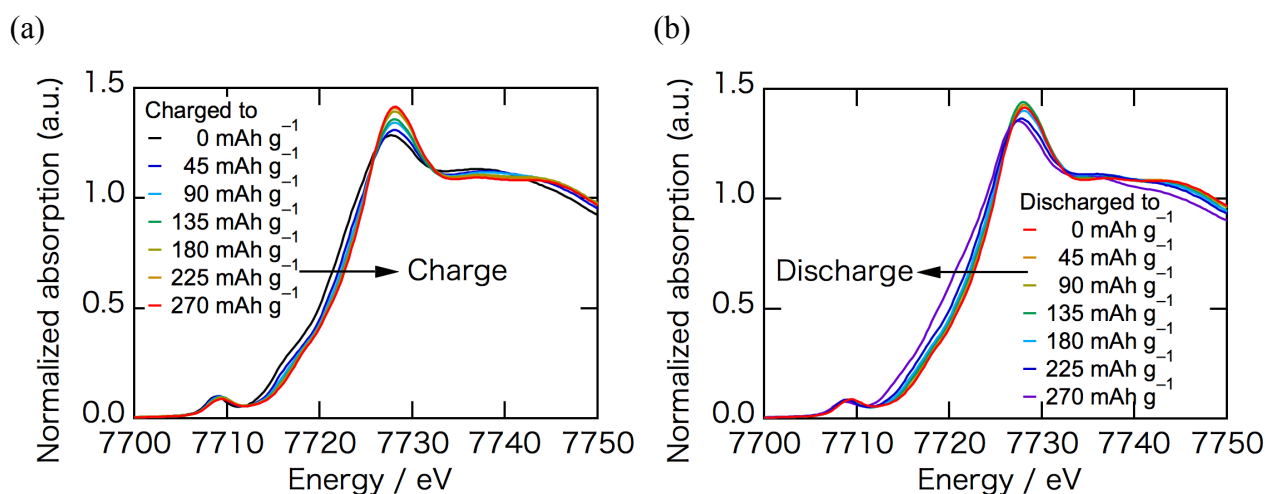


図 2.17. (a)充電時, (b)放電時の Co  $K$ -edge XANES スペクトル.

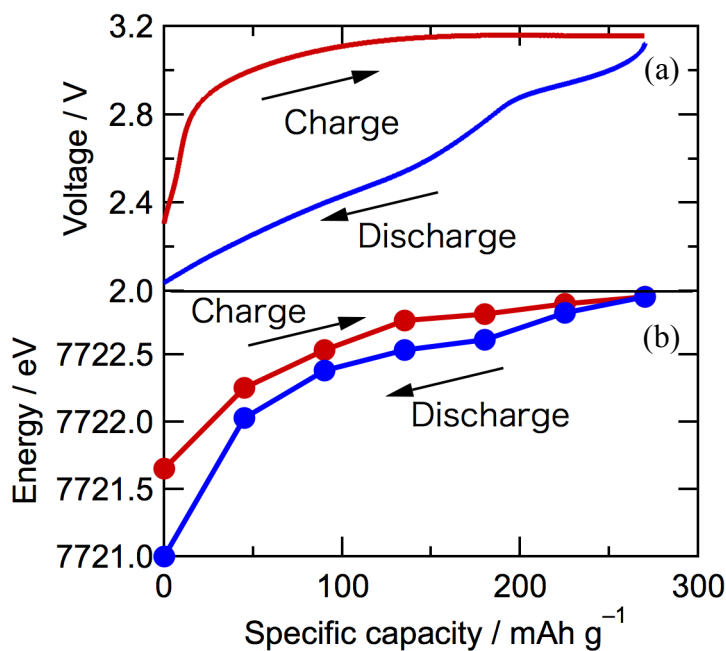


図 2.18. 充放電時の(a)電圧変化及び(b)Co  $K$  吸収端エネルギー. 吸収端エネルギーは Normalized absorption が 0.7 となる値をプロットした.

図 2.19 に充放電時の電圧変化及び定量分析によって求めた過酸化物量を示す．過酸化物量は充放電震度が  $90\text{--}270\text{ mAh g}^{-1}$  の領域で増減した，すなわち充電時は  $3.2\text{ V}$  プラトー領域で，放電時は  $2.9\text{ V}$  プラトー領域と  $2.5\text{ V}$  以下スロープ領域の前半で過酸化物生成消失反応が進行した．充電時の生成領域と放電時の消失領域は重なったことから，過酸化物生成消失反応の可逆性の高さが示された．

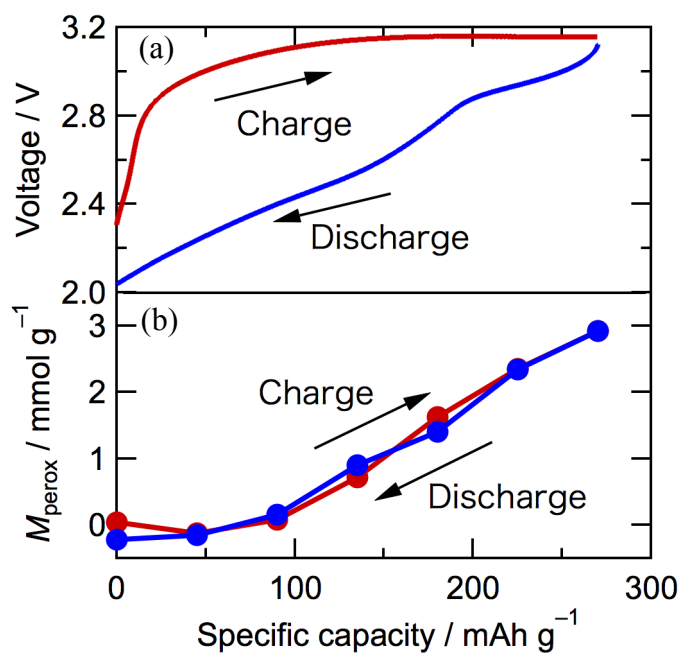


図 2.19. 充放電時の(a)電圧変化及び(b)過酸化物定量結果.



第1章で述べたように、上記過酸化物定量分析は試料を分解し発生した酸素を過酸化物由来と仮定して見積もったものである。分光学的には充放電過程の過酸化物生成消失は観察出来ていなかった。そこで本研究では O *K*-edge X 線吸収分光による過酸化物の分光学的観察を行った。

図 2.20 に充放電前後の試料の O *K*-edge XANES スペクトルを示す。(a,b)は充電時、(c,d)は放電時のスペクトルを示し、(a,c)には全電子収量法(EY)によって得られたスペクトル、(b,d)には蛍光収量法(FY)によって得られたスペクトルを示す。0–90 mAh g<sup>-1</sup> 充電では EY, FY ともに 529 eV にピークが現れた。これは、混成軌道からの電子引き抜き、すなわちホール注入反応に相当する。90–180 mAh g<sup>-1</sup> 充電では EY, FY ともに 531.5 eV にピークが現れ、過酸化物の O-O σ\* 軌道への励起に帰属された<sup>[12]</sup>。すなわち、分光学的に過酸化物の観測に成功した。また、EY で 534 eV, FY で 535 eV のピーク強度が減少した。このピークは Li<sub>2</sub>O 骨格の酸素由来であり、CDL 量の減少が示唆された。過酸化物種は CDL の酸素から生成すると考えられるため、このピーク強度の減少は妥当である。180–270 mAh g<sup>-1</sup> 充電では、EY では 531.5 eV のピーク強度が減少し、FY では増大した。EY では試料の表面情報を、FY ではバルク情報を反映するため、過酸化物生成は表面から進行することが示唆された。

放電時には 0–90 mAh g<sup>-1</sup> で EY では 531.5 eV のピークが消失したが、FY では残存しており、90–180 mAh g<sup>-1</sup> 放電領域で消失した。531.5 eV のピーク消失は過酸化物の消失を示唆しており、この反応は表面から進行することが示唆された。

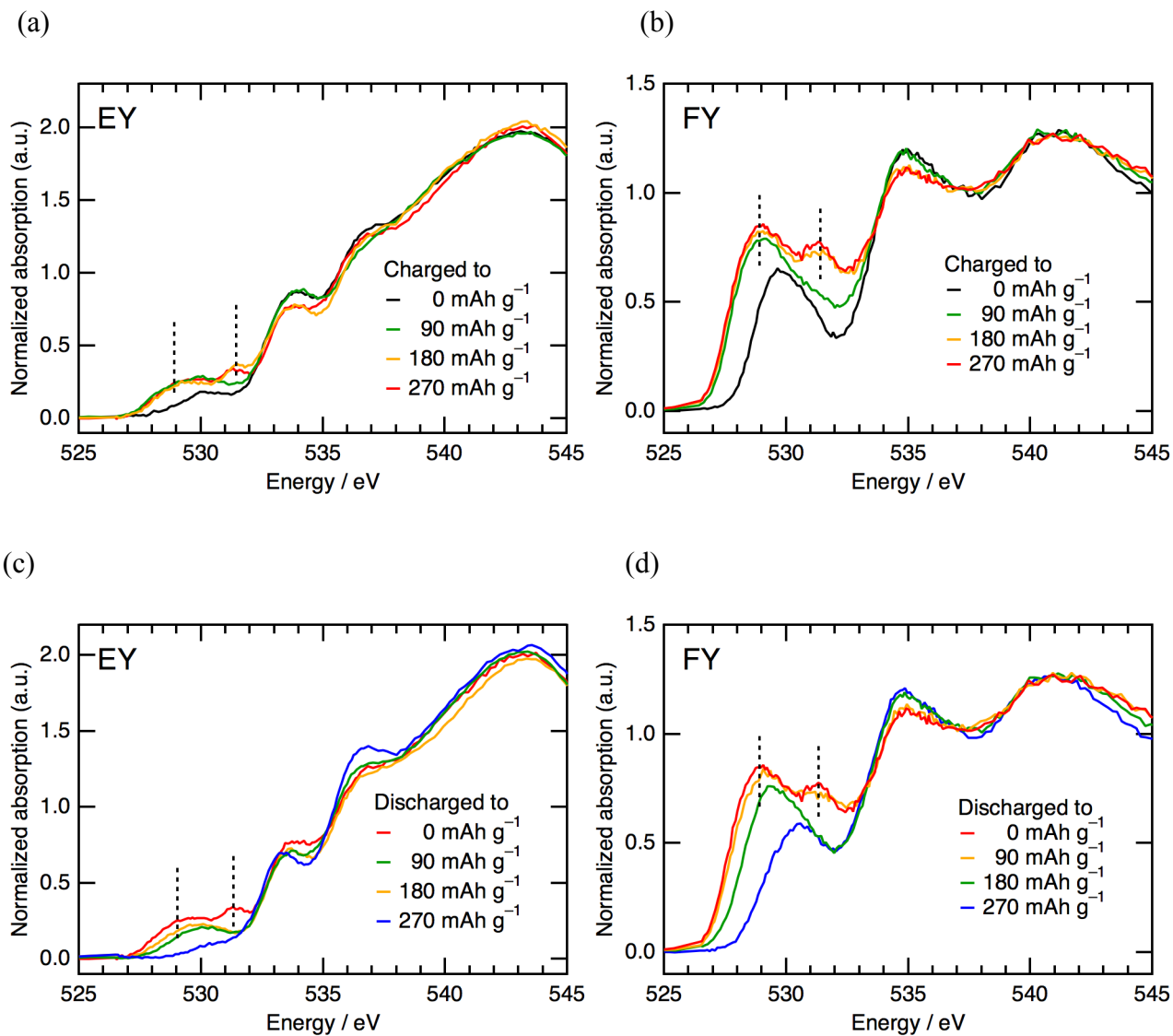


図 2.20. 充放電前後の電極の O *K*-edge XANES スペクトル. (a)充電時, (b)放電時.

### 2.3.6 磁化挙動

これまでに明らかにした通り, C(III)L は良好なサイクル特性, 放電負荷特性を示す. これは C(III)L が高い導電性を有することが一つの原因として考えられる. 一方で C(III)L では絶縁体の  $\text{Li}_2\text{O}$  に対して  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Li})$  で表現した場合 0.06 程度しかドーピングされておらず, 導電性の発現機構が不明であった. C(III)L 中の Co 由来の電子の局在, 非局在性を定量的に調べるため, C(III)L の磁気測定を行った. 図 2.21(a)に直流磁化率の温度依存性, (b)に直流磁化率の逆数の温度依存性を示す. C(III)L は 2–300 K で常磁性を示したが, 磁化率の逆数は温度に対して直線的ではなかった, すなわち, 温度に依存しない常磁性成分の存在が示唆された. 実際に温度に依存しない常磁性成分  $\chi_0$  を考慮したキュリー・ワイス式(下式)でよくフィットできた.

$$\chi = C/(T - \Theta) + \chi_0 \quad (2-4)$$

フィッティングの結果, キュリー一定数  $C = 6.08(1) \times 10^{-3} \text{ emu K g}^{-1}$ , ワイス温度  $\Theta = -11.1(1) \text{ K}$ ,  $\chi_0 = 4.62(5) \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$  となった. C(III)L に含まれる  $\text{LiCoO}_2$  中の  $\text{Co}^{3+}$  イオンは低スピン状態で非磁性であるため, 局在スピンは CDL 中の  $\text{Co}^{3+}$  イオンのみ持つ. 試料が XRD から求めた組成  $0.95(\text{Li}_{0.83}\text{Co}_{0.06})_2\text{O} + 0.05\text{LiCoO}_2$  と仮定し, CDL 中の Co イオンあたりのスピン数( $S$ )を求めると  $S = 1.61(4)$  となった. この値は  $S = 2$  よりも  $S = 3/2$  に近い. この挙動に関して CDL 中の Co ドーピング量に対する依存性を調べたところ(図 2.22a), Co ドーピング量の増大に伴い  $S$  が 2 から  $3/2$  に減少する挙動が見られた. CDL 中の Co イオンは四面体配位であることを考慮すると, この結果は CDL 中で Co イオンの 78%が 3 価( $d^6$ ,  $S = 2$ )ではなく 2 価( $d^7$ ,  $S = 1.5$ )として存在することを示唆する. この電子状態は,  $\text{Co}^{3+}$  イオンが結合している酸素から電子を受け取り  $\text{Co}^{2+}$  イオンに, かつ O  $2p$  軌道に生成した電子ホールが非局在化することで説明ができる(図 2.23). 非局在化したホールはパウリ常磁性を示すことから,  $\chi_0$  はパウリ常磁性による成分と考えてよい. 実際に  $\chi_0$  は Co ドーピング量の増大とともに増加が見られた(図 2.22b). 局在スピンの遍歴性を示す例として, パイロクロア化合物  $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  で報告されている<sup>[13]</sup>. この非局在ホールが導電性を担っていると考えられる. 一方で, 2.3.1 節で述べたようにヨードメトリー分析, Co  $K$ -edge XANES から C(III)L 中の Co イオンは 3 価であるという実験結果も見られた. ヨードメトリーは試料全体の酸化数しか測定できないために 3 価として測定されたと考えられる. Co  $K$ -edge XANES に関して, Co ドーピング量の異なる CDL のスペクトルでは吸収端はほとんど変化が見られなかった(図 2.24). 一方で, 7730 eV の white line ピーク及び 7740 eV のピーク高さには差が見られており, 磁化率から推察した Co の電子状態を説明可能かどうか今後の慎重な検討が必要である.

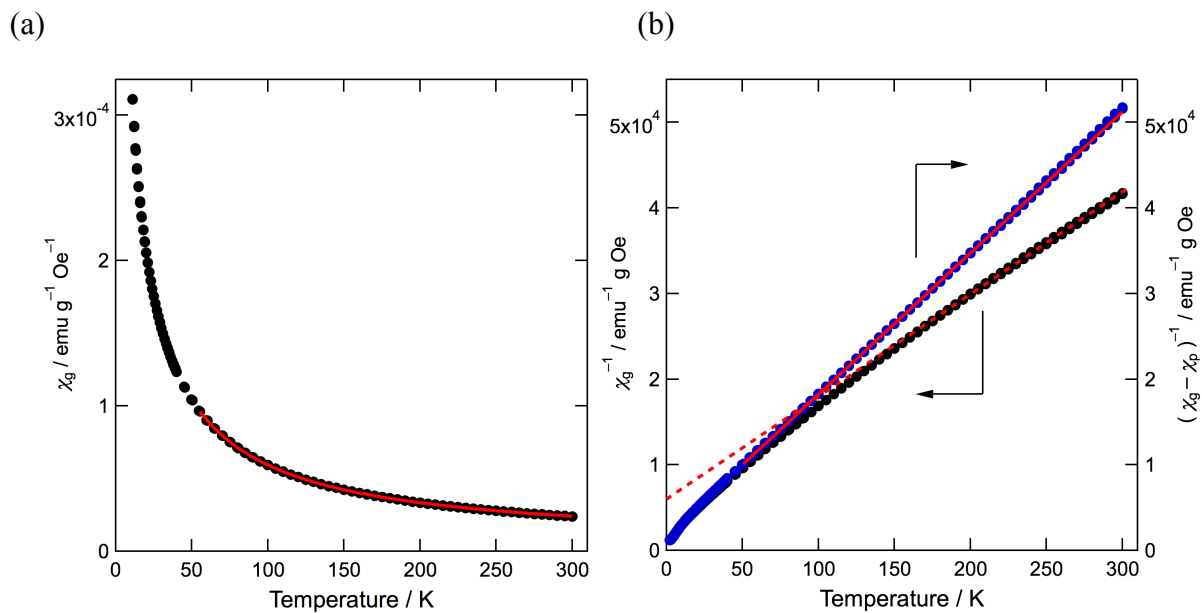


図 2.21. (a)直流磁化率の温度依存性. 式(2-4)を用いたフィッティング結果を赤曲線で示す. (b)直流磁化率の逆数の温度依存性(黒色). 温度に依存しない常磁性を考慮した場合を青色でプロットした.

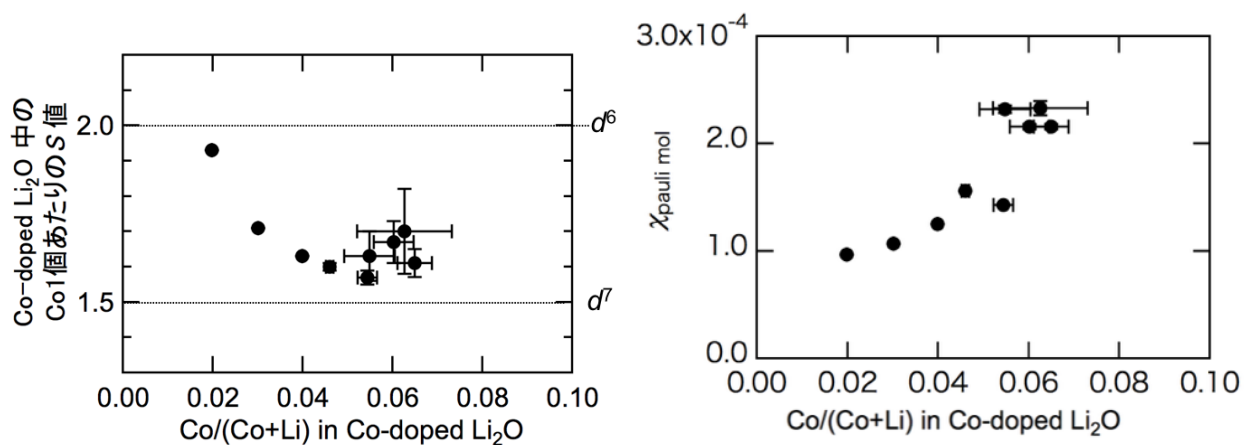


図 2.22. (a)Co ドープ量と S 値の関係. (b)温度に依存しない常磁性の Co ドープ量に対する依存性.

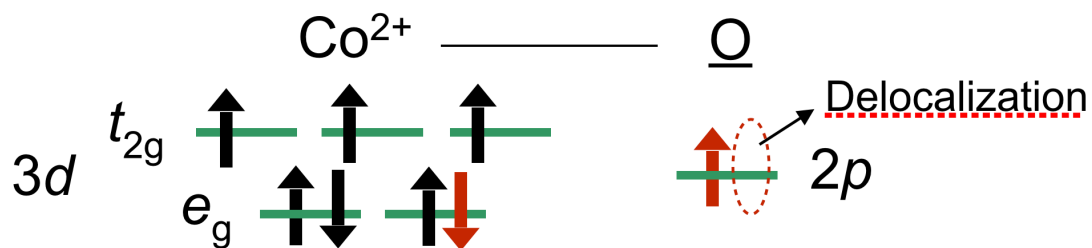


図 2.23. CDL 中の電子状態モデル.

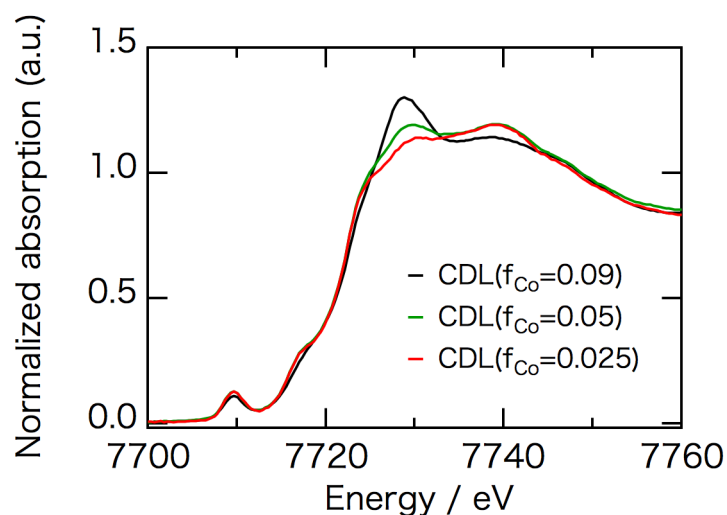


図 2.24. CDL の Co K-edge XANES スペクトル.

交流磁化率の実数成分の温度依存性を図 2.25 に示す. 交流磁化率の実数成分は温度に対して山なりに変化し, またピークトップの温度は周波数依存性を示した. この挙動はスピングラス挙動として説明することができる. スピングラスは Cu などの非磁性金属中に Fe などの磁性金属が  $10^{-3}$ -数%固溶した系で発現する<sup>[14]</sup>. 非磁性金属中で磁性金属はランダムに分布し, それぞれが伝導電子を介して相互作用(RKKY 相互作用<sup>[15]</sup>)し, 局在モーメントは乱雑な方向を向く. この状態で低温に下げるとそれぞれのスピンは乱雑の状態のまま凍結しスピングラス化する. CDL では磁性イオン(Co)が  $\text{Li}_2\text{O}$  で希釈された系と考えることができ, また, 伝導キャリアとしては非局在化した O  $2p$  電子ホールが担うことでスピングラス挙動を示したと考えられる.

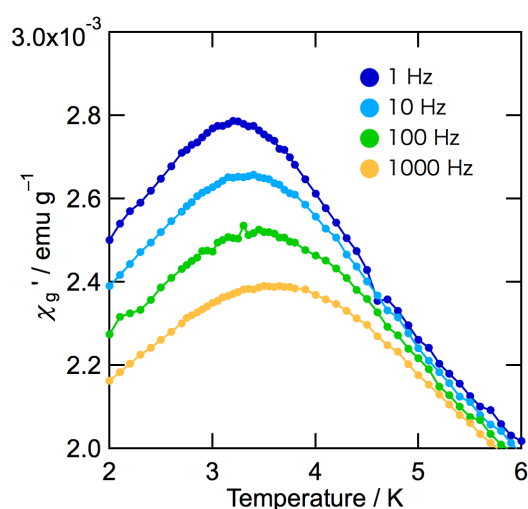


図 2.25. 交流磁化率の実数成分の温度依存性.

## 2.4. 結言

本章では、コバルトドーブ酸化リチウム(Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$ , CDL)の性能向上、充放電反応の解明を行った。コバルト源材料、コバルト添加量の最適化によって得られたコバルトドーブ酸化リチウムは本研究以前の充放電性能 ( $200 \text{ mAh g}^{-1}$  充放電を 15 サイクル)を上回る性能( $270 \text{ mAh g}^{-1}$  充放電が 50 サイクル)を示した。また O *K*-edge XANES 測定によって、過酸化物の電気化学的生成・消失を分光学的に観測することに成功した。同時に、充放電反応への酸素  $2p$  電子ホール生成消失の寄与も明らかにし、Co *K*-edge XANES、過酸化物定量分析と合わせることで充放電反応全体の解明が進んだ。また、コバルトドーブ酸化リチウムの導電性発現機構について磁化挙動から考察し、コバルトの  $3d$  軌道への電荷移動によって生成した酸素  $2p$  電子ホールが非局在化し導電性が発現すると推定された。

## 2.5. 参考文献

- [1] S. Okuoka, Y. Ogasawara, Y. Suga, M. Hibino, T. Kudo, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, Y. Yamada, A. Yamada, M. Oshima, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, N. Mizuno, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5684.
- [2] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15–20.
- [3] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537–541.
- [4] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 572–584.
- [5] G. A. Waychunas *American Mineralogist* 72 (1987) 89–101.
- [6] V. A. Maroni, C. S. Johnson, S. C. M. Rood, A. J. Kropf, D. A. Bass, *Appl. Spectroscopy* 67 (2013) 903–912.
- [7] T. Sasaki, Y. Ukyo, P. Novák, *Nat. Mater.* 12 (2013) 569–575.
- [8] A. Netz, R. A. Huggins, *Solid State Ionics* 175 (2004) 215–219.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [10] H. Toraya, N. Masciocchi, W. Parrish, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1538–1543.
- [11] L. A. Montoro, M. Abbate, J. M. Rosolen, *Electrochem. Solid-State Letters* 3 (2000) 410–412.
- [12] Y.-C. Lu, D. G. Kwabi, K. P. C. Yao, J. R. Harding, J. Zhou, L. Zuin, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2999–3007.
- [13] T. Taniguchi, T. Munenaka, H. Sato, *J. Physics: Conference Series* 145 (2009) 012017.
- [14] 安達健吾, 「化合物磁性 局在スピン系」, 裳華房.
- [15] a) M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99; b) T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* 16 (1956) 45, 58; c) K. Yoshida, *Phys. Rev.* 106 (1957) 893.

## 第 3 章

コバルト以外の後期  $3d$  遷移金属ドーブ

酸化リチウムの合成・特性評価

### 3.1. 緒言

第2章ではコバルトドーピング酸化リチウムの最適化を行い、反応メカニズムを調べた。通常は  $\text{Li}_2\text{O}$  中では進行しない  $\text{O}^{2-}$  から  $\text{O}_2^{2-}$  への酸化がコバルトドーピングによってはじめて可能となったことから、コバルトドーピングに起因する  $\text{O } 2p$  電子ホールの電気化学的生成が  $\text{O}_2^{2-}$  生成の前反応として重要な役割を果たしている可能性が考えられる。

メカニズム解明、容量増大化、サイクル性向上の観点からコバルト以外の酸化リチウムへのドーピングを行った結果、鉄、ニッケル、銅をドーピングした酸化リチウム正極において、過酸化物生成消失反応を含む充放電特性を示した。本章ではその中で電極として実際に使用する際に有利なベース金属の鉄、銅を用いた系に関して詳細に構造評価、電気化学特性評価を行い、ドーピング金属種ごとの充放電挙動の類似性、相違性について記述する。

### 3.2. 実験

第2章と異なる事項、特筆すべき事項のみ記す。

#### 3.2.1. 試薬

本章で新たに使用した正極材料合成の試薬については、マンガン(III)酸リチウム ( $\text{LiMnO}_2$ )、 $\alpha$ -鉄酸リチウム ( $\alpha\text{-LiFeO}_2$ )、及びニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) は豊島製作所、酸化鉄(II) ( $\text{FeO}$ ) 及び酸化鉄(II,III) ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は高純度化学、酸化鉄(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は和光純薬工業、酸化銅(II) ( $\text{CuO}$ ) は関東化学から購入した。

#### 3.2.2. 合成

試料は酸化リチウムと遷移金属酸化物との遊星ボールミルによるメカノケミカル反応によって合成した。遷移金属酸化物として、マンガン源には  $\text{LiMnO}_2$ 、鉄源には  $\text{LiFeO}_2$ 、コバルト源には  $\text{LiCoO}_2$ 、ニッケル源には  $\text{LiNiO}_2$ 、銅源には  $\text{CuO}$  を用いた<sup>1</sup>。試料は前章と同様に遊星ボールミルによるメカノケミカル反応によって合成した。

#### 3.2.3. 測定

##### 粉末 X 線回折(XRD)

ピーク強度解析は RIETAN-FP<sup>[1]</sup> による Rietveld 法にて行った。充放電前後の電極測定時には、充放電試験後の電極を EC-DEC, DEC の順に洗浄し、真空乾燥後に測定を行った。

##### X 線吸収分光(XAS)

Fe *K*-edge XAFS スペクトルはあいち SR の BL5S1 にて測定した。また、Cu *K*-edge XAFS スペクトルは同施設の BL5S2 にて測定した。キャリブレーションは金属箔を用い、XANES

---

<sup>1</sup> 本研究以前の研究で、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$  を遷移金属源とした試料の充放電特性が調べられたが、いずれも添加した遷移金属の 1 電子レドックス以上の放電容量を示さなかったため、本研究では実施していない。



スペクトルは Athena を，広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルは Artemis を用いて解析した<sup>[2]</sup>．測定用正極(活物質：AB：PTFE = 75：20：5)は  $4.5 \text{ mA g}^{-1}$  で充放電試験後，EC-DEC，DEC の順に洗浄，真空乾燥後に測定を行った．

### <sup>57</sup>Fe Mössbauer 分光分析

測定は東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻山田・大久保研究室所有の <sup>57</sup>Fe Mössbauer 分光装置にて行った．試料は Al ラミジップに密閉して測定した．測定範囲は  $\pm 8 \text{ mm s}^{-1}$  とし， $\alpha$ -Fe のスペクトルを用いてキャリブレーションを行った．測定用正極(活物質：AB：PTFE = 78：20：5)は  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$  で充放電試験後，EC-DEC，DEC の順に洗浄，真空乾燥後に測定を行った．

## 3.3. 結果と考察

### 3.3.1. 後期 3d 遷移金属をドーピングした酸化リチウムの充放電特性

図 3.1 に Mn, Fe, Co, Ni,あるいは Cu をドーピングした酸化リチウムの充放電プロファイルを示す．いずれの試料も 1.5–3.5 V の領域で充放電が進行した．特に，Fe, Ni あるいは Cu をドーピングした試料は Co-doped Li<sub>2</sub>O と同様に充電時の 3.2 V プラトー領域，放電時の 2.9 V プラトー領域が観察された．Co-doped Li<sub>2</sub>O におけるこれらの領域での反応は過酸化物イオンの生成・消失反応であり，Fe, Ni あるいは Cu をドーピングした試料においても過酸化物イオンの生成・消失反応の進行が示唆された．一方，Mn をドーピングした試料に関しても充電時および放電時にそれぞれ 3.4 V および 2.8 V のプラトー領域が観察され，過酸化物イオンの生成消失が示唆されたが，他の系と比べて分極が大きく，放電容量も小さかった．また，Ni をドーピングした試料では図 3.2 に示すように合成時のロット差による充放電挙動の大きな違いが見られ，再現性が乏しかった．Ni をドーピングした試料に関して現段階では安定した合成方法が確立できておらず，合成方法の検討が必要な段階であり，構造や充放電特性を議論できる段階には至っていない．これらの点を踏まえ，以降では Fe ドープおよび Cu ドープ酸化リチウムについて詳細に構造を調べ，充放電反応の解析を行い，Co ドープの場合との類似点・相違点について調べた．

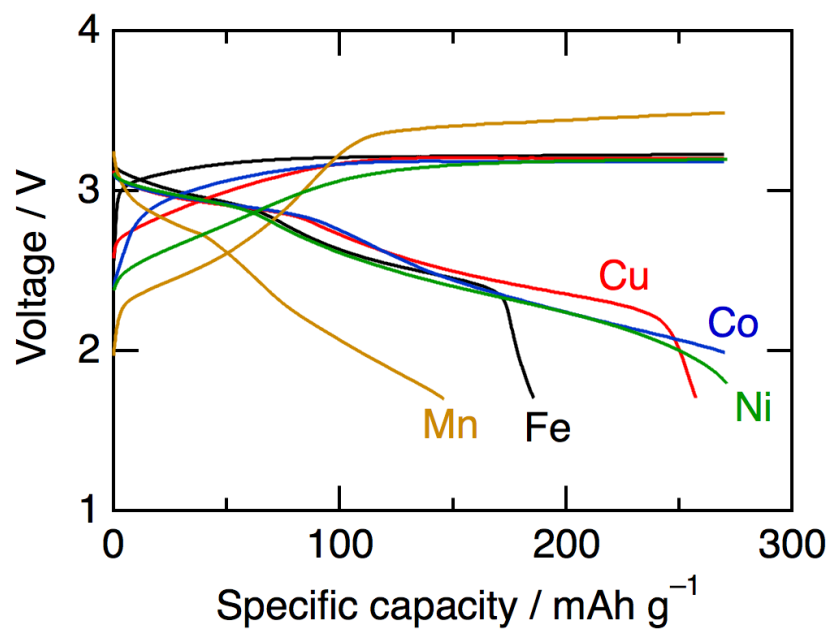


図 3.1. 種々の後期 3d 遷移金属をドーブした酸化リチウムの充放電プロファイル. 電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>.

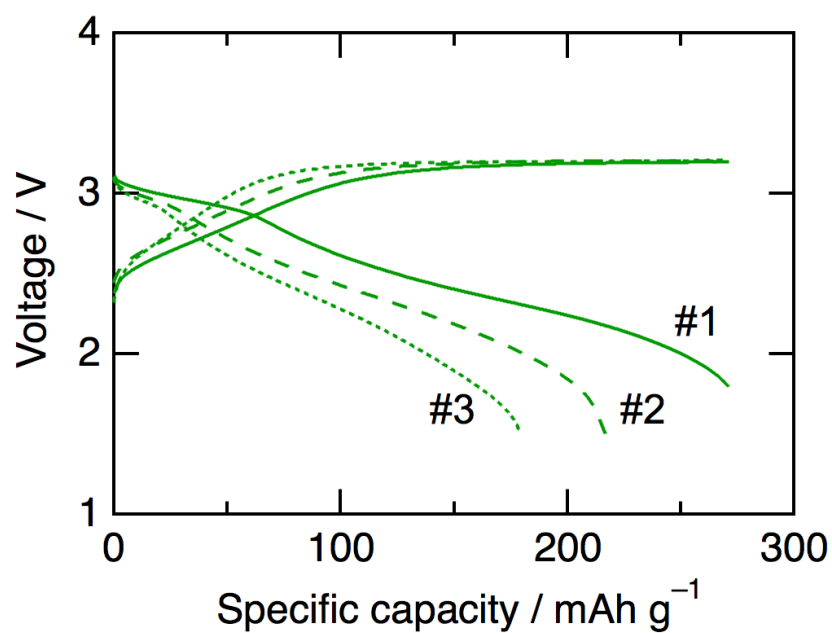


図 3.2. 同条件で合成したニッケルドープ酸化リチウムの充放電プロファイル. 図中の#1-3 はロット番号を表す. 電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>.

### 3.3.2. 鉄ドーピング酸化リチウム

#### 3.3.2.1. 合成条件の最適化

図 3.3a に種々の Fe 源材料から合成した試料の充放電プロファイルを示す.  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> の場合のみ放電容量が大きく, 他の Fe 源では同程度の容量となった. 現段階では理由は明らかではないが,  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> は岩塩型構造であり, カチオンサイトに Li<sup>+</sup> イオンと Fe<sup>3+</sup> とがランダムに配置されているため, Li<sub>2</sub>O のリチウム位置に Fe<sup>3+</sup> イオンがランダムに置換する反応が速やかに進んだ可能性がある. 合成時の  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> の添加量を変えた際の充放電プロファイルを図 3.3b に示す. 添加量が Fe/(Fe+Li) = 0.10 の時にもっとも大きな容量・良好なサイクル特性を示した. 以降では Fe 源材料を  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, Fe/(Fe+Li) = 0.10 の試料に対し詳細なキャラクタリゼーションを行った.

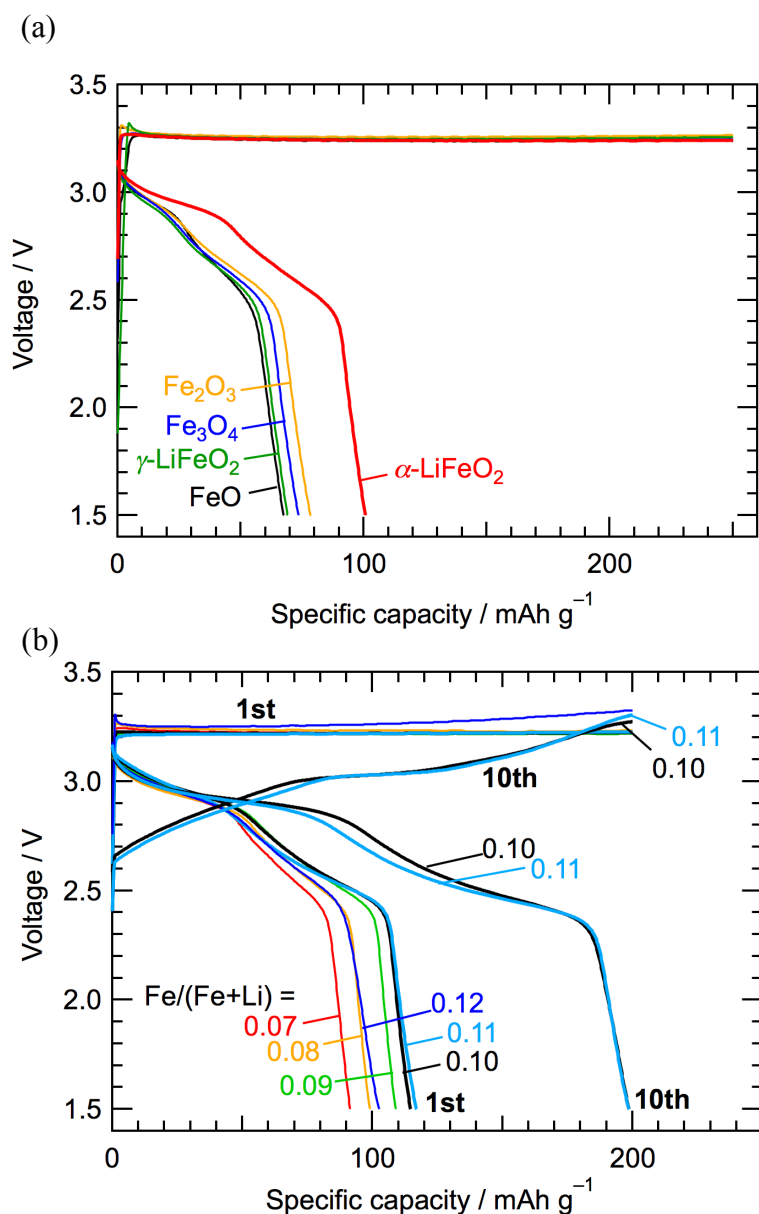


図 3.3. (a) 種々の Fe 源材料から合成した試料の充放電プロファイル. (b)  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> の添加量を変えた際の充放電プロファイル. 電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>.

### 3.3.2.2. 構造

図 3.4a に鉄ドーパ酸化リチウム試料の  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer スペクトルを示す。スペクトルは単一のダブルット成分でフィッティングでき、同位体シフト( $\text{IS} = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$ )及び四重極分裂( $\text{QS} = 0.95 \text{ mm s}^{-1}$ )の値から四面体配位  $\text{Fe}^{3+}$  イオンに帰属された。図 3.4b に試料の Fe  $K$ -edge XANES スペクトルを示す。参照試料として四面体配位  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのみを含む  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  のスペクトルも併せて示した。これら二つのスペクトルは 7100–7140 eV の範囲で特徴がほぼ一致しており、FDL 中の Fe イオンが  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  と類似した電子状態をとることが示された。以上から、FDL 中の Fe イオンは 3 価四面体配位であることが明らかとなった。

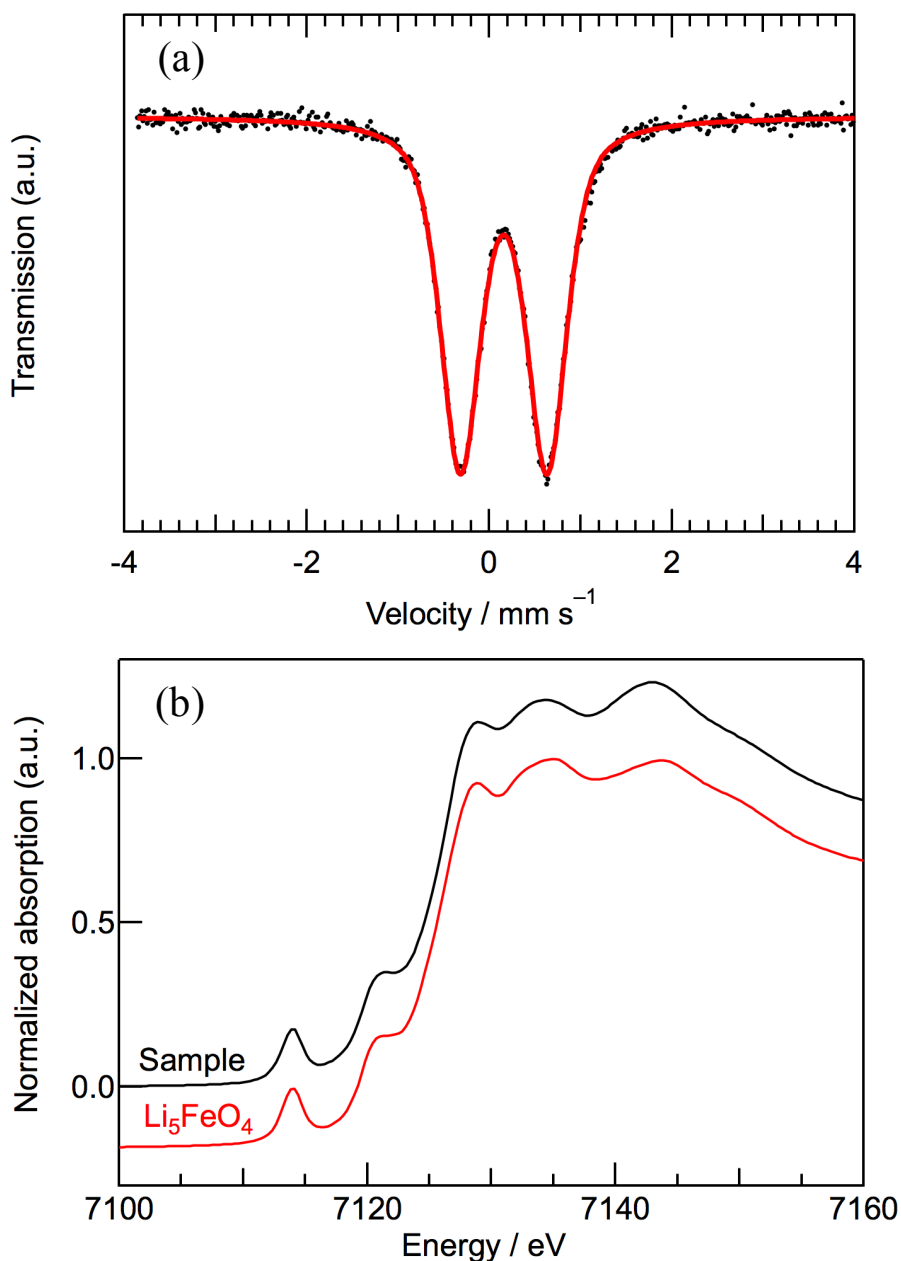


図 3.4. (a)試料の  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer スペクトル。 (b) Fe  $K$ -edge XANES スペクトル。

図 3.5 に試料の XRD パターン及び Rietveld 解析によるフィッティングカーブを示す。出発物質の  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> 由来のピークは消失し、高温相の Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> (HT-Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>) に帰属されるピークとブロード化した Li<sub>2</sub>O のピークが見られた。遊星ボールミルに用いた YSZ ボール由来の ZrO<sub>2</sub> ピークも低強度ながら観察された。Li<sub>2</sub>O に帰属されるピークのうち 200 ピークの強度はかなり小さかった。これは、第 1 章で述べた通り結晶構造因子が Li の Fe による置換量の増大に伴い  $|F_{200}|^2/|F_{111}|^2$  が減少するためであり、Li イオンがランダムに Fe イオンに置換されていることが示唆された。この Li がランダムに Fe によって部分置換された相を以後 disordered-FDL(d-FDL) と称する。d-FDL の構造を図 3.6a に示す。前述のようにこの構造中の四面体配位 Fe<sup>3+</sup> は <sup>57</sup>Fe Mössbauer 分光スペクトルによっても支持された。一方、HT-Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> は Li<sub>2</sub>O 中の Li イオンが規則正しく Fe イオンや空孔に置換された構造をしており(図 3.6b), ordered-FDL(o-FDL, (Li<sub>5/8</sub>Fe<sub>1/8</sub>)<sub>2</sub>O) と考えることができる。ここで d-FDL の格子定数は 4.6089(5) Å であり、Li<sub>2</sub>O の 4.617 Å と比べて小さかった。d-FDL の化学式当たり体積 (24.476(8) Å<sup>3</sup>) は Li<sub>2</sub>O (24.60 Å<sup>3</sup>) と o-FDL (24.36 Å<sup>3</sup>) の間にあり、d-FDL 中の Fe ドープ量は o-FDL (Fe/(Li+Fe) = 0.167) よりも小さいと考えられる。このことは次に述べるリートベルト解析によって確認された。

d-FDL, o-FDL, および上述の通りミリング時にボールから削られた ZrO<sub>2</sub> を成分としたリートベルト解析の結果を表 3.1 に示す。d-FDL の組成は (Li<sub>0.82</sub>Fe<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>O であり、ZrO<sub>2</sub> を除いた FDL の組成は 0.89(2) d-FDL + 0.11(2) o-FDL となった。これらの結果はすべての Fe<sup>3+</sup> イオンが逆ホタル石型構造を持つ Li<sub>2</sub>O の Li イオンサイトに存在し、そのうちの半分の Fe<sup>3+</sup> イオンは規則正しく配列した Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> に含まれることを示している。すべての Fe<sup>3+</sup> イオンが Li<sub>2</sub>O の Li イオンサイトに置換されているため、d-FDL, および o-FDL からなる本試料は全体として FDL とみなすことができる。

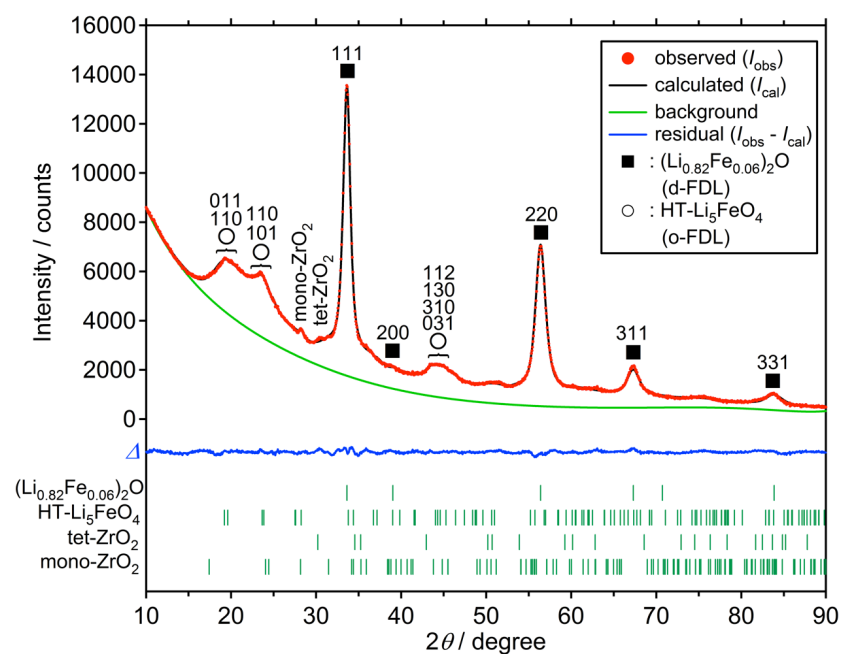
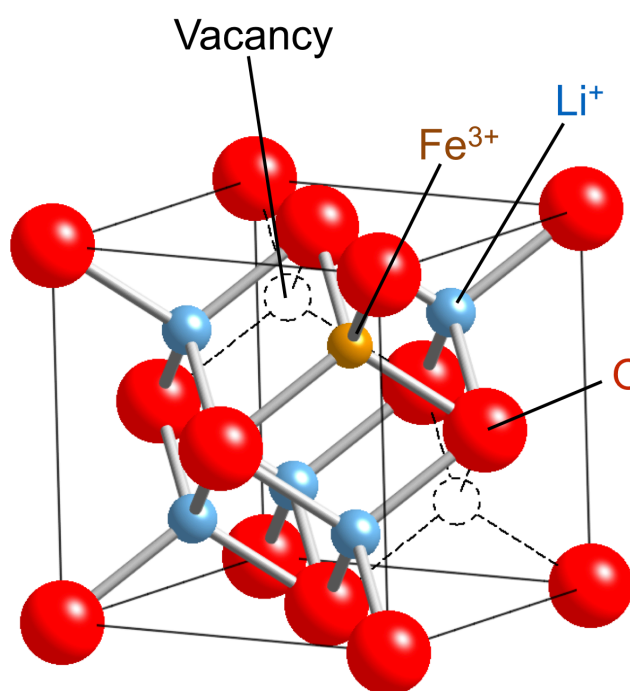


図 3.5. 試料の XRD パターンと Rietveld 解析によるフィッティングカーブ.

(a)



(b)

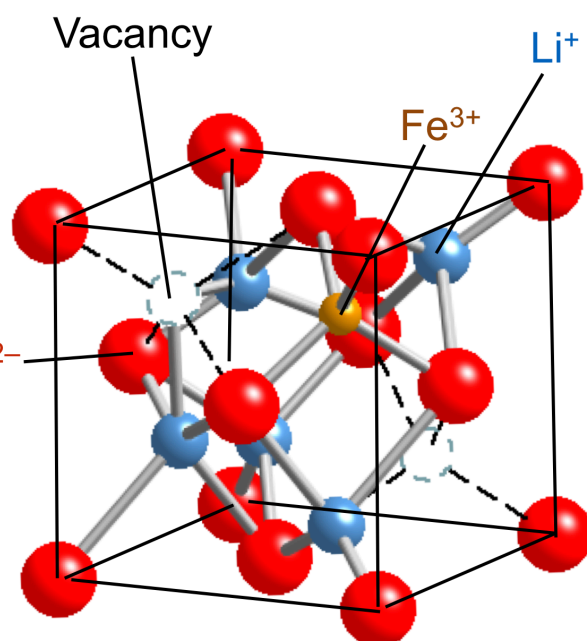


図 3.6. (a) disordered FDL (d-FDL)及び(b) HT-Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> (o-FDL)の結晶構造.

表.3.1. リートベルト解析結果.

$R_{wp} = 1.97\%$ , $R_p = 1.35\%$ , $R_R = 3.33\%$ , $R_e = 1.87\%$ , $GOF = 1.11$						
Phase	Space group	Lattice parameters (Å)	Atom	Site	Occupancy (g) and atomic coordination	Fraction (mol%)
(Li <sub>0.82</sub> Fe <sub>0.06</sub> ) <sub>2</sub> O	$Fm\bar{3}m$	$a = 4.6089(5)$	Li	8c	$g = 0.82(3)$	87.9(5)
(d-FDL)			Fe	8c	$g = 0.06(1)$	
			O	4a		
HT-Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	$Pmmn$	$a = 6.24(2)$	Li1	8g	$x = 0.08(2)$	11.3(5)
(o-FDL)		$b = 6.46(2)$			$y = 0.09(2)$	
		$c = 4.61(1)$			$z = 0.81(2)$	
			Li2	2b	$z = 0.47(4)$	
			Fe	2a	$z = 0.22(1)$	
			O1	4e	$y = 0.02(1)$	
			O2	4f	$x = -0.01(1)$	
tetragonal-ZrO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	$P4_2/nmc$	$a = 3.598$	Zr	2a		0.8(4)
		$c = 5.185$	O	4d		
monoclinic-ZrO <sub>2</sub> <sup>b</sup>		$a = 5.15$	Zr	4e		0.04(1)
		$b = 5.21$	O1	4e		
		$c = 5.31$	O2	4e		
		$\beta = 99.23^\circ$				

<sup>a</sup> 110, 101, 112 ピークに対し部分プロファイル緩和を適用した.

<sup>b</sup> tetragonal-, monoclinic-ZrO<sub>2</sub> 相の結晶構造パラメーターは文献値で固定した<sup>[3,4]</sup>.

### 3.3.2.3. 充放電特性

図 3.7 に FDL の初回充電時の電圧曲線とセル内圧力変化を示す。HT-Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> の充電曲線も同時に示す。FDL は Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> と比べて 0.1 V 低い 3.2 V プラトーが観測され、電圧上昇も緩やかであった。圧力上昇は充電電気量が 250 mAh g<sup>-1</sup> に達した時に開始した。圧力上昇は Co-doped Li<sub>2</sub>O の場合と同様に酸素発生に起因すると考えられる。圧力上昇の傾きは徐々に増大し、最終的に 4 電子で 1 つの酸素が発生するレートに相当する傾きで一定になった。すなわち、このとき反応式  $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$  に従って酸素が発生していることが示唆された。酸素発生反応の不可逆性を考え、FDL の充放電電気量は 250 mAh g<sup>-1</sup> 以下に制限して行うのが適切と判断した。

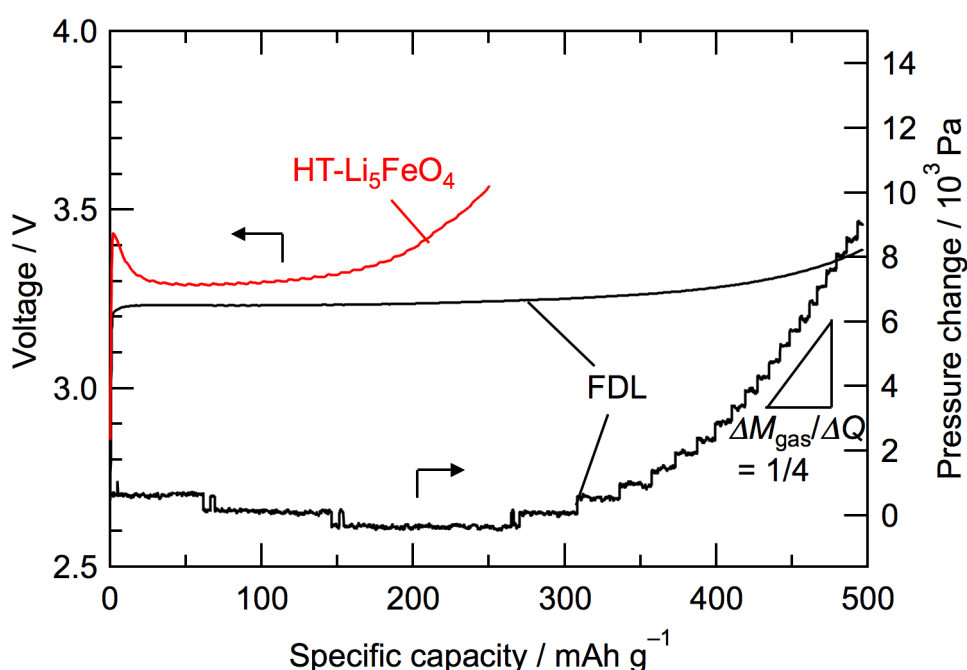


図 3.7. FDL の充電曲線及びセル内圧力変化。電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>。発生ガスの物質量を  $M_{\text{gas}}$ 、電気量を  $Q$  とした。



図 3.8 に FDL の充放電プロファイルを示す．酸素発生反応を防ぐため，毎充電の電気量は  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  で制御した．初回充電では  $3.2 \text{ V}$  プラトーのみ観測されたが，それ以降の充電では  $3.0 \text{ V}$  プラトーが現れ， $3.2 \text{ V}$  プラトーは 5 サイクル目で消失した．したがって 5 サイクル後の充電反応は初回とは異なると考えられる．放電曲線は  $2.9 \text{ V}$  のプラトー部分と  $2.7\text{--}2.3 \text{ V}$  に渡るスロープ部分から成っていた．初回のサイクルでは  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  の充電に対し  $115 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電しか進行しなかったが，サイクルを重ねると放電容量は増大し 10 サイクル目で充電電気量と同じ  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  に到達した．それまでの 10 サイクルにおける不可逆容量の総和は  $171 \text{ mAh g}^{-1}$  に達し，以降は充放電電気量のバランスが保たれた．これは FDL 中での Fe イオンが 3 価よりも高い酸化状態となって初めて可逆な充放電が可能となること，あるいは副反応が完了したかのどちらかを示唆する．10 サイクル以降では，徐々に充放電末期の分極の増大が見られたが，放電容量はほとんど変化のないまま 200 回の充放電が可能であった．

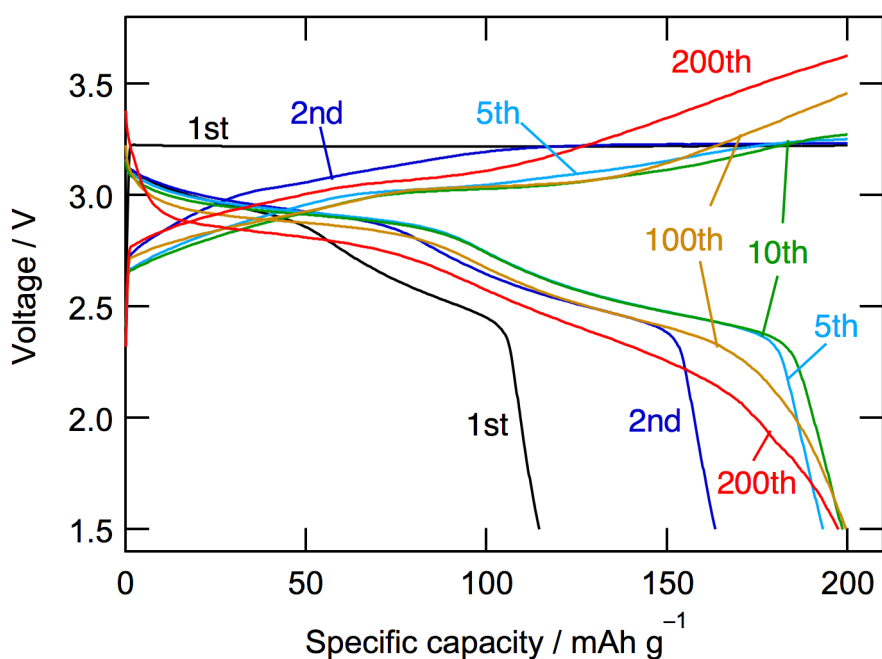


図 3.8. FDL の充放電プロファイル．電流密度:  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ ．

### 3.3.2.4. 充放電反応解析

FDL は初回充放電と 10 回目充放電とで電圧変化の挙動が異なっていたことから、初回と 10 回目充放電時の反応解析を行った。

図 3.9 に初回及び 10 回目充放電時の電圧変化(a, e),  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光分析によって求めた各 Fe イオン成分比(b, f)及び Fe イオンの平均価数(c, g), 定量分析から求めた過酸化物量(d, h)を示す。解析に用いた Mössbauer スペクトルを図 3.10 に示すが、全てのスペクトルは四面体配位  $\text{Fe}^{3+}$  イオン( $\text{tet-Fe}^{3+}$ ), 四面体配位  $\text{Fe}^{4+}$  イオン( $\text{tet-Fe}^{4+}$ ), 八面体配位  $\text{Fe}^{3+}$  イオン( $\text{oct-Fe}^{3+}$ )の 3 成分でフィッティングできた。ここで,  $\text{tet-Fe}^{3+}$ は FDL 由来,  $\text{tet-Fe}^{4+}$ は酸化された FDL 由来,  $\text{oct-Fe}^{3+}$ は後で XRD で示すように擬岩塩型  $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2$  (PC-LFO)<sup>[5]</sup>由来である。

初回充電時の 0–100  $\text{mAh g}^{-1}$ (図 a 中 A–C)では Fe イオンの酸化のみが進行し, 続く領域(図 a 中 C–E)では過酸化物の生成反応が進行した。放電時には 2.9 V プラトー(図 a 中 E–F)にて過酸化物の消失反応のみが進行し, 以降の領域(図 a 中 F–H)では Fe イオンの還元と過酸化物消失反応が同時に進行した。ここで, 放電後の過酸化物量及び Fe イオン平均価数は充電前の状態に戻っておらず, 充放電電気量の不可逆容量分として酸化状態のまま蓄積した。また,  $\text{oct-Fe}^{3+}$ 量は充電時, 放電時ともに増大した。このことから,  $\text{oct-Fe}^{3+}$ の生成反応が不可逆容量の原因であることが示唆された。

10 回目の充電開始前(図 e 中 I)の状態は, Fe イオン平均価数は 3.4 価, または 1  $\text{mmol g}^{-1}$ の過酸化物を含有していた。充電時には初期の電圧上昇領域(図 e 中 I–J)に Fe イオンの酸化と過酸化物生成が同時に進行し, 続く 3.0 V プラトー領域(図 e 中 J–L), 充電末期の電圧上昇領域(図 e 中 L–M)では過酸化物生成のみが進行した。放電反応は初回と同様に進んだが, 10 回目放電後(図 e 中 P)の Fe イオン成分比, 過酸化物量は 10 回目充電前(図 e 中 I)に戻っていた。また  $\text{oct-Fe}^{3+}$ 量は充放電でほぼ一定であった。以上から, 10 回目の充放電は可逆であることが示された。

FDL は初回と 10 回目で充放電プロファイルに差が見られた一方で充放電反応は同様であった。初回充電時の方が電圧が高く, また充電開始時にオーバーシュート(図 3.9a 矢印部分)が見られたことから, 初回充電時は PC-LFO や過酸化物を含むドメイン生成反応のために余分な分極を必要とした可能性がある。また, 初回と 10 回目で可逆性には大きな違いが見られ, 充電開始前よりも高酸化状態で充放電が可逆に進行することが明らかとなった。Fe イオンの価数変化に注目すると, 10 回目充放電時には Fe イオン全体では 3.4–3.6 価の間で変化した, 10 サイクル目までに生成した  $\text{oct-Fe}^{3+}$ は量がほとんど変化しないことから充放電に寄与しないと考えられる。 $\text{tet-Fe}$  イオンの価数変化は 3.6–4.0 価の間で変化した。コバルトドーパ酸化リチウムでは充放電前の  $\text{Co}^{3+}$ から高い可逆性を示していたが, FDL は充放電開始前よりも高い価数の時に高い可逆性を示すことが明らかとなった。上述のように  $\text{oct-Fe}^{3+}$ の生成が不可逆容量と深く関連していることも併せて考えると,  $\text{tet-Fe}^{3+}$ の  $\text{tet-Fe}^{4+}$ への酸化の際に  $\text{oct-Fe}^{3+}$ が生成する反応が起こり, 不可逆容量の原因となっていると考えられる。

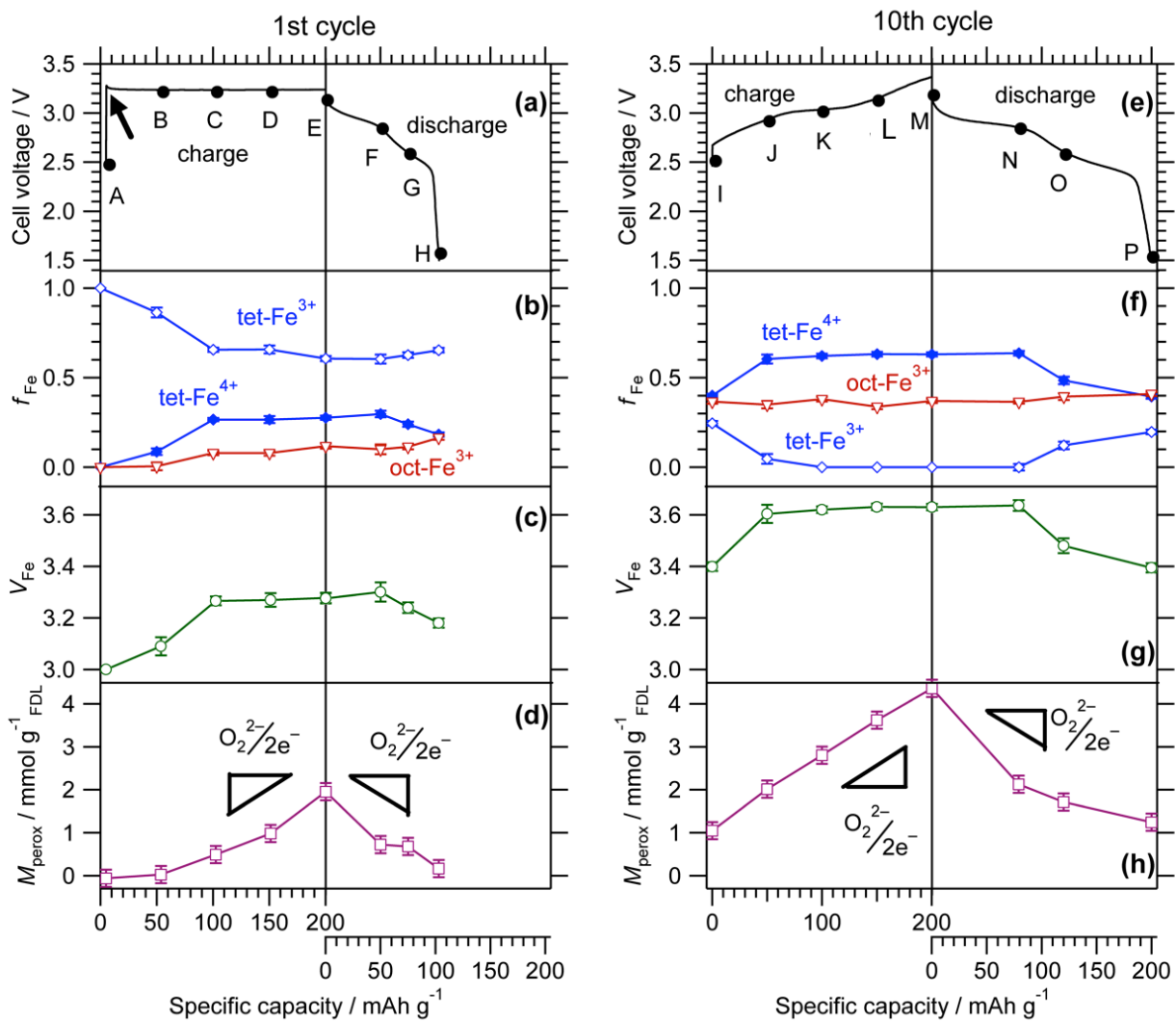


図 3.9. 初回及び 10 回目充放電時の反応解析結果. (a,e)充放電プロファイル, (b,f) <sup>57</sup>Fe Mössbauer 分光によって求めた各鉄種の成分比, (c,g)鉄の平均価数, (d,h)過酸化物量.

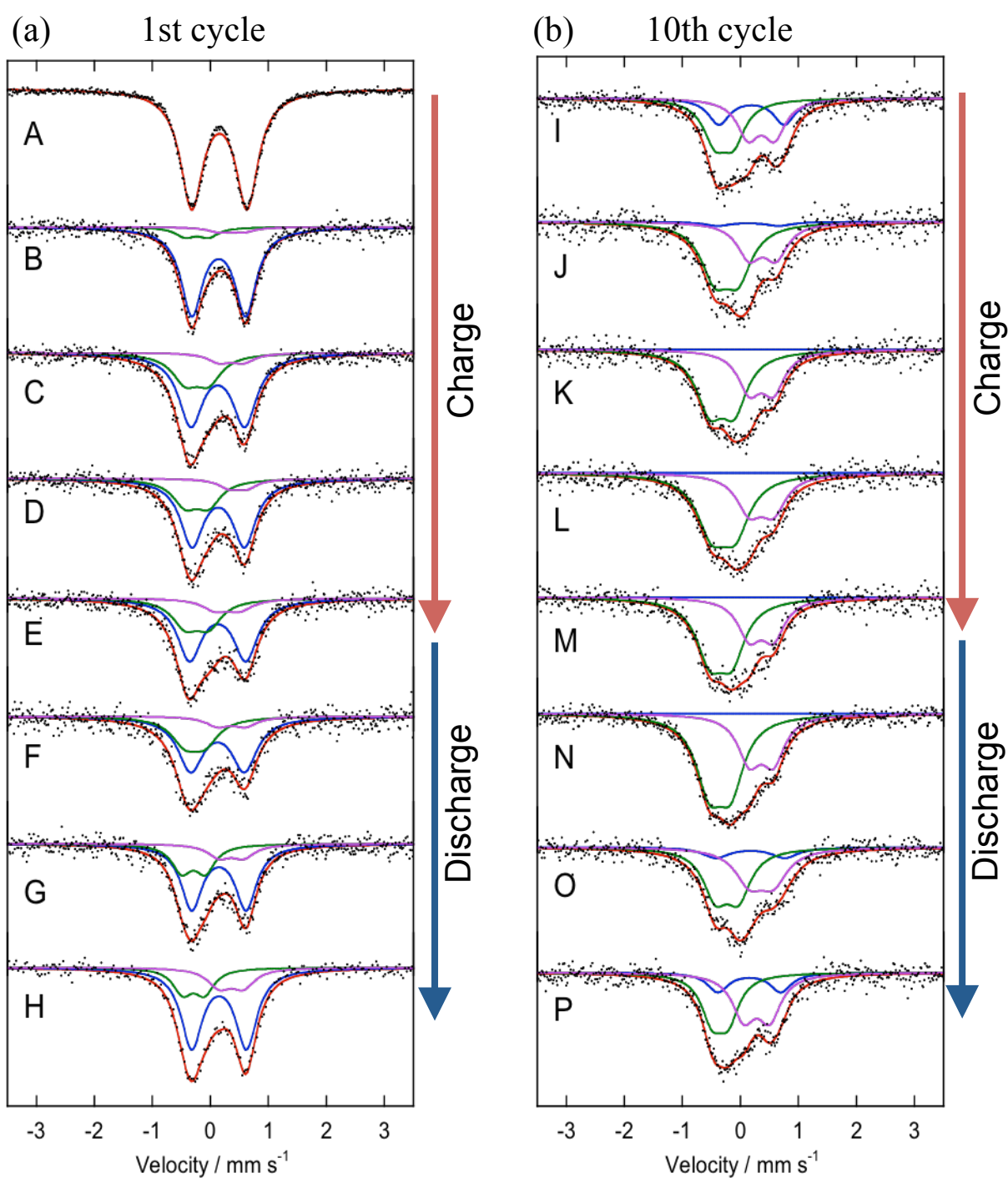


図 3.10. (a)初回及び(b)10 回目充放電時の  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer スペクトル. —: フィッティングカーブ, - - : 四面体配位  $\text{Fe}^{3+}$  イオン成分, - · - : 四面体配位  $\text{Fe}^{4+}$  イオン成分, — · — : 八面体配位  $\text{Fe}^{3+}$  イオン成分.

図 3.11 に充放電前後の XRD パターンを示す。FDL ピーク強度は充電で減少し、放電で増大した。FDL ピークの増減は FDL 量の増減によると考えられる。充電時の電極には過酸化物定量分析の結果から過酸化物が生成していると考えられるが、新たなピークは見られず、生成する過酸化物は非晶質であると考えられる。また、充放電で FDL のピーク位置にわずかなシフトが見られたが、これは  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと  $\text{Fe}^{4+}$  イオンのサイズの違いを反映している。

10 サイクル充放電後には FDL のピーク強度が減少し、38.5, 44.2, 64.2 度のピークが現れた。後者の二つのピークは  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  (o-FDL) の充電時に不可逆に生じると報告された擬岩塩型  $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2$  (PC-LFO) と一致しており<sup>[5]</sup>、本試料でも o-FDL から PC-LFO が生成したと考えられる。PC-LFO では Fe イオンは八面体配置となっていること、および、 $\text{LiFeO}_2$  から Li を引き抜いた場合の Mössbauer スペクトルは  $\text{LiFeO}_2$  からの目立った変化が見られない<sup>[6]</sup>ことから、Mössbauer 分光で oct- $\text{Fe}^{3+}$  に帰属された成分は PC-LFO 中の Fe イオンと考えられる。(  $\text{LiFeO}_2$  からの Li 引き抜きで Fe イオンの Mössbauer スペクトルに変化が現れなかったことは酸化物イオンが電荷補償 (酸化) していると説明されている。) 図 3.9 の Mössbauer 分析の結果からも tet- $\text{Fe}^{3+}$  から tet- $\text{Fe}^{4+}$  への酸化の際に oct- $\text{Fe}^{3+}$  が生成しており、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  の分解による PF-LFO 生成を支持する。一方で、38.5 度に現れたピークは d-FDL の 200 ピークの位置にあたる。3.2.2.2 節で述べたように、d-FDL の  $\text{Li}_2\text{O}$  よりも弱い 200 ピークは  $\text{Li}_2\text{O}$  中の Li を Fe で置換したことに起因する。したがって、繰り返し充放電による 200 ピークの増大は d-FDL 中の Fe 濃度が減少したことを示唆する。ここで d-FDL から引き抜かれた Fe イオンが存在する場所について考えてみる。第 1 サイクル目においても 10 サイクル目においても充電時に強度の低下した 111 ピークが放電後に再び強度が大きくなっていることに注目すると、充電時に一旦分解した FDL が放電によって再び生成することがわかる。o-FDL からの PC-LFO 生成は不可逆<sup>[7]</sup>であることから、この可逆性は d-FDL 部分に起因する。ただし、10 サイクル目では 1 サイクル目と比較して 111 ピーク強度が弱いことから、サイクルを繰り返すと (X 線回折的な意味での) 非晶質化が進む。ただし、10 サイクル目以降でも充放電曲線における大きな変化は見られないことから、非晶質においてもほぼ同様な電気化学反応 (tet- $\text{Fe}^{3+}$  / tet- $\text{Fe}^{4+}$  レドックスおよび酸化物イオン / 過酸化物種の間のレドックス) が進行すると考えられ、当初 d-FDL 中に存在した tet- $\text{Fe}^{3+}$  イオンは、この充放電活性な非晶質相に存在すると考えられる。

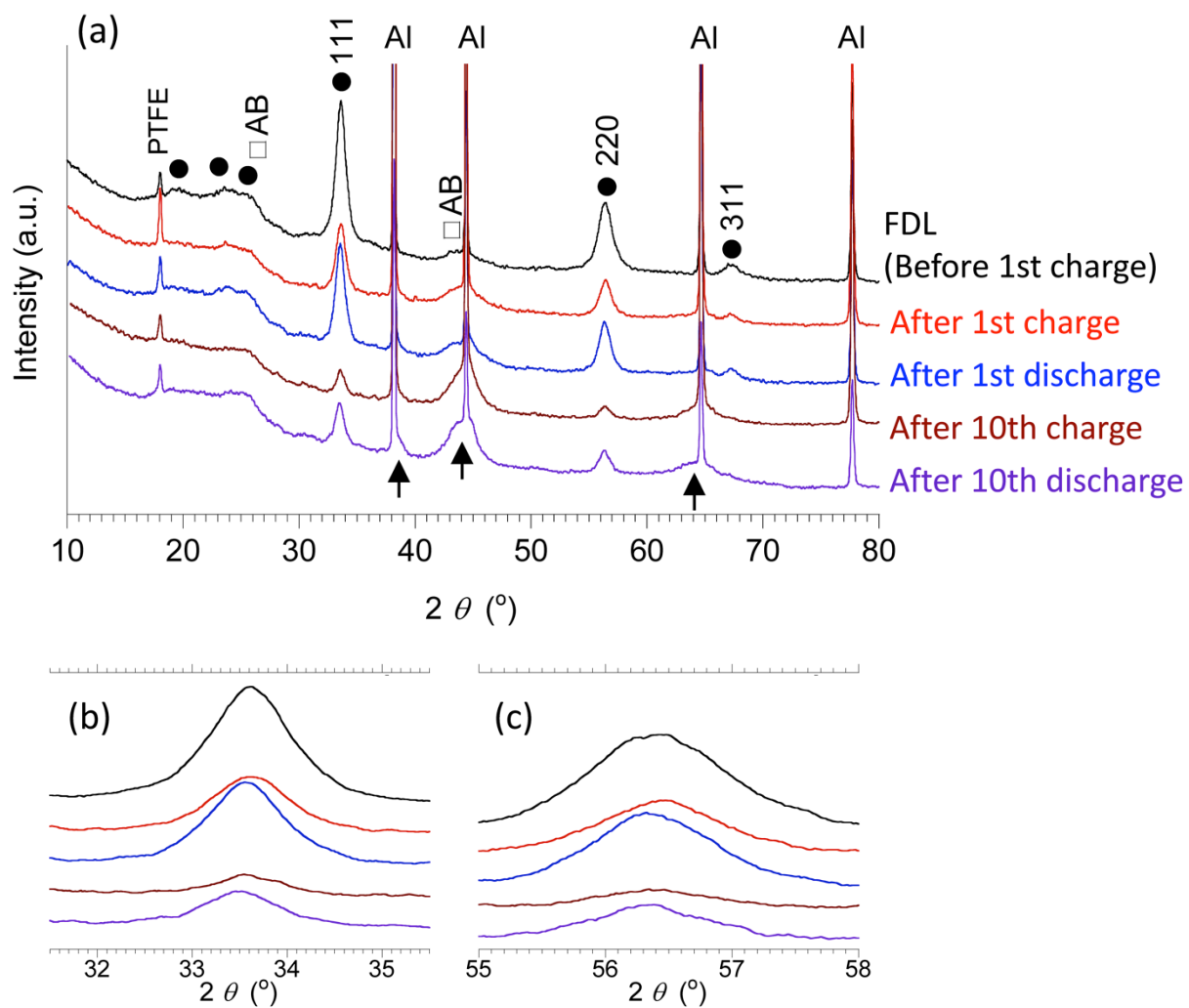


図 3.11. (a)充放電前後の XRD パターン. (b) FDL の 111 ピーク及び(c)220 ピークの拡大図.

### 3.3.2.5. まとめ

鉄ドーピング酸化リチウム (Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$ , FDL)を種々の鉄源材料と  $\text{Li}_2\text{O}$  とのメカノケミカル反応によって、鉄ドーピングを調製し、電池特性評価を行った。その結果、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$  を鉄源材料とし、添加量  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Li})$  を 0.10 としたとき最も高容量が得られた。 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光分析、Fe  $K$ -edge XANES, XRD から、全ての  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが  $\text{Li}_2\text{O}$  の  $\text{Li}^+$  サイトに置換的にドーピングされたことが明らかとなったが、ランダムに  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと空孔がドーピングされた相と規則的に  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと空孔がドーピングされた相の二相からなることが判明した。FDL を正極に用いて充電した際のセル内圧力変化を調べたところ、 $250 \text{ mAh g}^{-1}$  以降で圧力が上昇し酸素が発生した。充電電気を酸素発生を起こらない  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  に制御して繰り返し充放電を行ったところ、サイクル初期には不可逆容量が観察されたが、10 サイクル目以降では充電と放電の電気が一致し、安定した充放電が進行した。 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光分析から、1 回目充放電時に鉄イオンの平均価数は 3.0 価から 3.3 価の間で変化するが、放電後は約 3.2 価であり、元の 3.0 価には戻らなかった。10 回目充放電時には 3.4 価から 3.6 価の間で可逆に変化することが示された。また過酸化物の定量からも、1 サイクル目は充電時に生成した過酸化物は放電時に分解せず残留したが、10 サイクル目では充電時に生成した過酸化物は放電時に分解した。これら鉄イオンの不可逆な酸化および過酸化物の蓄積が不可逆容量の原因であり、可逆にサイクルが可能となった際には当初よりも高酸化状態となっていることが判明したが、構造化学的および電子論的な観点からの理由は未解明である。

### 3.3.3. 銅ドープ酸化リチウム

#### 3.3.3.1. 銅添加量の最適化

図 3.12 に  $\text{Li}_2\text{O}$  に対して異なる  $\text{CuO}$  投入量で調製した試料の XRD パターンを示す. いずれの試料とも原料の  $\text{CuO}$  のピークは消失し  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  に帰属されるピークが観察されたが, 銅添加量  $f_{\text{Cu}} (\equiv \text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Li})) \leq 0.11$  の場合には  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  のピークは強度が小さくなり,  $\text{Li}_2\text{O}$  への  $\text{Cu}$  ドープ反応の進行が示唆された. これは後述のようにメカノケミカル反応が効率よく進行したためと考えられる. これらの試料の充放電プロファイルを図 3.13a,b に示す.  $f_{\text{Cu}} \leq 0.11$  の場合にはなだらかに電圧が上昇し, 3.2 V プラトーが観測された, 一方  $f_{\text{Cu}} = 0.20, 0.33$  の試料では充電時初期において 3.05 V 付近にプラトーが見られた. このプラトーの出現は  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の酸化による  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4 (= \text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2)$  生成反応に起因する<sup>[8]</sup>. 放電時にはいずれの試料も類似した電圧曲線を示したが, 放電容量は  $f_{\text{Cu}} = 0.09$  で最大となった. 以下に  $f_{\text{Cu}} = 0.09$  の試料についてのキャラクタリゼーション結果について述べる.

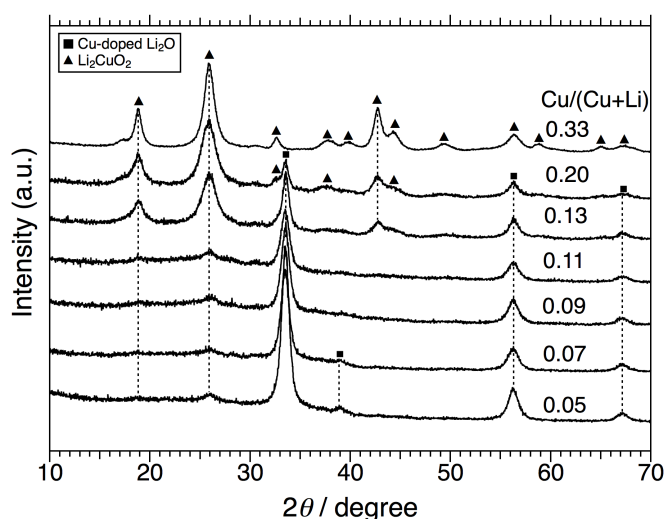


図 3.12. 異なる銅添加量で合成した試料の XRD パターン.

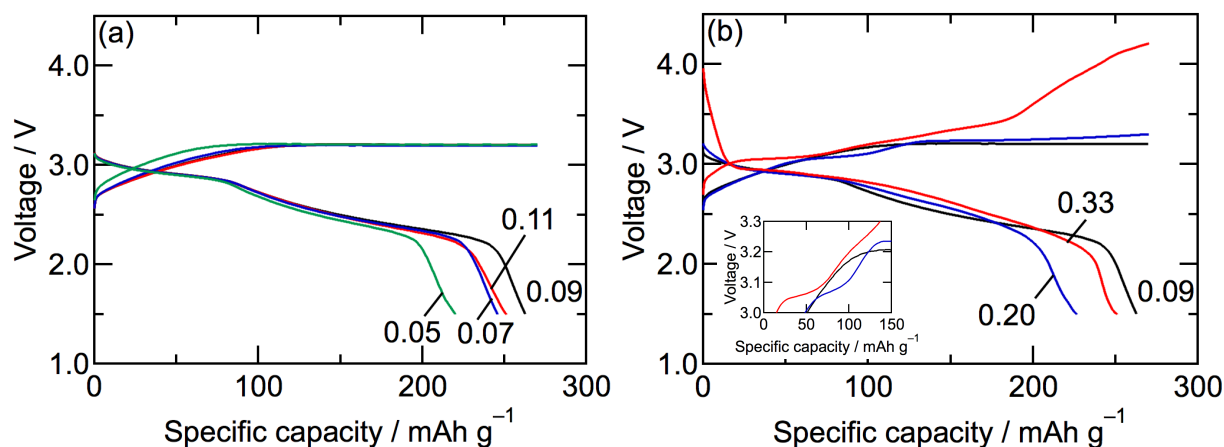


図 3.13. 異なる  $\text{CuO}$  投入量で合成した試料の充放電プロファイル. (a)に  $f_{\text{Cu}} = 0.05\text{--}0.11$  の試料, (b)に  $f_{\text{Cu}} = 0.09, 0.13\text{--}0.33$  の試料を示し, また(b)には充電前半部の拡大図をインセットに示した. 電流密度:  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ .



### 3.3.3.2. 合成時の反応追跡

図 3.14 に異なる遊星ボールミル時間で処理した試料の XRD パターンを示す. 5 h の処理で CuO のピークは消失し,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  に帰属されるブロードなピークが現れており, CuO と  $\text{Li}_2\text{O}$  とのメカノケミカル反応によって  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  が生成することを示している. 25 h では  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  のピークは小さくなり,  $\text{Li}_2\text{O}$  のピークはブロード化したことから, 一旦生成した  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  とが反応し,  $\text{Li}_2\text{O}$  に銅が固溶した Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  (CuDL) が生成したことを示している. 100 h では遊星ボールミル処理に用いた YSZ ボール由来のピークが  $30^\circ$  に新たに観測されただけで, 他のピークは変化しなかった. 以上から, メカノケミカル反応は次の順番で進行することが明らかとなった:

- (i) 処理時間 0–5 h で  $\text{Li}_2\text{O}$  と CuO が反応し  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  生成
  - (ii) 処理時間 5–25 h で生成した  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  が反応し CuDL 生成
  - (iii) 処理時間 25–100 h では, 25 h までの反応を超えたメカノケミカル反応は進行しない.
- 以上から, メカノケミカル反応が終了し, かつ  $\text{ZrO}_2$  混入量の少ない 25 h 処理の試料<sup>2</sup>についてキャラクタリゼーションを行うことにした.

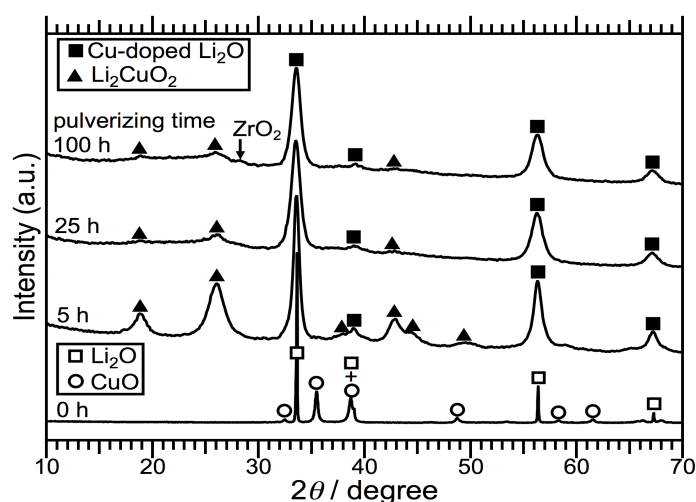


図 3.14 遊星ボールミル処理時間ごとの試料の XRD パターン.

<sup>2</sup> ICP-AES から, 25 h 処理した試料中の Zr 量は 0.05wt% であり, YSZ はほとんど混入していないことが確認された.

### 3.3.3.3. 構造

合成試料中における銅イオンの配位環境を X 線吸収測定によって調べた。図 3.15a は、合成試料、CuO、Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> に関し  $k^2$  で重み付けした Cu *K*-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換(擬似動径分布関数(pseudo-RDF))である。CuO や Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> では 2.5 Å 付近に Cu-Cu 対<sup>3</sup>によるピークが見られたが、合成された試料では見られず代わりに 2.3 Å 付近に弱いピークが現れた。これは銅イオンの周囲の局所構造が CuO や Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> とはかなり異なることを示唆する。合成試料のスペクトルに関し、一つの Cu-O パスを用いて第一配位圏分析を行った結果を図 3.15a 中に示す。逆フーリエ変換はよくフィッティングでき(図 3.15b)、Cu-O 距離は 1.923(6) Å であり、また振幅減衰因子  $S_0^2$  を 0.7–1.1 程度と考えると<sup>[9]</sup>配位数が 3 ~4 と見積もられた。ここで、この Cu-O 距離および XRD から求められた CuDL の格子定数 4.6231(9) Å を元に CuDL の構造を考察する。これらの条件を満たす可能性のある Cu イオンの配置として、2 種類の配置が考えられた。一つは図 3.16a に示すように Li<sub>2</sub>O (S.G. *Fm-3m*) の 32*f* サイト( $x = 0.3794(6)$ )に占有率  $g = 0.0206 (=f_{\text{Cu}}/4(1+f_{\text{Cu}}))$  で入る場合である。このサイトに Cu イオンが存在する構造をもとに計算した XRD パターンでは、200, 311 ピーク強度が大きく(図 3.17)、実験を再現しなかった。したがって構造モデルとして不適であった。もう一つの配置は、銅イオンはリチウムイオンの 8*c* サイトよりも対称性の低い 48*g* サイトにランダムに入り、銅イオン周りの酸化物イオンも元の 4*a* サイトからより対称性の低い 24*e* サイトに入る構造である。すなわち CuO<sub>4</sub> 構造が正四面体配位から平面四配位的に歪んだ構造モデルを考えた。この構造モデルを元にした XRD パターンの Rietveld 解析によって良好なプロファイルフィッティングが可能であった(図 3.18, 表 3.2)。解析結果から CuDL の構造式は (Li<sub>0.8(1)</sub>Cu<sub>0.08(5)</sub>)<sub>2</sub>O、試料の組成は 0.986(2) CuDL + 0.014(2) Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> となり、投入した銅の 92(6)% が Li<sub>2</sub>O にドーピングされていることが示された。このような Li<sub>2</sub>O の構造における局所歪みは、遊星ボールミルによるメカノケミカル反応を用いていることから CuDL が準安定相であること、また低い結晶性や銅イオンのドーピング濃度が低いこと、また Cu<sup>2+</sup> イオンの電子配置由来のヤーンテラー歪みに起因すると考えられる。

<sup>3</sup>結晶構造から、隣接する Cu-Cu 間の距離は CuO で 2.90 Å, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> では 2.86 Å である。

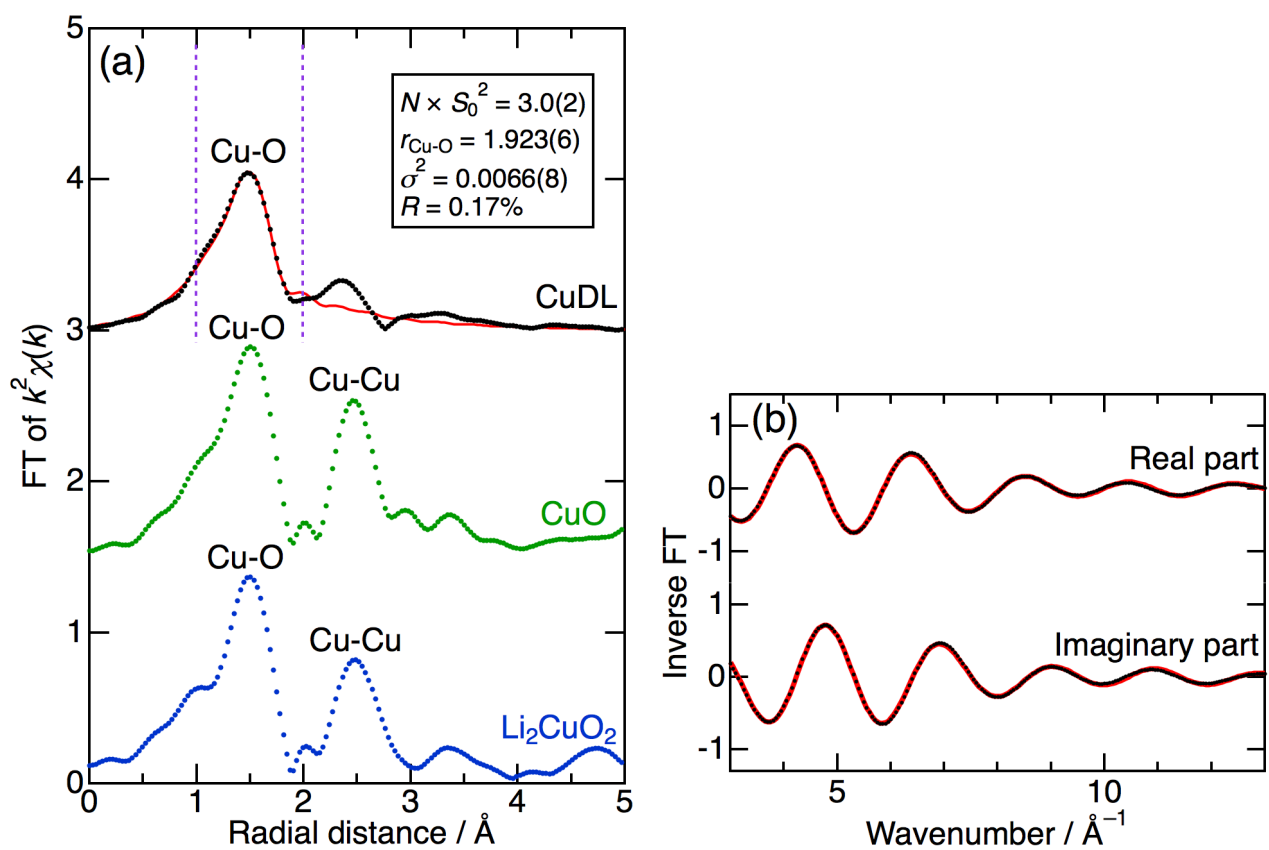


図 3.15. (a) 試料の充放電前後の電極の p-RDF パターン. (b) 逆フーリエ変換の結果.

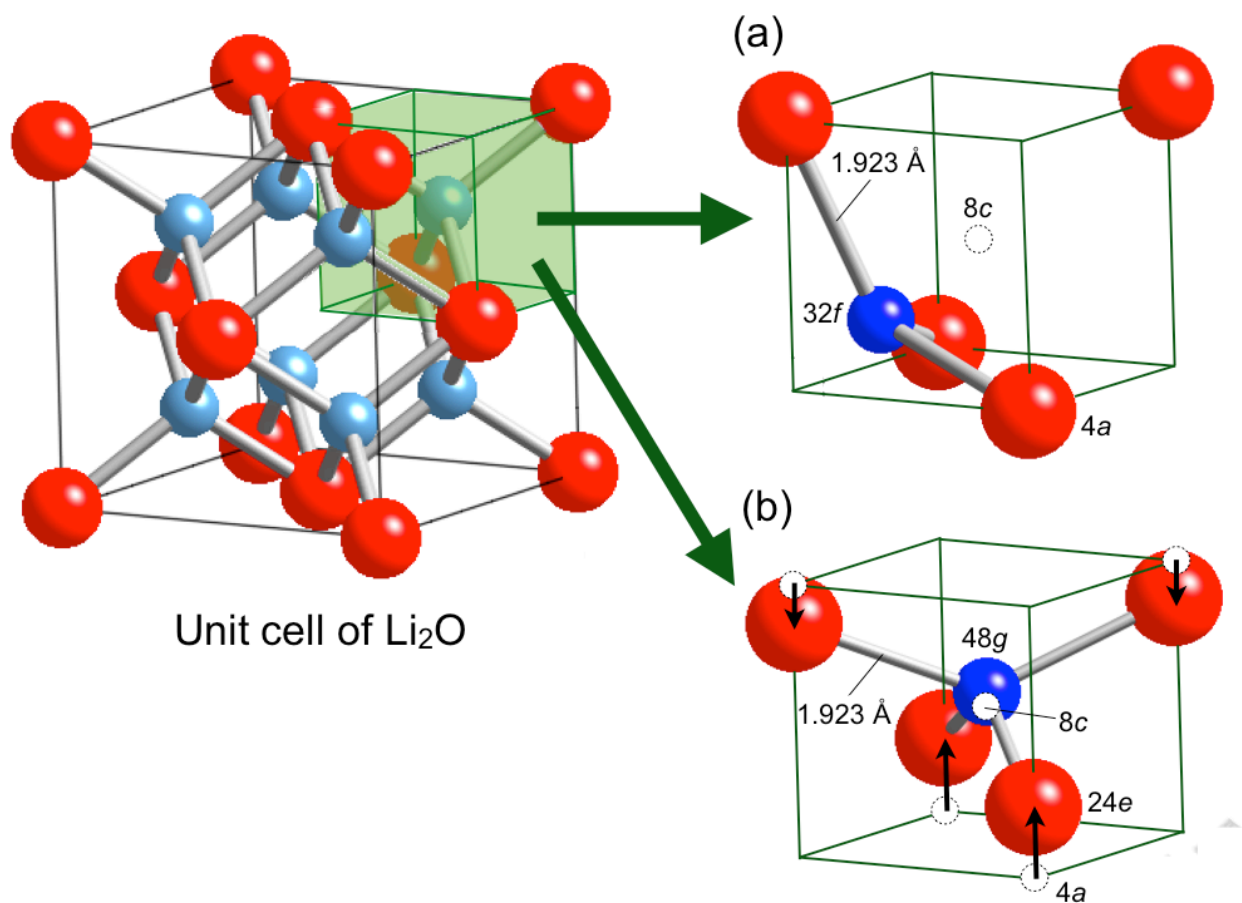


図 3.16. CuDL の構造モデル. (a) Cu イオンが  $32f$  サイトに位置する場合. (b) Cu イオンが  $48g$  サイトに位置し、周りの O イオンが  $4a$  サイトから  $24e$  サイトに歪む場合.

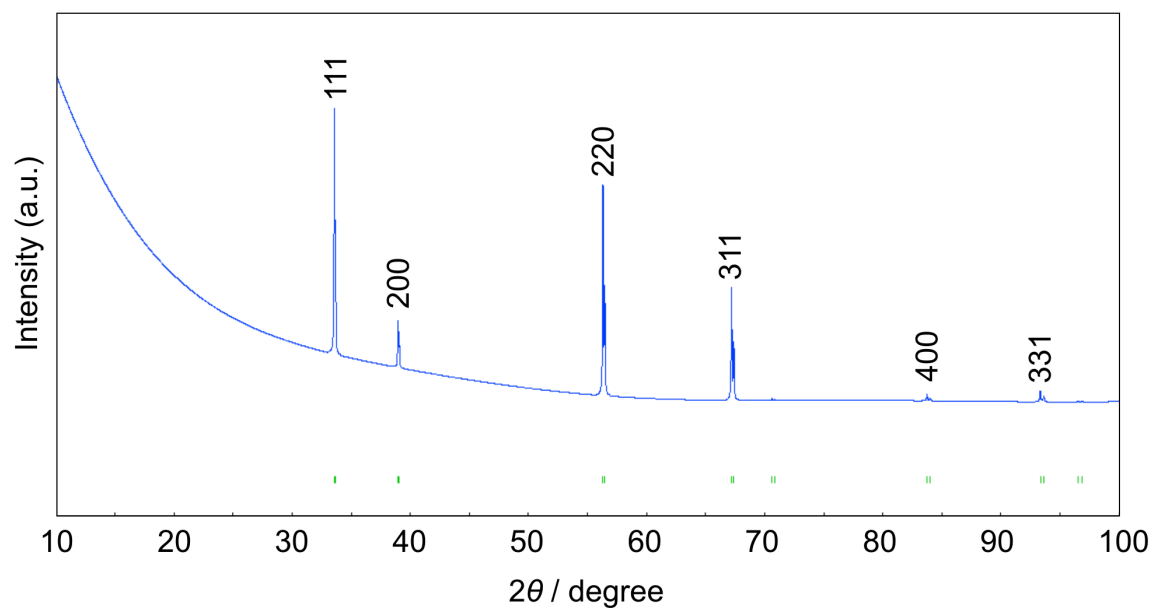


図 3.17. Cu イオンが  $32f$  サイトに位置する場合の CuDL の XRD シミュレーションパターン.

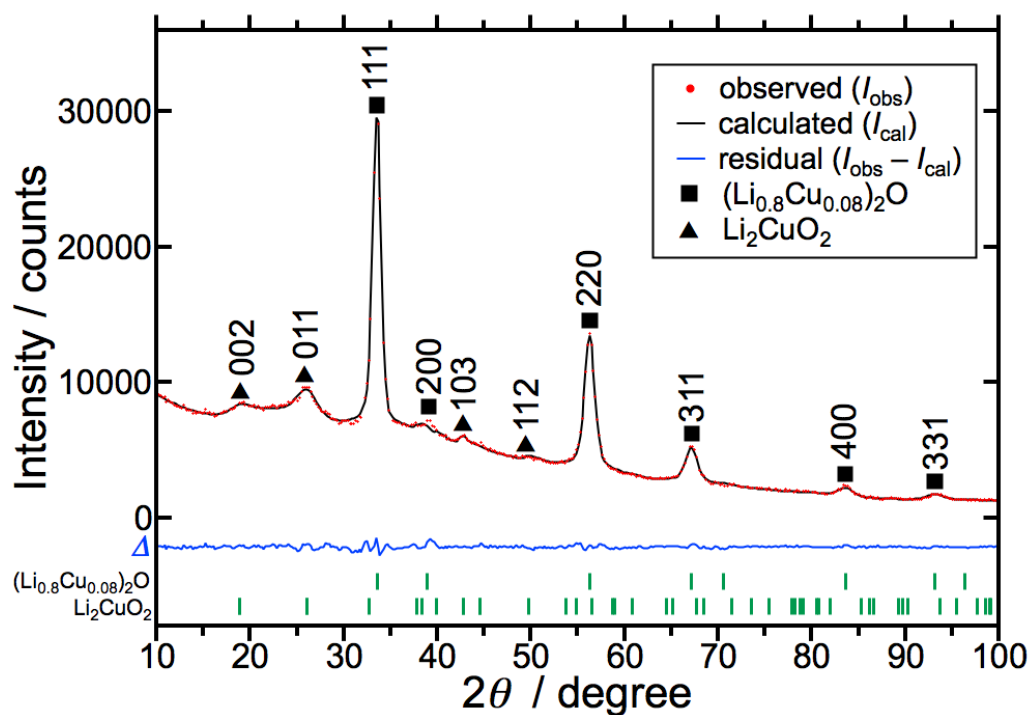


図 3.18. 試料の XRD パターンとリートベルトフィッティング結果.

表 3.2. リートベルト解析結果.

$R_{wp} = 2.21\%$ , $R_p = 1.64\%$ , $R_e = 1.36\%$ , $S = 1.62$						
Phase	Space group	Lattice parameters (Å)	Atom	Site	Occupancy (g) and atomic coordination	Fraction (mol%)
$(\text{Li}_{0.8}\text{Cu}_{0.08})_2\text{O}$ (CuDL)	$Fm\bar{3}m$	$a = 4.623(1)$	Li	8c	$g = 0.8(1)$	98.56(7)
			Cu	48g	$g = 0.013(9)$	
					$x = 0.614(2)$	
			O1	4a	$g = 0.89(2)$	
			O2	24e	$g = 0.009(2)$	
				24e	$x = 0.836(2)$	
			O3	24e	$g = 0.009(2)$	
$\text{Li}_2\text{CuO}_2^a$	$Immm$	$a = 2.8628$	Li	4i		1.44(7)
		$b = 3.6615$	Cu	2a		
		$c = 9.3926$	O	4j		

<sup>a</sup>  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  相の結晶構造パラメーターは文献値で固定した<sup>[10]</sup>.

CuDL の構造モデルに関し、Cu *K*-edge XANES スペクトルからも考察した。図 3.19 に合成した試料の Cu *K*-edge XANES スペクトルの pre-edge 領域を示す。参照試料として、2 価平面四配位の CuO 及び Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>、2 価四面体配位の CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のスペクトルも同時に示す。合成試料の pre-edge ピークの位置、形状、高さは CuO や Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> と CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> との間であり、参照試料のスペクトルの足し合わせでは表現できなかった。すなわち、CuDL 中で Cu イオンは一方が四面体配位、もう一方が平面四配位の両方をとっているのではなく、四面体と平面四配位の間時的な構造を取っていると推察され、想定した構造モデルが指示された。

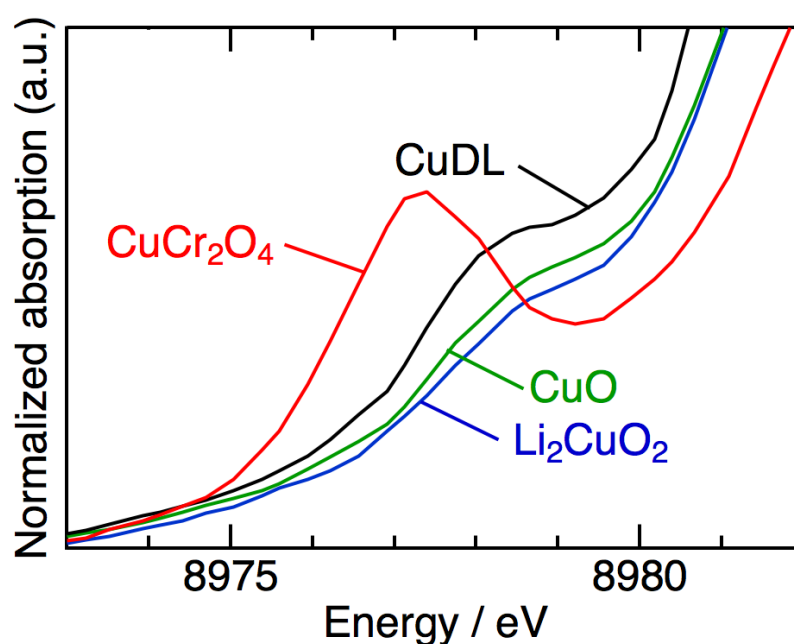


図 3.19. 試料の Cu *K* pre-edge 領域の拡大図.

### 3.3.3.4. 充放電反応解析

CuDL 正極の電気化学酸化(充電)時の電圧及びセル内圧力変化を図 3.20 に示す. 充電曲線は次の 3 つの領域に分けられた: (Region C1) 0–120 mAh g<sup>-1</sup> での電圧上昇領域; (Region C2) 120–360 mAh g<sup>-1</sup> での 3.2 V プラトー領域かつ圧力変化がない領域; (Region C3) 360–600 mAh g<sup>-1</sup> での 3.2 V プラトーかつ圧力が上昇する領域. Region C1 および C2 での酸化反応については次で述べるように, それぞれ Cu<sup>2+</sup> の酸化及び過酸化物種の生成反応である. Region C3 で観察された圧力上昇はガス発生に起因する. ガス発生レートは 360–470 mAh g<sup>-1</sup> で徐々に増大し, 500 mAh g<sup>-1</sup> 以降では 4 mol 分の電子で 1 mol 分のガスが発生する割合で一定になった. これは, 全体としては酸化物イオンから酸素分子が生成する反応を示唆する. 酸素発生は Li の電気化学的脱挿入が報告されている Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> においても報告されている<sup>[11]</sup>. このとき酸素発生までの酸化電気量は 245 mAh g<sup>-1</sup> であり, 銅 1 原子あたり 1 電子の移動電荷量に相当する. 一方 CuDL での酸素発生が開始する酸化電気量 360 mAh g<sup>-1</sup> は Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> よりかなり大きく, 銅 1 原子あたり 3 電子の移動電荷量に相当する. これは次で示すように充電過程で過酸化物生成反応が進行したことによる.

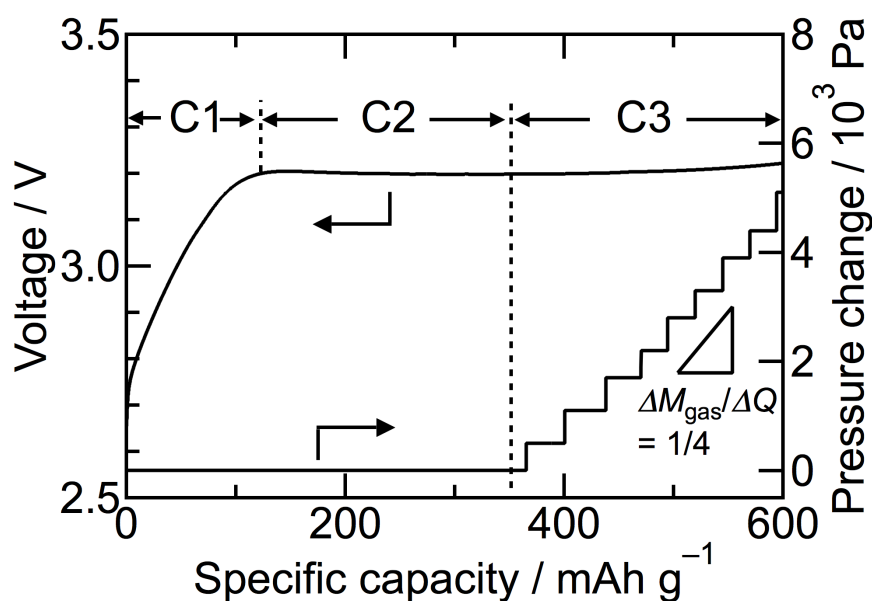
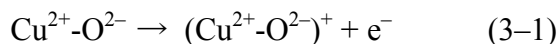


図 3.20. CuDL の充電プロファイル及びセル内圧力変化. 電流密度: 22.5 mA g<sup>-1</sup>.

酸素発生反応は CuDL の分解や不可逆容量を発生させるため、充放電サイクルは酸素が発生しない領域(360 mAh g<sup>-1</sup>)で行う必要がある。そこで、充放電電気を 300 mAh g<sup>-1</sup> に制御して充放電を行った。図 3.21a に充放電曲線を示す。放電曲線は次の二つの領域に分かれた:(Region D1) 0–90 mAh g<sup>-1</sup> の 2.9 V プラトー領域; (Region D2) 90–300 mAh g<sup>-1</sup> での 2.8 V 以下のスロー領域。様々な充放電深度において、Cu K-edge XANES 測定並びに過酸化物の定量分析を行った。

図 3.22a,b はそれぞれ充電時および放電時の Cu K-edge XANES スペクトルである。充電時の 0–150 mAh g<sup>-1</sup> では吸収端エネルギーは高エネルギー側にシフトし、150 mAh g<sup>-1</sup> 以降はほとんど変化せず LiCuO<sub>2</sub> の吸収端エネルギーと一致した。LiCuO<sub>2</sub> では O 2p 電子ホールが存在すると報告されており<sup>[12–14]</sup>, 酸化された CuDL においても O 2p 電子ホールが存在すると考えられる。すなわち、酸素イオンは O<sup>2-</sup> よりも酸化されている。以上から、Region C1 では強く混成した Cu 3d-O 2p 軌道から電子が引き抜かれており、次式のように記述できる。



これら充放電時の Cu K-edge XANES スペクトルは、充電前試料(Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>)、充電後試料((Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup>)及び Cu<sub>2</sub>O(Cu<sup>+</sup>)のスペクトルの足し合わせによるフィッティング(linear combination fitting, LCF)でよく再現できた。その結果を図 3.21b に示す。また、図 3.21c に過酸化物の定量結果を示してある。Region C1 では過酸化物はせず Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>の酸化のみが進行した。ここで、Region C1 の電気量(120 mAh g<sup>-1</sup>)は銅 1 原子あたり 1 電子の移動電荷量と一致しており、反応は Region C1 で終了したことが示唆された。また Region C2 では過酸化物量が増大し、その生成割合は電荷移動量に対し 1/2 であることから、この領域では全体として過酸化物生成反応 (2O<sup>2-</sup> → O<sub>2</sub><sup>2-</sup> + 2e<sup>-</sup>) のみが進行した。

放電過程では、Region D1 で過酸化物の分解反応が進行し、過酸化物の分解割合は電荷移動量に対し 1/2 であることから、過酸化物消失反応 (O<sub>2</sub><sup>2-</sup> + 2e<sup>-</sup> → 2O<sup>2-</sup>) のみの進行が示唆されたが、この領域で分解された量は充電時に生成した過酸化物の約半分であった。Region D2 では残りの過酸化物の分解と(Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup>の還元が並行して進行し、特に前半(2.8–2.5 V, 90–200 mAh g<sup>-1</sup>)では過酸化物分解が主として、後半(2.5–2.0 V, at 200–300 mAh g<sup>-1</sup>)では(Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup>の還元が主として進行した。ここで、放電後にはわずかに(Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup>が残留した一方で、残留(Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>)<sup>+</sup>と等量の Cu<sup>+</sup>が生成し、Cu の平均価数としては 2 価まで還元された。



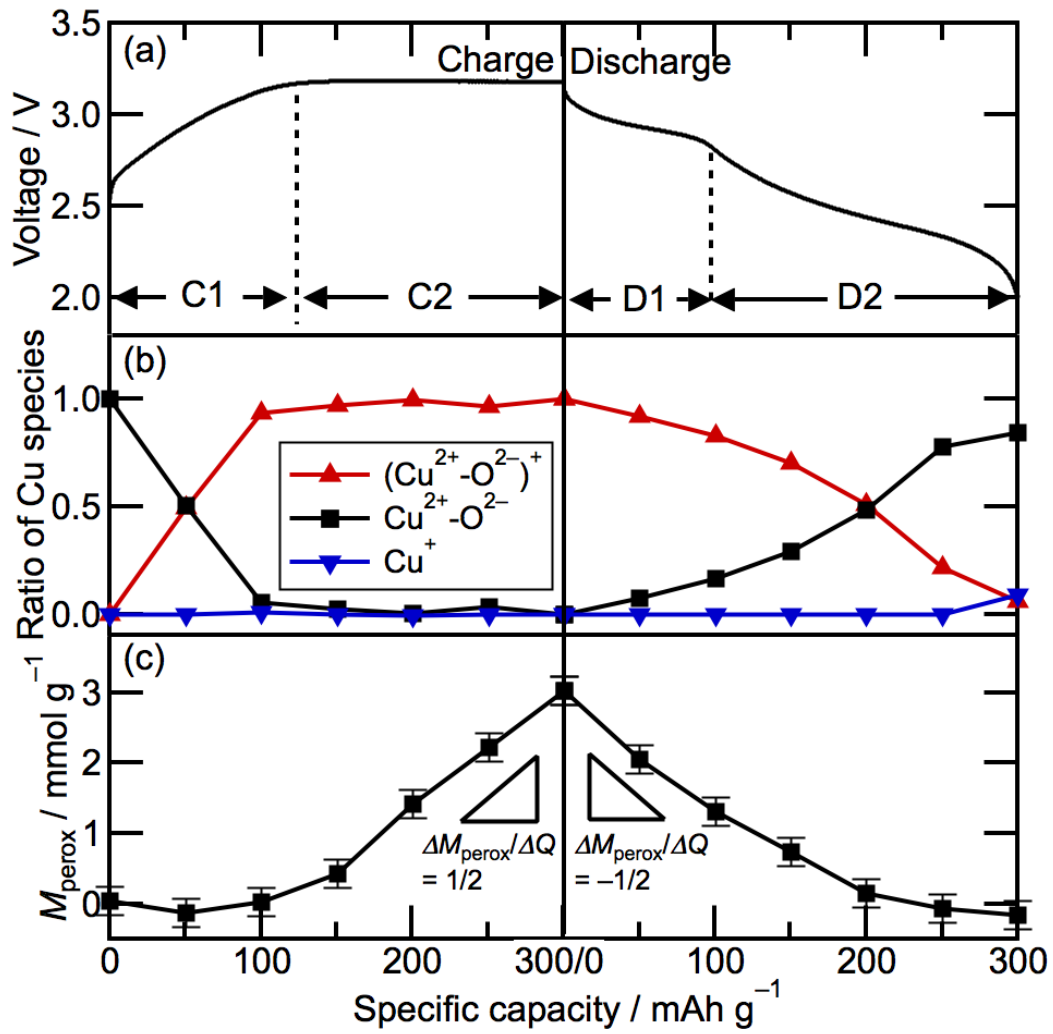


図 3.21. (a) CuDL の充放電プロファイル. 電流密度:  $4.5 \text{ mA g}^{-1}$ . (b) Cu 種の存在比. (c) 過酸化化物量定量分析結果.

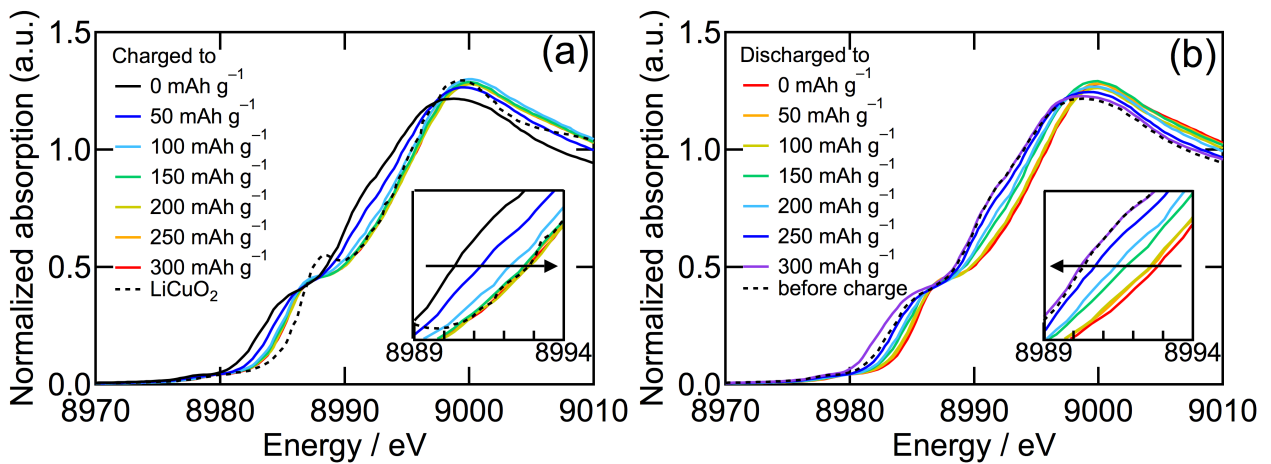


図 3.22. Cu K-edge XANES スペクトル.

充放電前後の電極の XRD パターンを図 3.23. に示す。CuDL の 111 ピーク，220 ピークの強度はいずれも充電で減少し，放電で回復した。充電時に過酸化物種が生成することを考えると，CuDL のピーク減少は CuDL 中に過酸化物種のドメインが生成した結果であり，放電時の CuDL のピーク増大は過酸化物のドメイン生成が可逆であることを意味する。この挙動は FDL と同様の挙動(3.3.2.4 節参照)である。

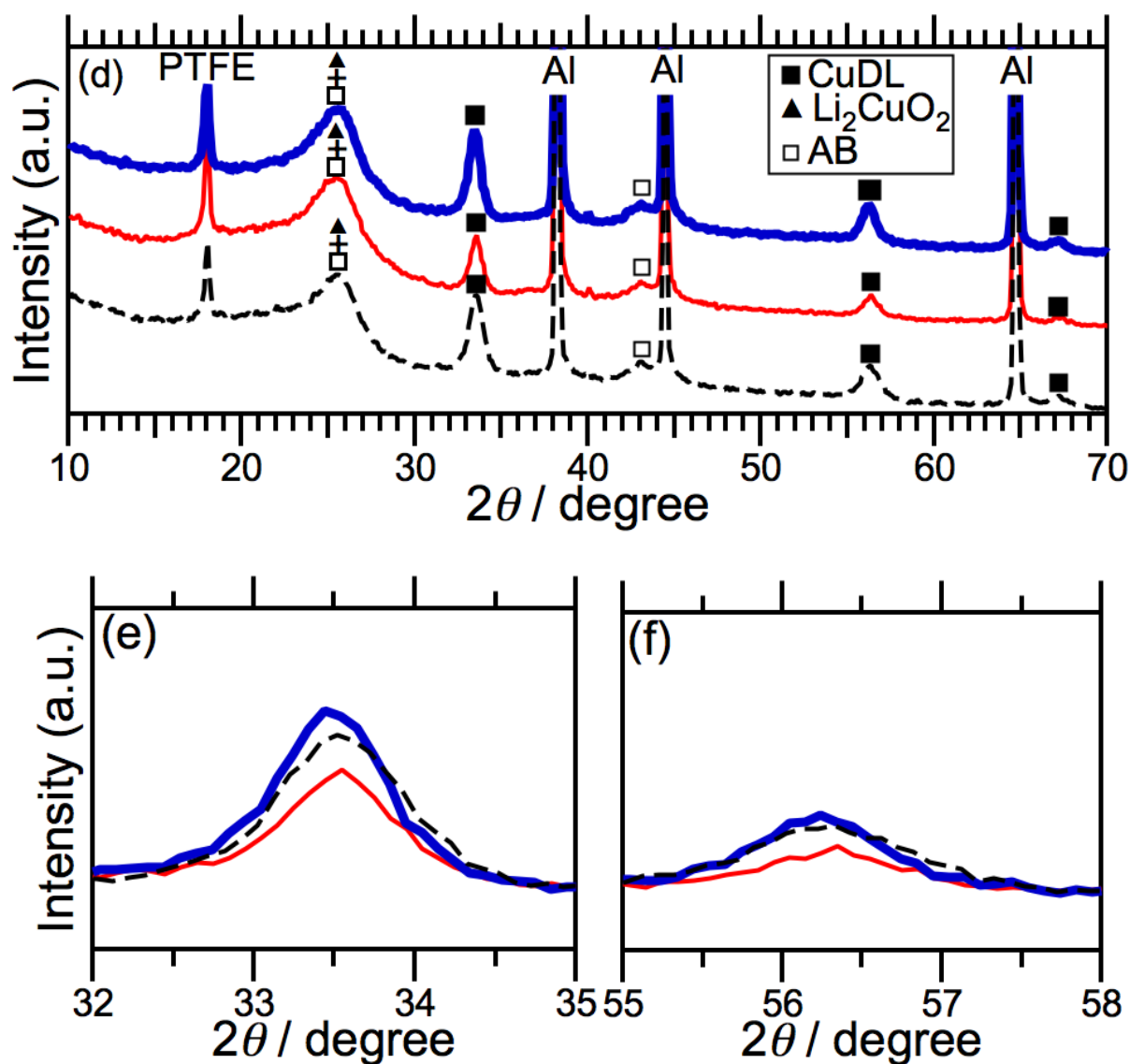


図 3.23. (a) 充放電前後の XRD プロファイル。黒点線は充電前，赤線は充電後，青太線は放電後のプロファイルを表す。

### 3.3.3.5. 充放電サイクル特性

図 3.24a にに充放電サイクルを繰り返した場合の電圧変化を示す. 充電時には定電流(CC,  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ )で  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  まで充電し, 放電時には定電流(CC,  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ )と定電圧(CV,  $1.5 \text{ V}$ )を組み合わせた CC-CV モードにて行なった. 1 サイクル目は図 3.21(a)と同様であるが, 電流密度の大きさの分だけわずかに異なっている. 2 サイクル目以降では充電開始電圧が 1 サイクル目よりも低い, これは直前の放電時に  $\text{Cu}^+$  が生成したためである. これら充電時には初期に  $\text{Cu}^+$  の  $\text{Cu}^{2+}$  への再酸化が進行し, 続いて  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{O}^{2-}$  の酸化, 過酸化物生成が進行した. 放電容量はサイクル数の増大に伴い減少した. また 8 サイクル目以降では充電時の分極も大きくなり, 14 サイクル目充電では充電電圧が上限カットオフ電圧の  $3.5 \text{ V}$  に達し, 以降は充電容量も著しく減少した. 結果として, CuDL は  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  の充放電において低いサイクル性を示した.

図 3.24b に示すように, 5 サイクル目以降の充電時には  $3.1 \text{ V}$  プラトー領域が現れ, その容量は 13 サイクル目まではサイクル数とともに増大した. 13 サイクル目以降では  $3.1 \text{ V}$  プラトー領域の容量は減少しているが, これは後述するように電極の劣化が原因だと考えられる. この  $3.1 \text{ V}$  プラトー領域での反応は  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の酸化反応に帰属され<sup>[8]</sup>, 実際に, 10 サイクル放電後の電極の XRD では  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  に帰属される明瞭なピークが観測された(図 3.24c). さらに, 集電体の Al と重なっているために判別しにくい  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  のピークも見られた.  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  の生成は  $1.5 \text{ V}$  定電圧放電時に生成したと考えられる<sup>[15]</sup>. サイクルの繰り返しによって CuDL よりも Cu 濃度の高い  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  や  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  が生成することによって, CuDL 中の Cu 濃度は小さくなる. 充放電前の CuDL 中の Cu 濃度は, 放電容量が最適となるように調製されたため, CuDL 中の Cu 濃度の低下は放電容量の低下をもたらす. さらに, CuDL の分解による  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  生成は粒子同士の接触面に亀裂を生じさせ, 電極内に電気的不活性な部分を作り出し, 電極構造を劣化させる. したがって, CuDL を電極材料として用いるには, CuDL からの  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  生成を防ぐことが重要となる.

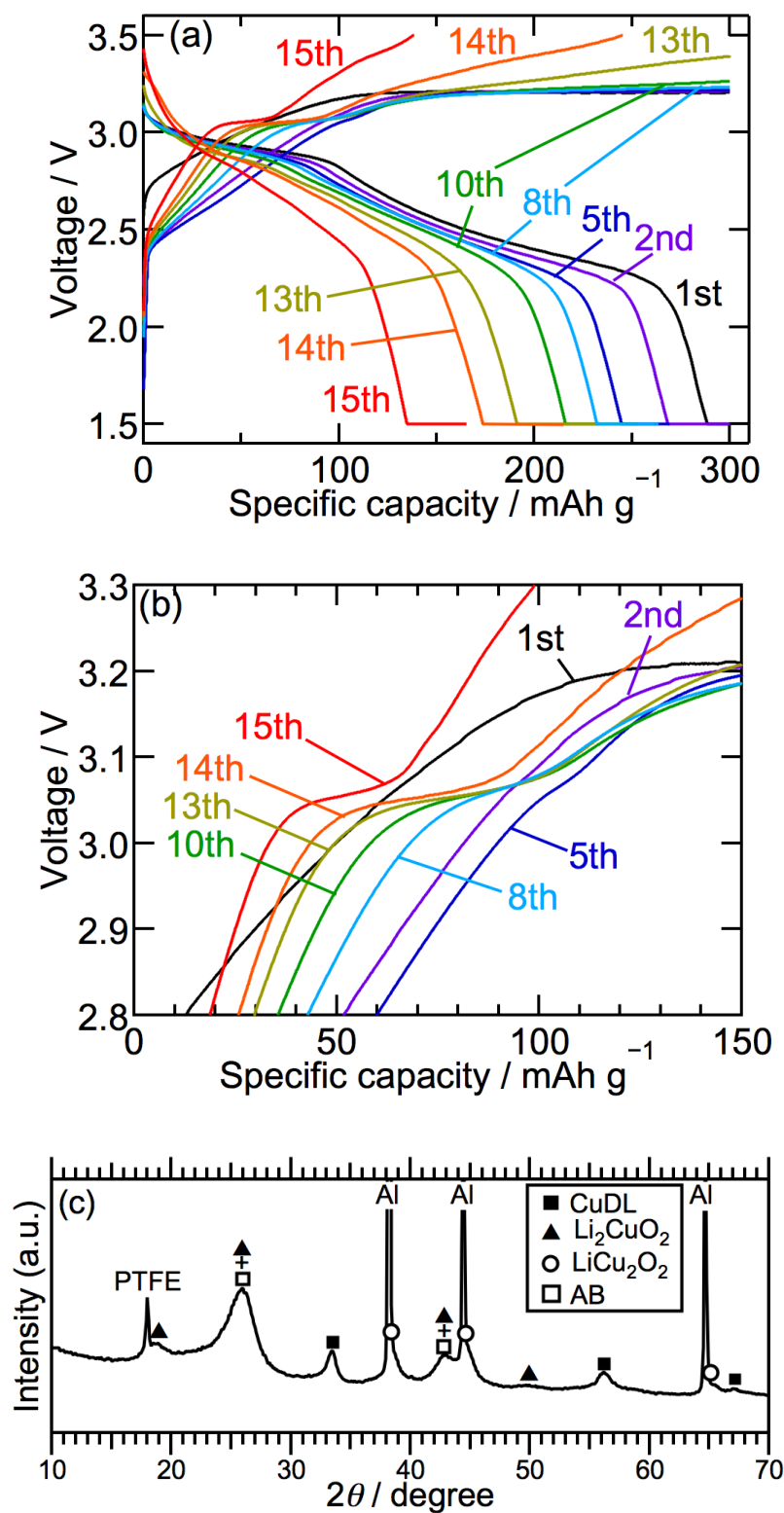


図 3.24 (a)CuDL の充放電プロファイル. 電流密度:  $22.5 \text{ mA g}^{-1}$ . (b)充電側拡大図.  
(c)10 回目放電後の電極の XRD パターン.

### 3.3.3.6. まとめ

銅ドープ酸化リチウム(Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$ , CuDL)を  $\text{CuO}$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  とからメカノケミカルによって調製し、電池特性評価を行った。その結果、銅添加量  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Li})$  を 0.09 としたとき最も高容量を示した。Cu  $K$ -edge XAFS 解析、及び XRD リートベルト解析から、CuDL 中で  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは  $\text{Li}_2\text{O}$  (Space Group  $Fm-3m$ ) 中の  $\text{Li}^+$  イオンサイト(8c)よりも対称性の低いサイト(48g)に、周りの  $\text{O}^{2-}$  イオンは 4a サイトよりも対称性の低い 24e サイトに位置しており、 $\text{CuO}_4$  の配置状態は正四面体配置から平面四配位に歪んでいることが示唆された。この対称性の低下は、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの電子配置由来の Jahn-Teller 歪みによるものと推察された。CuDL 正極を充電した際には、 $350 \text{ mAh g}^{-1}$  以降で圧力が上昇し酸素が発生した。充電電気を酸素発生を起こらない  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  に制御して繰り返し充放電を行ったところ、サイクル数の増大に伴い、放電容量が徐々に低下した。充電側では 5 サイクル目に 3.1 V プラトーが現れ、以降のサイクルでは 3.1 V プラトー領域が増大した。13 サイクル以降は充電時の分極が大きくなり、充放電ができなくなった。10 サイクル放電後の電極の XRD から  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  が観測され、充電時に現れた 3.1 V プラトーは  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の酸化反応に帰属された。放電容量の低下は、Cu 濃度の高い  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の生成による CuDL 中の Cu 濃度の低下及び CuDL 粒子間の接触状態の劣悪化が原因と考えられる。

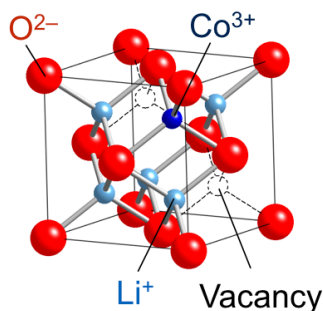
### 3.3.4. コバルト・鉄・銅をそれぞれドーピングした酸化リチウムの類似点・相違点

3.3.2 節及び 3.3.3 節から、鉄・銅をそれぞれドーピングした酸化リチウムは電気化学的過酸化生成消失反応に活性であることが判明した。本節では、鉄・銅をそれぞれドーピングした場合と第 2 章で明らかにしたコバルトドーピングの場合とで構造・充放電特性を比較し、類似点・相違点についてまとめ、考察を行った。

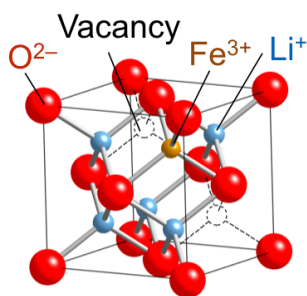
図 3.25 はそれぞれ遷移金属をドーピングした酸化リチウム(MDL)の結晶構造である。コバルト、鉄ドーピングの場合とはともに酸化リチウムの Li サイトに遷移金属イオンと空孔がランダムに導入された構造であり、構造の類似性が確認された。銅ドーピングの場合も銅イオンと空孔がランダムに導入されているという点で構造の類似性が見られたが、銅周りの局所構造が正四面体から平面四配位に歪んでおり、他の場合と異なっている。これは  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの電子配置由来のヤーンテラー歪みに起因すると考えられる。

今回得られた試料は、高温焼成による手法では未だ合成に成功しておらず、また報告例もない。また、コバルトドーピングの場合には  $\text{Co}^{3+}\text{O}_4$  の四面体配位、銅ドーピングの場合には  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4$  の四面体に近い配置状態が示唆されたが、 $\text{Co}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$  で四面体配位をとる酸化物は報告例が少ない<sup>[ref]</sup>。これら特異的な構造を持つ MDL は室温付近での準安定相と考えられ、酸化リチウムと遷移金属酸化物とが室温に近い温度でメカノケミカルに反応することで得ることができたと推定される。

(a) Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$



(b) Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$



(c) Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$

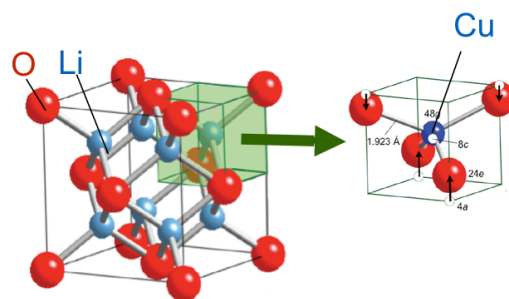


図 3.25. 遷移金属をドーピングした酸化リチウムの結晶構造。

次に充放電プロファイルによって充放電反応を比較した。図 3.26 に充放電プロファイルを重ねて示す。充電時の挙動は二つの領域(図中 C1,C2)に分けられる。電圧上昇領域(C1)ではドーピング金属種ごとに電圧曲線が異なっているが、これは遷移金属イオンの酸化が起こる領域のためである。3.2 V プラトー領域(C2)では電圧が近いことから、ドーピング金属種による過酸化物の生成反応の電位の違いは非常に小さい。放電時の挙動も二つの領域(図中 D1, D2)に分けられ、2.9 V プラトー領域(D1)では過酸化物消失反応が進行し、ドーピング金属種の違いによる電圧の違いは非常に小さかった。また、2.7 V 以下のスロープ領域(D2)では遷移

金属イオンの還元が進行するため、電圧曲線がドーピング金属種ごとに異なっている。

以上から、過酸化物の生成消失反応の電位はドーピングされた遷移金属の種類にほとんど依存しないことが示された。MDL 中のどの酸素が過酸化物になるか(具体的には遷移金属に隣接する酸素か隣接しない酸素か)は現時点では判明していない。過酸化物生成が遷移金属ドーピングによって初めて可能となったことから遷移金属と隣接する酸素は過酸化物になる可能性がある。一方で, Ceder らはリチウム過剰系酸化物系において, 酸素の酸化への非結合性 O 2*p* 軌道の寄与を量子計算によって示している<sup>[16]</sup>。MDL 中で遷移金属と近接しない酸素は全体の 53%( $M/(M+Li) = 0.09$  の場合, 平均場近似によって計算)であり, 非結合性 O 2*p* 軌道は MDL 中に多く存在する。また過酸化物レドックスの電位が遷移金属によらないことは, 遷移金属と結合していない酸素が過酸化物になっている場合を考えると説明ができる。しかし, リチウム過剰系酸化物の酸素レドックスの電圧と MDL の過酸化物生成消失の電圧は大きく異なるため, 同様のメカニズムで説明できるかどうか検討する必要がある。

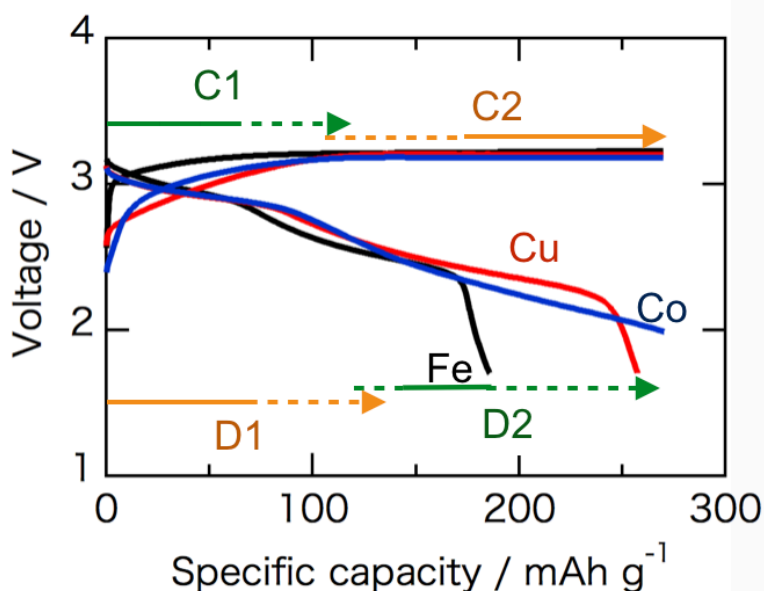
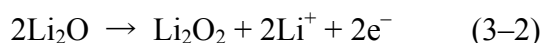


図 3.26. 遷移金属をドーピングした酸化リチウムの充放電プロファイル。

次に充電時の酸素発生開始電気量の違いを比較した。初回充電時の酸素発生開始電気量はそれぞれコバルトドーピング, 鉄ドーピング, 銅ドーピングの順に 270, 250, 300 mAh g<sup>-1</sup>であり, ドーピング金属種によって異なった。注目点として, 原子番号が大きいほど可逆容量が大きくなることがわかる。これは, 3*d* 軌道は低下し, O 2*p* 軌道と強く混成することで反結合性軌道が不安定化(反結合性軌道のエネルギーが上昇)し, 電子が引き抜かれた状態(遷移金属の高酸化状態あるいは O 2*p* 電子ホール生成状態)が安定化したためと考えられる。次に酸素発生開始電気量について構造の不安定性の観点から考察を行った。遷移金属をドーピングしていない場合の過酸化物生成反応, 及び酸素発生反応は下式の通りである。





過氧化物生成反応，及び酸素発生反応の電位をそれぞれ  $E_1^\circ$ ,  $E_2^\circ$  とすると，

$$E_1^\circ = -(2 \Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}_2}) / 2F = 2.86 \text{ V} \quad (3-4)$$

$$E_2^\circ = -2 \Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}} / 4F = 2.91 \text{ V} \quad (3-5)$$

と計算される．ここで， $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の生成自由エネルギーをそれぞれ  $\Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}}$ ,  $\Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}_2}$ ，ファラデー定数を  $F$  とした．次に，遷移金属ドーパ酸化リチウム(MDL)の生成自由エネルギー  $\Delta G_{\text{f,MDL}}$  について考える．MDL が準安定相と仮定した場合，MDL は  $\text{Li}_2\text{O}$  と比べて不安定な化合物となり，不安定エネルギー  $\delta (> 0)$  を用いて

$$\Delta G_{\text{f,MDL}} = \Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}} - \delta \quad (3-6)$$

と表現できる．MDL からの過酸化リチウム生成，酸素発生反応の電位を  $E_1$ ,  $E_2$  とすると，(3-4),(3-5),(3-6)式から

$$E_1 = -(2 \Delta G_{\text{f,MDL}} - \Delta G_{\text{f,Li}_2\text{O}_2}) / 2F = E_1^\circ - \delta/F \quad (3-7)$$

$$E_2 = -2 \Delta G_{\text{f,MDL}} / 4F = E_2^\circ - \delta/2F \quad (3-8)$$

となり， $\text{Li}_2\text{O}$  の場合と比べて電位が低下する．それぞれの反応電位の模式図を図 3.27 に示す．過酸化リチウム生成，酸素発生電位差は  $(E_2^\circ - E_1^\circ)$  から  $(E_2^\circ - E_1^\circ) + \delta/2F$  に増加し，MDL の構造が不安定であるほどこれら二つの反応の電位差は大きくなり，酸素発生が起こるまでに可能な過氧化物生成反応の電気量が大きくなる．ここで，MDL 中の  $\text{MO}_4$  局所構造に着目すると，上で述べたようにコバルトドーパの場合は報告例が少ない  $\text{Co}^{3+}\text{O}_4$  四面体をとることから，安定相( $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ )が存在する鉄ドーパの場合と比べて構造が不安定である．また，銅ドーパの場合には  $\text{CuO}_4$  周りの構造が正四面体から歪んでおり，コバルトドーパの場合，鉄ドーパの場合よりも不安定である．酸素発生開始電気量は鉄ドーパ < コバルトドーパ < 銅ドーパの順に大きくなっており，定性的ではあるが構造の不安定さと相関が見られた．定量的な議論に発展させるためには，酸素発生開始電気量と構造不安定性との関係に対し MDL の生成自由エネルギーを量子計算によって求めることなどが必要となる．

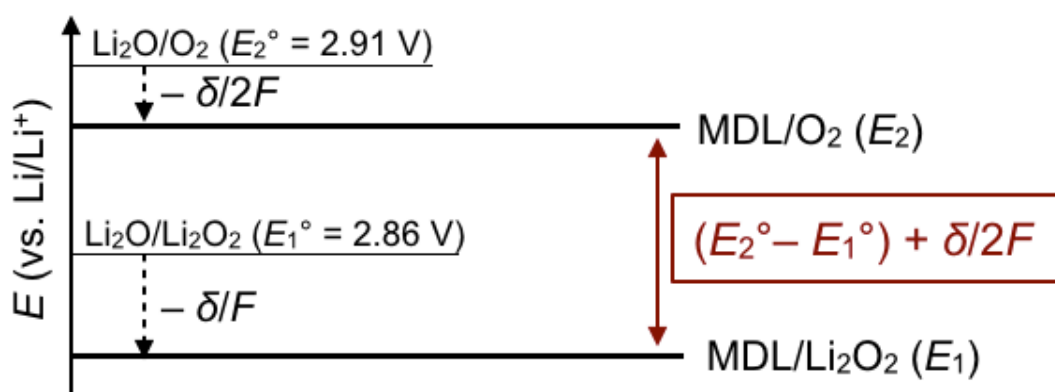


図 3.27.  $\text{Li}_2\text{O}$  及び MDL からの  $\text{Li}_2\text{O}_2$  生成及び  $\text{O}_2$  発生反応の電位の模式図．



最後にサイクル特性を比較した．図 3.28 に MDL のサイクル充放電時の電圧変化を示す．コバルトドーピングの場合はサイクルの増大とともに充電側では末期，放電側では 2.7 V 以下の分極が増大した．一方鉄ドーピングの場合はサイクル初期に不可逆容量が見られた．安定した充放電は充電前よりも高酸化状態で進行することが明らかとなったが，その原因については現時点では不明である．また，銅のドーピングの場合にはコバルトドーピング，鉄ドーピングの場合と比べてサイクル特性が悪い．これは繰り返し充放電で安定相の  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  に分解するためである．今回の検討ではコバルトドーピング酸化リチウムが最も良いサイクル特性を示した．

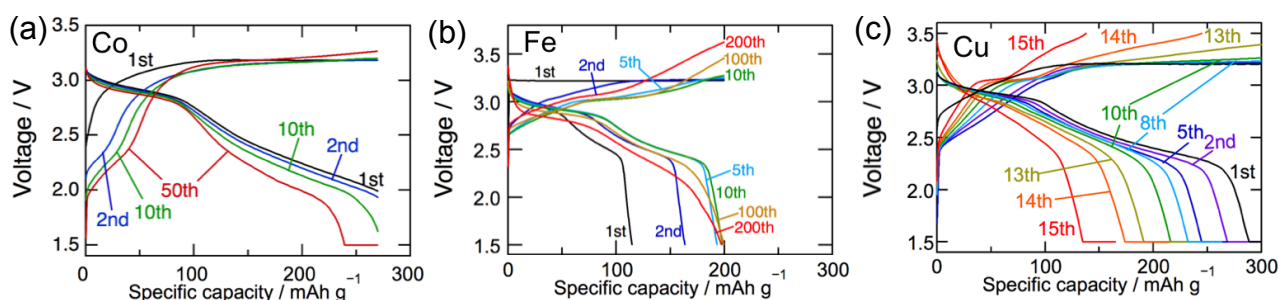


図 3.28. MDL のサイクル充放電時の電圧変化．

電気化学反応の観点から見ると，過氧化物レドックスが同じ電圧で進行することから，ドーピング金属種にはほとんど依存しないことが確かめられた．一方，電池材料として利用する場合，サイクル性・高容量充放電特性・コスト・毒性などが評価の指標として用いられる．コバルトドーピングの場合はサイクル性・高容量充放電特性で優れるが，コバルトは鉄や銅と比べてコストや毒性が高い．鉄ドーピングの場合は充放電容量の低さやサイクル初期の不可逆容量の解決が課題となるが，コストや毒性は他遷移金属と比べて低いために，高容量充放電サイクル達成時の波及効果は大きいと考えられる． $\text{SrFeO}_3$  など  $\text{LiFeO}_2$  と比べ高酸化状態の鉄酸化物を原料とすることで高酸化状態の鉄ドーピングができれば，サイクル初期の不可逆容量を減らせる可能性がある．銅ドーピングの場合は高容量充放電特性に優れ，こちらも(鉄ほどではないが)低コスト・低毒性である．一方で，サイクル時の安定相への不可逆な分解による劣化が著しく，分解の抑制が課題である．サイクル性向上の指針として，酸化リチウムへの銅とニッケルの同時ドーピングが考えられる．リチウム銅酸化物  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の銅を一部ニッケルで置換することによりサイクル性，可逆性が向上することが報告されており<sup>[17]</sup>，銅ドーピング酸化リチウムの場合においても銅の一部をニッケルで置換することができればサイクル性が向上する可能性がある．

ドーピング金属種によってそれぞれ異なる課題を有しており厳密な比較はできないが，電池材料としてのバランスを考慮すると，現段階ではコバルトドーピング酸化リチウムが最も良い正極材料であると考えられる．

### 3.4. 結言

本章ではコバルト以外の後期  $3d$  遷移金属ドーパ酸化リチウムの合成, 電気化学特性評価を行い, 鉄, 銅をドーパした場合に対し詳細に構造, 電気化学特性を評価し, コバルトをドーパした場合と比較し, ドーパ金属種による充放電反応の類似点・相違点を調べた. 充放電反応解析の結果, 鉄や銅をドーパした酸化リチウムでも過酸化物生成消失反応を含む充放電が進行し, 後期  $3d$  遷移金属をドーパした酸化リチウムに対する過酸化物生成消失反応の一般性が示された. 一方で, 可逆容量, サイクル性はドーパ金属種に大きく依存した. 充放電可能な容量に結びつく酸素発生開始の容量は遷移金属ドーパ酸化リチウムの構造の不安定さと相関が見られた. サイクル性能に関しては鉄ドーパ酸化リチウムでは初期の不可逆容量が見られ, 当初よりも高い酸化状態でサイクルが可能となり, 銅ドーパ酸化リチウムでは充放電性能に乏しい安定相へ不可逆に変化し性能が低下する. したがって, 電池材料の観点ではドーパント金属の選択が重要であり, 本研究で検討した中ではコバルトドーパの場合が最も良い電池特性を示した.

### 3.5. 参考文献

- [1] F. Izumi, K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15–20.
- [2] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537–541.
- [3] J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 6553–6557.
- [4] E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, C. R. Catlow, Phys. Rev. B 49 (1994) 11560.
- [5] T. Okumura, M. Shikano, H. Kobayashi, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 11847.
- [6] T. Matsumura, R. Kanno, Y. Inaba, Y. Kawamoto, M. Takano, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1509.
- [7] A. Hirano, T. Matsumura, M. Ueda, N. Imanishi, Y. Takeda, M. Tabuchi, Solid State Ionics 176 (2005) 2777–2782.
- [8] A. S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M. S. Hegde, J.-B. Leriche, C. Masquelier, Chem. Mater. 17 (2005) 4406–4415.
- [9] S. D. Kelly, S. R. Bare, N. Greenlay, G. Azevedo, M. Balasubramanian, D. Barton, S. Chattopadhyay, S. Fakra, B. Johannessen, M. Newville, J. Pena, G. S. Pokrovski, O. Proux, K. Priolkar, B. Ravel, S. M. Webb, J. Phys. Conf. Ser. 190 (2009) 012032.
- [10] F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán, D. Beltrán, Solid State Commun. 74 (1990) 779–784.
- [11] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, Solid State Ionics 106 (1998) 45–53.
- [12] Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita, T. Setsu, J. Power Sources 196 (2011) 6939–6942.

- [13] C. T. Love, W. Dmowski, M. D. Johannes, K. E. Swider-Lyons, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2412–2419.
- [14] M. D. Johannes, K. Swider-Lyons, C. T. Love, *Solid State Ionics* 286 (2016) 83–89.
- [15] Y. Arachi, T. Setsu, T. Ide, K. Hinoshita, Y. Nakata, *Solid State Ionics* 225 (2012) 611–614.
- [16] D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, G. Ceder, *Nat. Chem.* 8 (2016) 692–697.
- [17] N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1341–1346.



## 第 4 章

炭酸ビニレン添加コバルトドーブ酸化リチウムの  
電気化学特性・構造変化

## 4.1. 緒言

第2章、第3章で示した通り、遷移金属をドーブした酸化リチウムの電気化学反応のメカニズムについては本研究によってある程度理解が進んだと考えられる。また、今後の過酸化物電池研究の指針に関しても、サイクル性・容量の観点からコバルトドーブ酸化リチウム(CDL)の使用が適すると考えられる。一方で、可逆容量は  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  にとどまっており、遷移金属をドーブしていない場合の理論容量  $897 \text{ mAh g}^{-1}$  と比べて大きな隔たりがある。これは、充電時の過酸化物生成反応の途中から酸素発生が同時に起こるためである。前章で述べた酸素発生までの電気量と遷移金属ドーブ  $\text{Li}_2\text{O}$  (MDL) の生成自由エネルギーとの関係の他に、過電圧も酸素発生に大きく関わると考えられる。すなわち、充電時の酸化によって MDL 量が減少すると、実効的な電流密度が増大し過電圧が上昇する。このときに酸素発生電位を超えると酸素発生が開始すると考えられる。過酸化物生成反応と酸素発生反応の反応電位はそれぞれ 2.87 V, 2.91 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ , 遷移金属をドーブしていない場合) と非常に近いため、可逆容量の増大には過酸化物生成反応の分極を小さくして酸素発生電位より低い電位に保って充放電することが重要と考えられる。

第2, 3章の結果をもとに、過酸化物生成の過電圧を低く抑えるとともに、様々な要因による分極低減によって可逆容量増大やサイクル性向上を目指し、活物質の合成条件、電極の作製条件電池セルの構成条件など、試料調製から電池作製までの工程を再検討した。これらの検討を進める中で、リチウムイオン電池のサイクル性を向上させる添加剤として使用される炭酸ビニレンを適用し、サイクル性向上を試みた。その結果、サイクル性向上よりも顕著な変化として放電容量の大きな増加が見られた。炭酸ビニレン添加による可逆容量の増大は報告例がなく、本系に特異な挙動であることが示唆された。そこで、第4章では炭酸ビニレンを使用した場合の充放電挙動、炭酸ビニレンと CDL との反応について調べた結果をまとめた。また、CDL の充放電時の結晶構造変化については明らかになっていなかったため、本章では構造変化についても調査した。

## 4.2. 実験

第2章、第3章と異なる事項、特筆すべき事項のみ記す。

### 4.2.1. 試薬

本章で新たに使用した添加剤試薬については、炭酸ビニレン(VC)、炭酸フルオロエチレン(FEC)、炭酸プロピレン(PC)いずれもキシダ化学から購入した。

### 4.2.2. 合成

試料は第2章での C(III)L の合成方法と同様に遊星ボールミルによるメカノケミカル反応によって合成した。

### 4.2.3. 測定

#### 粉末 X 線回折(XRD)

充放電時の XRD 測定は Li-ion セルアタッチメント(Rigaku)を用い in-situ または operando で測定した.

#### X 線光電子分光(XPS)

測定には東京大学大学院工学系研究科総合研究機構ナノ工学研究センターX 線実験室内 PHI 5000 VersaProve(アルバックファイ)を用いた. 試料室へのサンプルホルダーの導入には大気非暴露トランスファーベッセルを用いた.

#### 走査電子顕微鏡(SEM)

測定には日立 S-4700 を用いた. 試料は Pt スパッタリング後に試料室に導入し, 加速電圧 10 kV にて測定した.

#### 電気化学測定

- ・正極合材の作製(活物質 : KB : PTFE = 75 : 20 : 5)

試料(75 mg)をメノウ乳鉢ですりつぶしながら, 導電助材としてケッチェンブラック (KB, EC600JD, Lion Specialty Chemicals, 20 mg)を少しずつ加え, 30 min 混合を行った. その後結着剤として PTFE 5 mg を加え混練しシート状の薄膜を得た.

- ・電気化学セルの作製

正極には正極合材(10 mg, 活物質 7.5 mg)を 16 mm $\phi$ の Al メッシュ(集電体)に圧着した複合体電極を用いた. VC 処理を行う際には, 複合体電極を VC に 1 h 浸漬し, 真空乾燥を行った. 電解液には 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (EC:DMC=1:1,v/v), 負極に金属リチウム, セパレーターにはガラスフィルターを用いた. 電解液への VC 添加効果を調べる際には VC を x vol% 添加後に用いた.

- ・電気化学測定

電圧範囲は 1.7–3.5 V, 電流密度は 50 mA g<sup>-1</sup> にて行った.

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. 炭酸ビニレン添加の効果

Co-doped Li<sub>2</sub>O においての検討から, 電池セル作製前に正極を炭酸ビニレン(VC)に浸漬, 真空乾燥を行い(以降この操作を VC 処理と呼ぶ), また VC (5vol%) を添加した電解液 (1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC) を用いることで放電容量の大きな向上が見られた. これについては後述するが, ここでは同手法を Fe-, Cu-doped Li<sub>2</sub>O に適用した場合について述べる. 図 4.1 に VC 処理また電解液への VC 添加を行った場合 (VC を利用した場合) の Co-doped Li<sub>2</sub>O,

Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  および Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  正極の充放電電圧プロファイルを示す。それぞれ、VC 処理も電解液への VC 添加も行わなかった場合 (VC 不使用の場合) のプロファイルも併せて示した。Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  では、VC 不使用条件では電気量  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  で充電した後に放電できた電気量  $210 \text{ mAh g}^{-1}$  であったが、VC の利用によって放電容量は大きく向上した(図 4.1a)。一方 Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  と Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  の場合(図 4.1b,c)には Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  の場合に見られた VC 利用による放電容量増大はほとんど見られなかった。Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  にのみ特異な挙動が見られた原因は現時点では不明だが、後述のように Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  では VC 利用によって充電時の酸素発生反応の抑制が示唆されたことから、酸素発生機構がドーパ金属種によって異なるために Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  の場合のみ VC が抑制効果を示した可能性がある。以下では Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  (CDL) の場合についてのみ述べる。

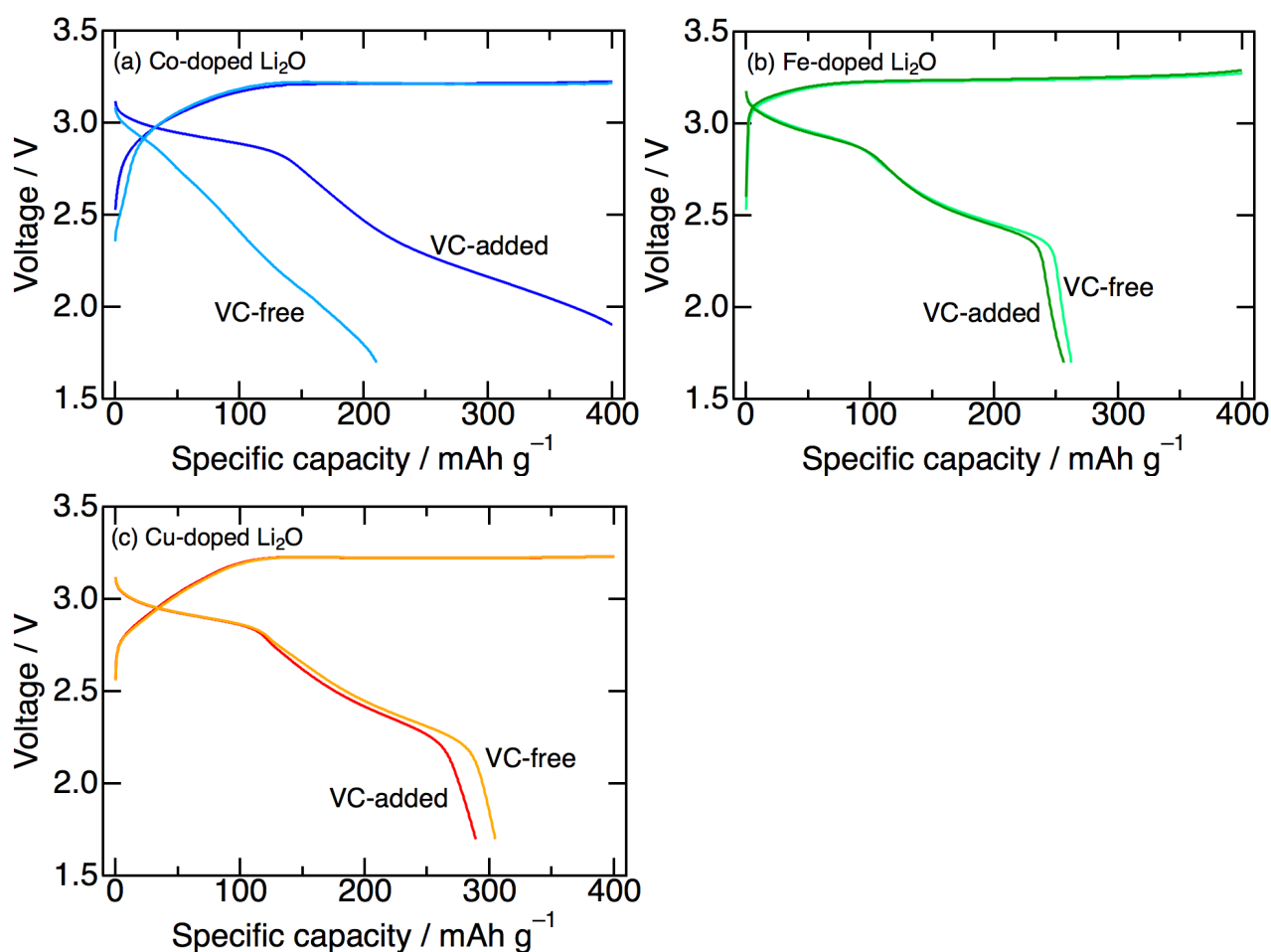


図 4.1. Co-, Fe-, Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  の充放電プロファイル。電流密度:  $50 \text{ mA g}^{-1}$ 。



図 4.2a に (VC 処理は行わず) 電解液への VC 添加量を変えた際の CDL 正極の充放電電圧プロファイルを示す. 充電曲線は VC の添加量に関係なくほぼ重なり, 充電初期の電圧上昇領域と 3.2 V プラトー領域が見られた. 一方で放電曲線は VC 添加量によって大きく変化し, VC 無添加から VC5vol%添加によって放電容量は  $210 \text{ mAh g}^{-1}$  から  $350 \text{ mAh g}^{-1}$  に増大し, さらに VC 添加量を増やすと放電容量は徐々に増大した. VC 添加量を 20vol%よりも多くすることで放電容量はさらに増大することが予測されたが, 使用 VC 量が多くなると粘度の増大と電解質の濃度低下による導電率低下につながり, しかもコストの増大を伴う. そこで VC を電解液への添加剤としてではなく, 正極の表面処理剤として用いることによる放電容量向上を試みた. すなわち, 正極の VC 浸漬・真空乾燥(VC 処理)を行い, 充放電を行った. 図 4.2b に充放電プロファイルを示す. VC 処理によって放電容量が大きく増大したが, VC 処理をせず電解液に VC20vol%添加した場合(図 4.2a)よりも放電容量は小さく, VC の効果が不十分であった. そこで, VC 処理と 5vol%VC 添加を組み合わせたところ放電容量が増大し, 充電電気量と等しい  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電が可能となった. このとき電解液への VC 添加量を 5vol%より大きくしてもさらなる効果は見られなかった. VC 処理と電解液への VC 添加が必要となったことから, それぞれ異なった効果を及ぼしていると考えられる. おそらく VC によってまず塩基性の強い CDL 表面が改質され, 電解液中の VC は VC 処理時と同様な表面改質とともに SEI(Solid Electrolyte Interface)形成に寄与しており, 表面改質には十分濃い濃度の VC が必要であるが, SEI 形成には通常用いられる際の VC 添加濃度 (数 vol%) で十分であったと考えられる.

図 4.2a,b を見ると, VC 不使用の場合には 2.9 V プラトー領域は見られず, VC 利用による放電容量の増大は主に 2.9 V プラトー領域の増大に起因することがわかる. 第 2 章で述べたように, 2.9 V プラトーは過酸化物の還元反応のみが進行する領域であることから, VC 不使用の場合には過酸化物の還元反応が進行していないことを示唆する. 一方で, VC 不使用の場合も図 4.2a のような電気量  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  ではなく  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  に留めた充電では, 続く放電で 2.9 V プラトーが観察され, しかも放電容量は  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  充電の場合 ( $210 \text{ mAh g}^{-1}$ ) よりも大きかった(図 4.3a). これについては二つの原因が考えられる. 一つは充電によって生成した過酸化物が過剰な充電によって酸化的に分解して酸素になった場合である. 他方は酸素発生反応によって活物質と導電助剤との接触状態が劣悪化し, 過酸化物種が還元できなくなった場合である. いずれの場合も酸素発生に起因している. 図 4.3 b に VC 不使用の場合と, VC 利用 (浸漬処理及び電解液への添加) の場合の充電過程の電圧変化及びセル内圧力変化を示す. 圧力上昇開始までの充電電気量は, VC 不使用の場合  $240 \text{ mAh g}^{-1}$  であり, VC 利用の場合は  $330 \text{ mAh g}^{-1}$  に増大している. したがって VC 利用によって酸素発生反応が抑制されることが示唆された. このことから, VC 利用による放電容量の増大は酸素発生が抑制されたためであると考えられる.

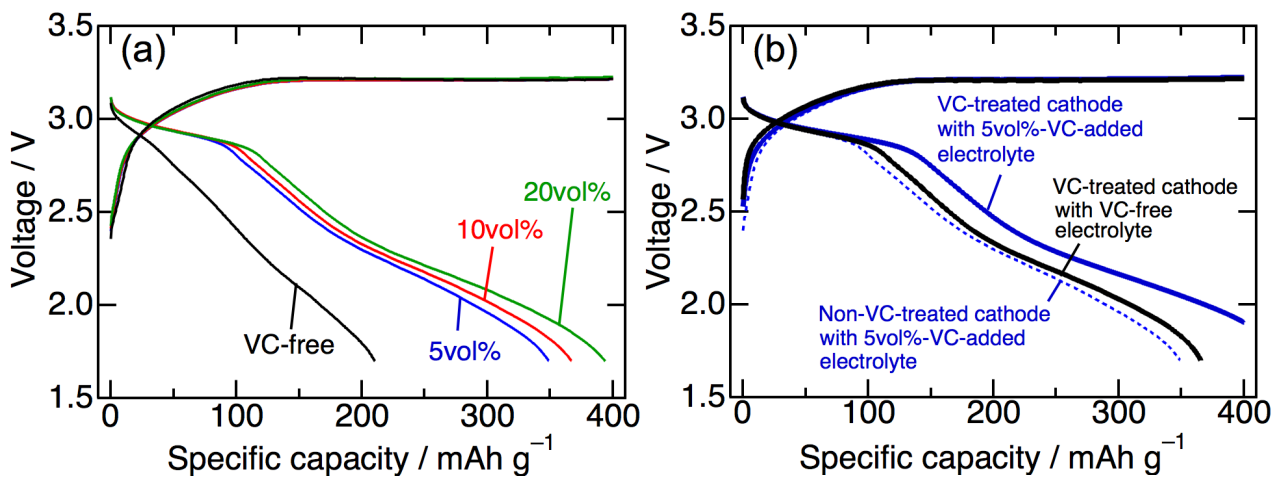


図 4.2. (a) 電解液に VC を添加した場合の充放電プロファイル. (b) 正極に VC 処理を行った場合の充放電プロファイル.

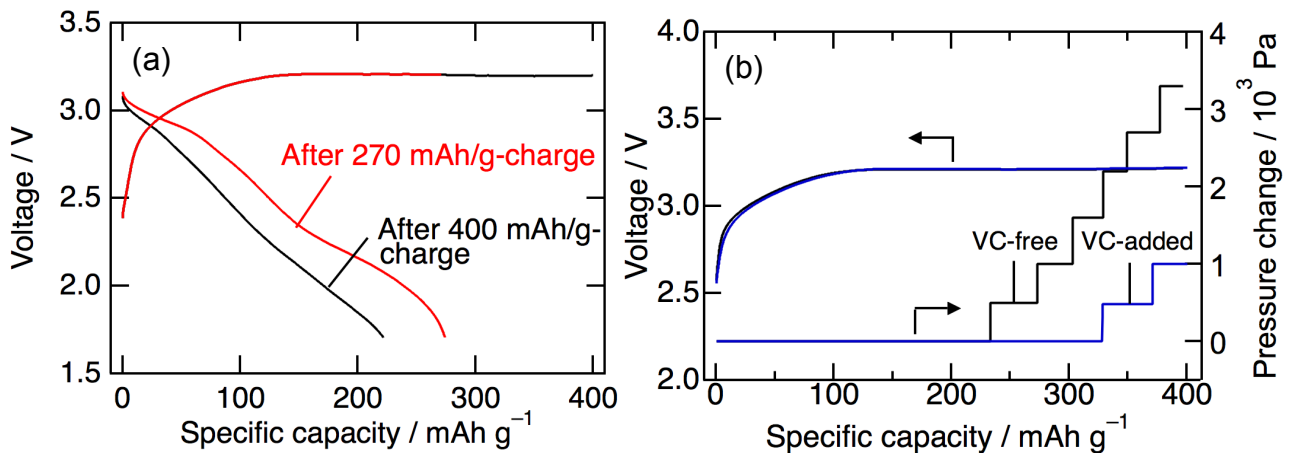


図 4.3. (a) VC 不利用の場合における充電深度と放電プロファイルの関係. (b) VC 利用の場合と VC 不利用の場合の充電プロファイルとセル内圧力変化.

VC と同様な効果を示す試薬の検討を行った．図 4.4 に種々の試薬で表面処理を行った CDL の充放電プロファイルを示す．（電解液への添加は行っていない．）VC 処理による放電容量増大と同様の効果が FEC を用いた場合にも得られた．一方，類似構造を持ち，電解液の溶媒として用いられる PC の場合には放電容量はほとんど変化がなかった．FEC は塩基存在下で HF と VC に分解することが知られている<sup>[1]</sup>ため，実質的には VC の効果であったと考えられる．

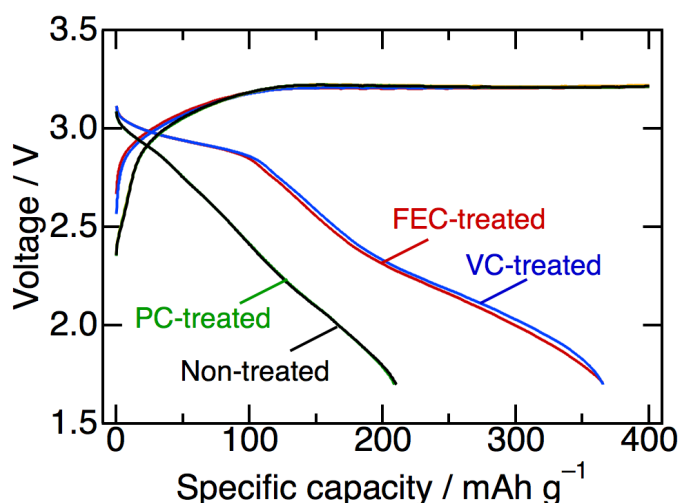


図 4.4. 種々の添加剤を用いた場合の充放電プロファイル．

VC 添加効果に関し，VC 処理前後の CDL の分析を行った．図 4.5 に XRD パターンを，図 4.6 に SEM 画像を示す．これらは VC 浸漬前後で違いは見られなかったことから，VC 処理はバルク全体や粒子形態には影響を及ぼしていないことが示唆された．

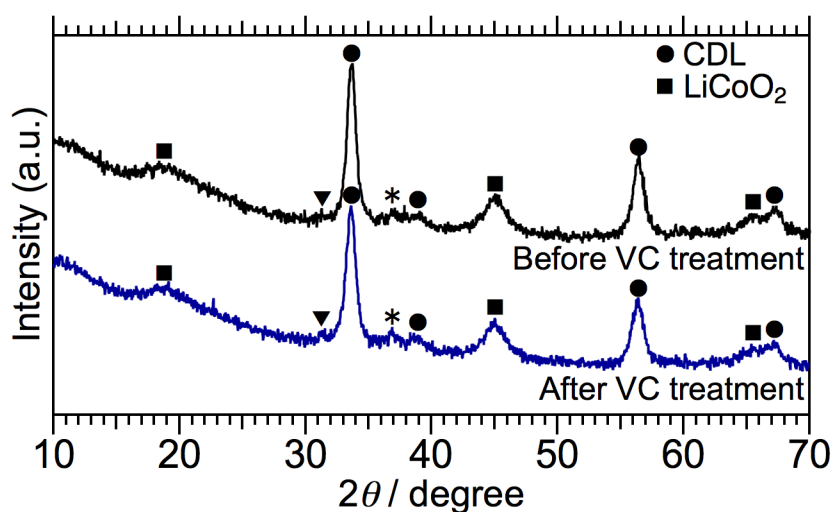


図 4.5. CDL の XRD パターン．▼はボールミル処理時に削れた YSZ，\*は LiCoO<sub>2</sub> 試薬中の不純物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に帰属された．

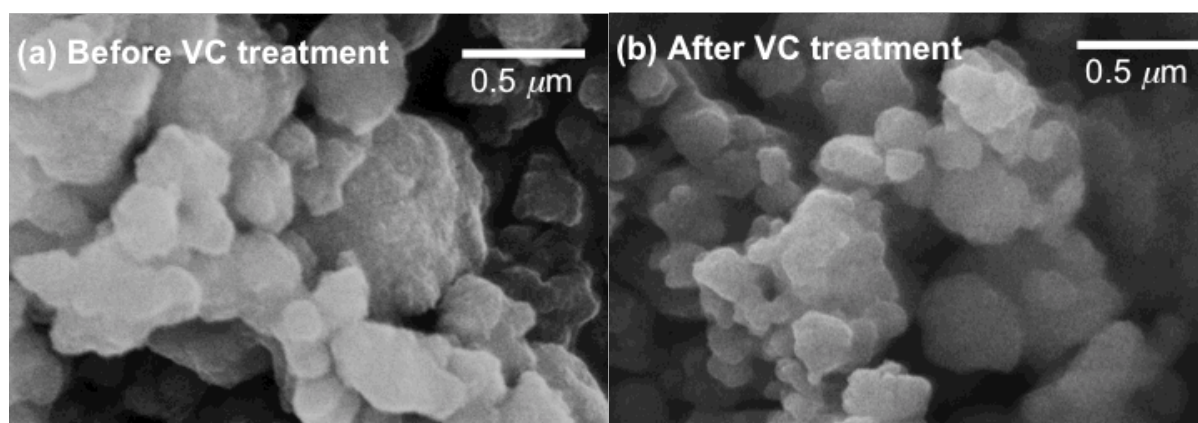


図 4.6. CDL の SEM 画像.

図 4.7 に XPS スペクトルを示す. VC 処理前の試料の C 1s スペクトル(図 4.7a 上側, 黒線)では 285.0, 289.2 eV のピークが観察され, それぞれ aliphatic carbon<sup>[2]</sup>,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[3]</sup>に帰属された. 一方 VC 処理後の CDL の C 1s スペクトル(図 4.7a 上側, 赤線)では, aliphatic carbon 由来の 285.0 eV のピークの他に 286.0–292.0 eV にショルダーが見られた. このショルダーピークは幾つかのピークの重なりと考えられ, VC<sup>[4]</sup>と, VC の C=C 二重結合が開裂した分解物<sup>[4]</sup>またはアルキルリチウムカーボネート( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ )<sup>[5]</sup>に帰属可能である. VC 処理前の試料の O 1s スペクトル(図 4.7b 上側, 黒線)では 528.5, 531.0–532.0, 533.1 eV にピークが見られ, それぞれ CDL 中の格子酸素<sup>[6,7]</sup>,  $\text{LiOH}$ (531 eV)<sup>[6,7]</sup>と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (532 eV)<sup>[7]</sup>, CDL 上に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[8]</sup>に帰属された. VC 処理後の CDL の O 1s スペクトル(図 4.7b 上側, 赤線)では,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  由来の 532.0 eV のピークの他に 533.0–536.0 eV にショルダーが見られ, VC<sup>[4]</sup>と, VC の C=C 二重結合が開裂した分解物<sup>[4]</sup>またはアルキルリチウムカーボネート( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ )<sup>[5]</sup>に帰属可能である. Ar スパッタリング後(図 4.7 下側)には, C 1s 及び O 1s スペクトルで見られたショルダー,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , CDL 上に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$  に帰属されるピークはそれぞれ消失し, CDL 中の格子酸素由来のピーク強度が増大した. これらの変化は CDL 表面の物質が Ar スパッタリングによって取り除かれたためであり, VC 処理によって VC または VC 由来の化合物が CDL 表面に堆積することが示唆された.

以上の結果から, CDL 表面には VC との反応物が薄く堆積していることが示唆された. 堆積物の構造はまだ明らかになっていないが, 塩基性の高い CDL 表面を保護する役割を果たすことで CDL 粒子を安定化し, 酸素発生を抑制したと考えられる.

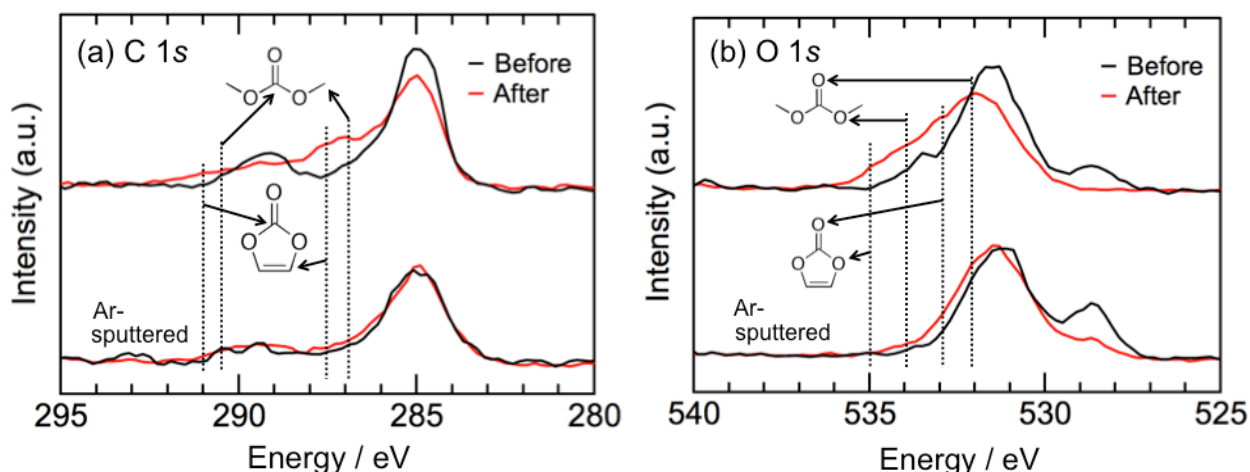


図 4.7. CDL の XPS スペクトル. Ar スパッタリングは 1 keV にて 4 min ( $\text{SiO}_2$  表面を 25 nm 削る量に相当)を行った.

#### 4.3.2. 充放電サイクル特性

図 4.8 に VC 利用 (VC 処理及び電解液への VC5vol%添加) した場合の CDL において繰り返し充放電を行った際の充放電電圧プロファイルを示す. 大きな充放電曲線の変化なく  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  で 50 回の充放電が進行した. ここで現行型リチウムイオン電池の代表的正極の  $\text{LiCoO}_2$  と比較する. いずれもリチウム金属負極と組み合わせた理想的な場合,  $\text{LiCoO}_2$  では容量  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  および平均電圧  $3.7 \text{ V}$  でエネルギー密度  $520 \text{ Wh kg}^{-1}$  となるが, CDL は  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  および平均電圧  $2.5 \text{ V}$  (初回サイクル),  $2.3 \text{ V}$  (50 サイクル目) であり, エネルギー密度は  $1000 \text{ Wh kg}^{-1}$  (初回サイクル),  $920 \text{ Wh kg}^{-1}$  (50 サイクル目) となる. したがって, エネルギー密度から見て 8~9 割増の正極材料となる. また低電圧作動であり, 容量増大によってエネルギー密度を向上させているという特徴がある. 低電圧作動は, 導電助剤や結着材また電解質の酸化耐性への要求がほとんどなく組み合わせる材料の自由度が高いという利点となる. ただしサイクル安定性, 信頼性等の評価がほとんどされておらず今後の研究が待たれる.

また 2016 年に Li らによって報告された本研究と類似点の多い  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修飾  $\text{Li}_2\text{O}$  を正極に用いた<sup>[9]</sup>と比較する. 第 1 章で述べたようにこの電池は本系と類似したコンセプトの電池であり,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が触媒として機能している. 図 4.9 に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修飾  $\text{Li}_2\text{O}$  正極の充放電プロファイルを示す. CDL の場合(図 4.8)と比べると, どちらも過酸化物のレドックスを利用しているために動作電圧としてはほぼ類似しており, また正極活物質重量あたりの放電容量も  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  と類似している. 一方で充放電容量の理論容量に対する割合を考えた場合, Li らの正極では  $\text{Co}_3\text{O}_4$  自身はレドックスしないため,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の添加は余分な正極重量増になり理論容量が小さくなる ( $598 \text{ mAh g}^{-1}$ ). CDL ではドーパされた Co の 2 価から(形式価数として)4 価のレドックスを利用できるため, 理論容量はドーパ量に伴い大きくなる(図 4.10).

そのため、理論容量に対する割合としては本研究の方が小さく、研究の発展によるさらなる容量向上が期待できると考えられる。

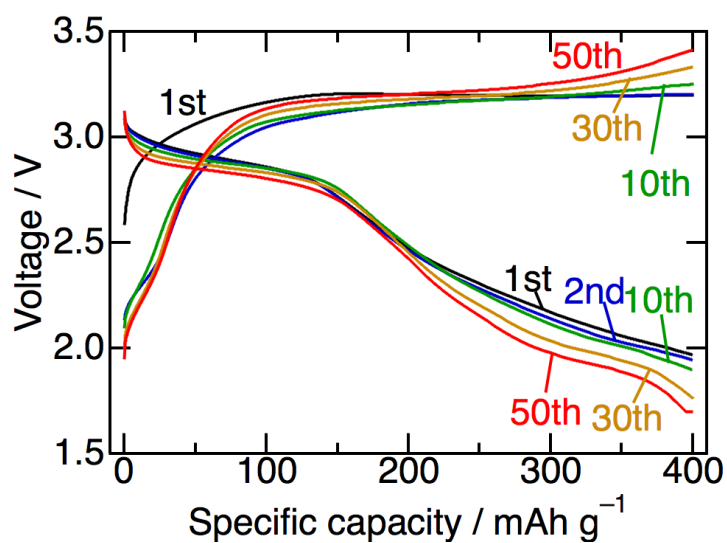


図 4.8. VC 利用した場合の CDL の充放電プロファイル. 電流密度:  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

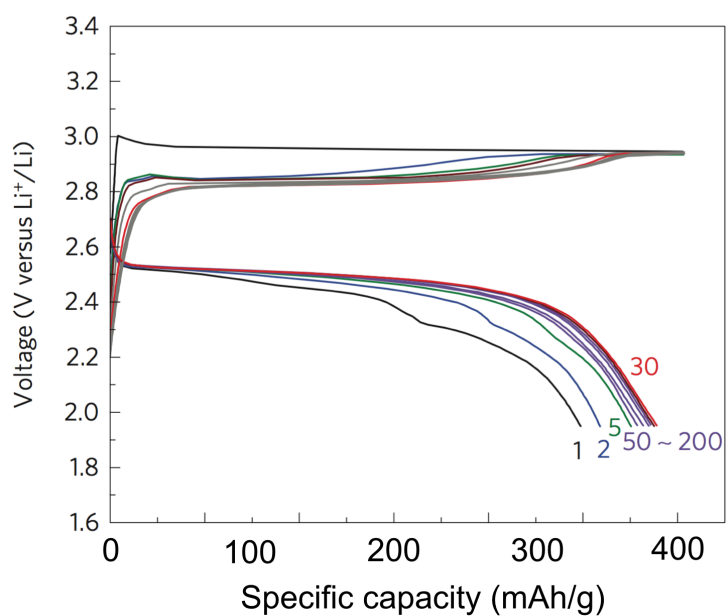


図 4.9.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修飾  $\text{Li}_2\text{O}$  の充放電プロファイル<sup>[8]</sup>. 横軸の重量は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修飾  $\text{Li}_2\text{O}$  重量(正極活物質重量)あたりに換算した. 電流密度:  $80 \text{ mA g}^{-1}$ .



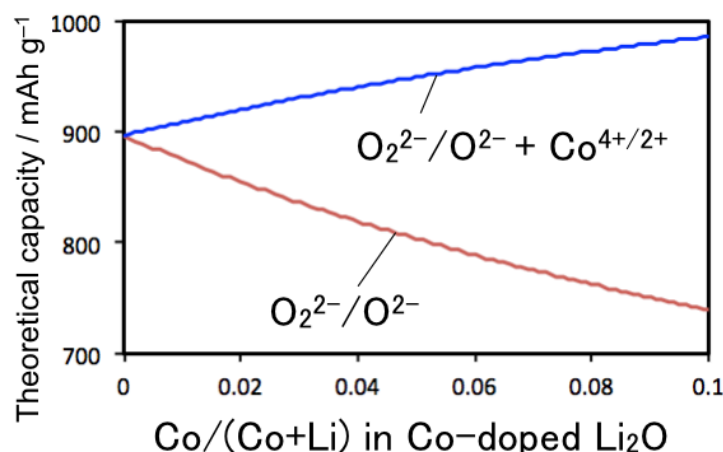


図 4.10. Li<sub>2</sub>O 中の Co ドープ量と理論容量の関係.

#### 4.3.3. 充放電反応解析

性能の点では上述の特徴が明瞭に示されたが、一方で第 2 章での 270 mAh g<sup>-1</sup> 充放電時と比べ容量が大きく変化したことから、第 2 章で明らかにした充放電反応とは異なる反応で充放電が進んでいる可能性がある。VC 利用によって充放電反応に違いが生じたかどうか確かめるため、充放電反応解析を行った。図 4.11a に VC 利用した場合の CDL の充放電電圧プロファイル、b に Co K 吸収端エネルギー、c に過酸化物量をそれぞれ示す。Co K 吸収端エネルギーは図 4.12 に示す Co K-edge XANES スペクトルにて Normalized absorption が 0.7 となるエネルギーをプロットした。充放電プロファイルは第 2 章と同様に Region C1, C2, D1, D2 に分けられた。Region C1 では Co K 吸収端の高エネルギー側へのシフトが観測され、Co<sup>3+</sup>の(形式)酸化が進行する領域である。続く Region C2 では過酸化物量が增大しており、過酸化物生成反応が進行する領域である。ここで、200–300 mAh g<sup>-1</sup> での過酸化物生成レートは電気量に対して 1/2 であり、他の電気化学反応は起こっておらず過酸化物生成反応のみが  $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 2\text{e}^-$  にしたがって進行したことが示唆された。300–400 mAh g<sup>-1</sup> では過酸化物量の生成レートは下がった。これは、他の電気化学酸化反応の進行を意味する。図 4.3b において示されたように、初回充電時には 350 mAh g<sup>-1</sup> で圧力上昇が見られており、この領域で酸素発生が進行する。一方で、図 4.13 に示すように、サイクルを繰り返した際には、初回は図 4.3b と同様酸素発生が確認されたが、2 回目(図 4.13b)および 10 回目(図 4.13c)の充電時には圧力が変化せず、酸素発生が見られなかった。すなわち、400 mAh g<sup>-1</sup> 充放電サイクルにおいて、初回は一部酸素発生したが、2 回目以降では酸素発生せずに充放電が進行することが示唆された。これは後述のように第 2 サイクル以降では Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>に起因する電気量の分だけ充電容量が大きくなったためである。

続く放電では、Region D1 で過酸化物が消失し、Region D2 では過酸化物消失反応と Co の還元が進行した。ここで、放電後の Co K-edge は充電前よりも低エネルギー側にシフト

しており，一部の  $\text{Co}^{3+}$  が  $\text{Co}^{2+}$  へ還元された． $\text{Co}^{3+}$  から  $\text{Co}^{2+}$  への還元電気量は，直前の充電時に発生した酸素発生に消費された電気量  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  であると考えられる．CDL 中の全ての  $\text{Co}$  の 1 電子酸化還元容量は  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  であり，十分還元可能な電気量である．

充放電反応解析の結果，反応としては VC 添加の有無によらず同一であった，すなわち充電時には  $\text{Co}^{3+}$  の酸化，過酸化物生成が進行し，放電時には過酸化物消失と(形式価数として)  $\text{Co}^{4+}$  から  $\text{Co}^{3+}$ ， $\text{Co}^{3+}$  から  $\text{Co}^{2+}$  への還元が進行した．一方で，前節で述べたように酸素発生開始までの容量は VC 利用によって増大しており，酸素発生反応が抑制されたと考えられる．

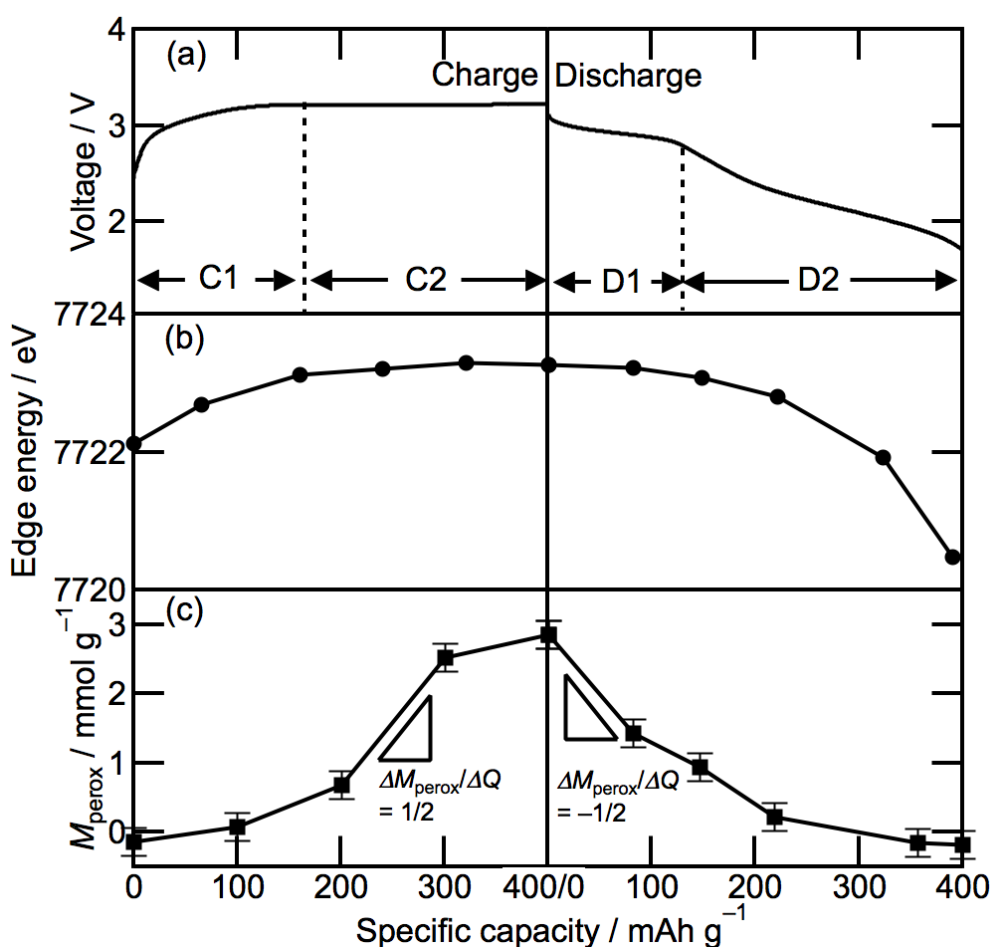


図 4.11. (a)充放電曲線，(b)Co K-edge energy，(c)過酸化物量( $M_{\text{perox}}$ ).



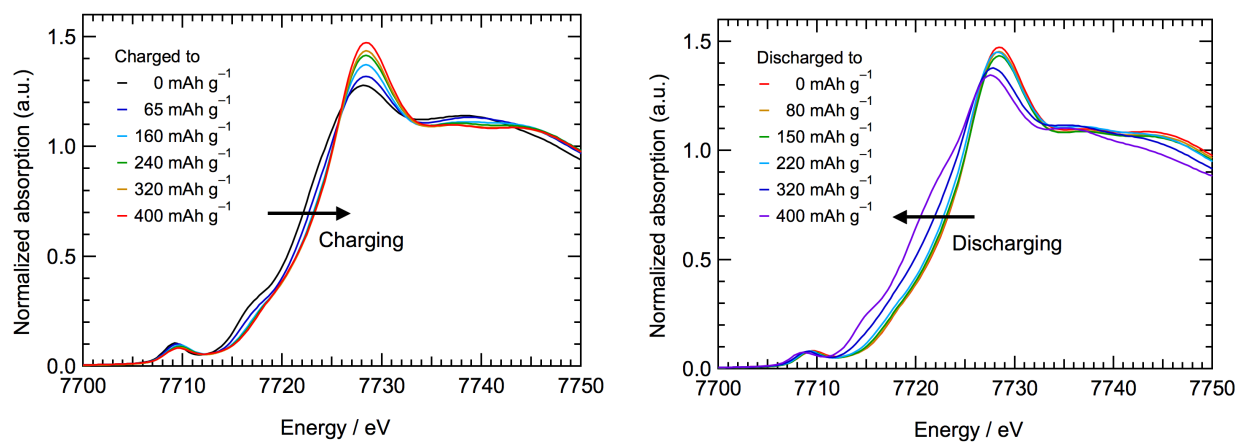


図 4.12. 充放電時の Co K-edge XANES スペクトル.

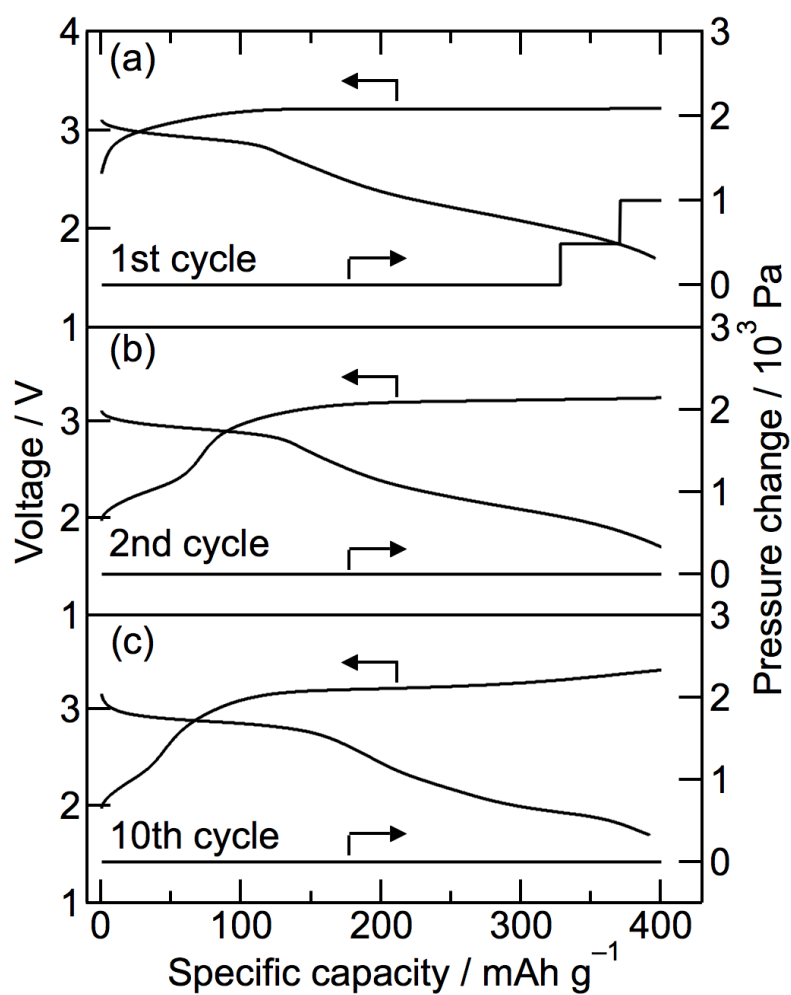


図 4.13. 充放電曲線とセル内圧力変化.

#### 4.3.4. 充放電時の構造変化

充放電時の構造変化について、鉄ドーブ、及び銅ドーブ酸化リチウムの場合に関しては第3章で明らかにしたが、CDLに関してはまだ詳しく調べられていなかった。鉄ドーブや銅ドーブの場合は充放電を繰り返すと安定相(鉄ドーブの場合は  $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2$ , 銅ドーブの場合は  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )に不可逆に分解し、鉄ドーブの場合はサイクル初期に不可逆容量が発生、銅ドーブの場合はサイクル性が低い問題があった。一方で初回から良好なサイクル性を示すCDLでは充放電時の構造変化に対し安定(可逆的)であると考えられる。本節ではXRD及びXASによって充放電時の構造変化、電子構造を調べた結果を記述する。

図4.14a,b,cはそれぞれ初回充電時、初回放電時および2回目充電時のXRDパターン変化を示す。充電時には  $33.5^\circ$ ,  $56.2^\circ$  のピーク強度が減少,  $44.8^\circ$  のピーク強度が増大し、放電時には逆に  $33.5^\circ$ ,  $56.2^\circ$  のピーク強度が増大,  $44.8^\circ$  のピーク強度が減少した。 $33.5^\circ$ ,  $56.2^\circ$  のピークはそれぞれCDLの111, 220ピークに帰属でき、充電時にCDL相が減少、放電時に増大することが示唆された。 $44.8^\circ$  のピークは、試料中に存在する層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  の104ピークと類似位置であるが、 $19^\circ$  付近の003ピークの強度が変化しなかったため層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  相のピークではない。充電時の  $44.8^\circ$  付近のピーク強度の増大は、CDLと類似構造の  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$  や  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  でも見られており<sup>[10,11]</sup>。このピークに関し、 $\text{Li}_6\text{CoO}_4$  では詳細な議論が行われていないが、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  では放射光XRD測定によって擬似岩塩型  $\text{LiFeO}_2$  (PC-LFO) が生成すると報告されている<sup>[12]</sup>。また、第3章でd-FDLにおいても(PC-LFOが生成することが示唆されている。以上から、 $44.8^\circ$  のピークは擬似岩塩型構造の200ピークに帰属すると考えた。ただしこのピークは充電時に生成、生成することから、擬似岩塩型構造の相(以後 c-LCO)中でCoは3価よりも高価数であると考えられる、すなわち化学式では  $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  と記述できる。リチウムが抜けた  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  もCoの3価以上を含む相として記述可能であるが、この場合放電時に空サイトへのリチウム挿入が可能であり  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  を生成する還元的な分解反応を自然に説明できない。 $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  であれば、いわゆるコンバージョン反応<sup>[13]</sup>と同様な  $\text{Li}_2\text{O}$  生成を伴う還元反応が無理なく説明できる。

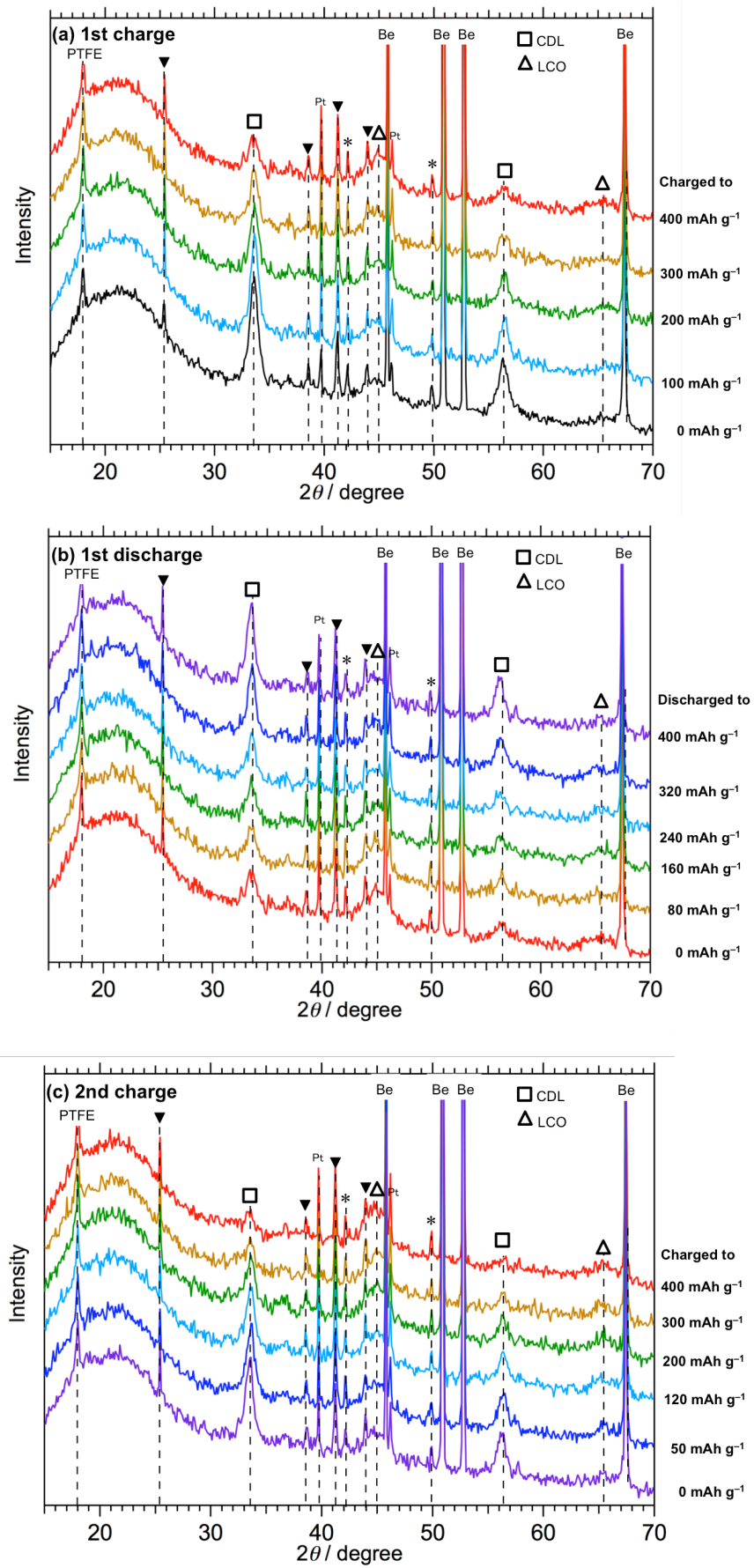


図 4.14 充放電時の XRD パターン. ▼: BeO (Be の不純物), \*: 未帰属(電池セル由来であることは確認済).

図 4.15 に充放電時の Co K-edge XANES スペクトルの pre-edge 領域を示す. Pre-edge ピーク高さは四面体配位 Co イオン(tet-Co)の量を, ピーク位置は tet-Co の価数を反映している<sup>[14]</sup>. Pre-edge ピークは初回充電時にはピーク位置が初期に高エネルギー側にシフトし, 以降ピーク高さが減少した. 充電初期に tet-Co は 3 価から 4 価に酸化され, tet-Co の量が減少したことが示唆された. 放電時には Pre-edge ピークは低エネルギー側にシフトし, 高さは変化しなかった. すなわち tet-Co 量の変化なしに還元のみ進行したことが示唆された. 続く 2 回目充電時には初期に Pre-edge ピーク高さが増大かつ高エネルギー側にシフトした, すなわち tet-Co は量が増大するとともに酸化された.

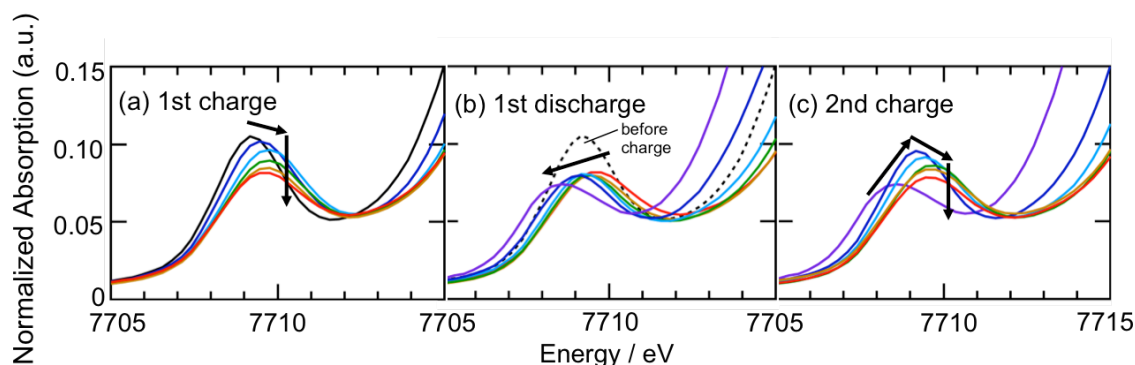
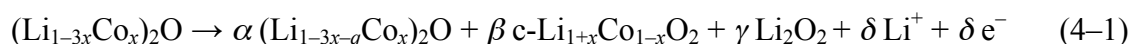
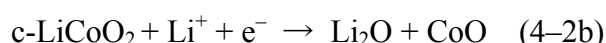
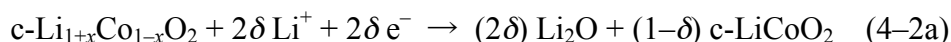


図 4.15. 充放電時の Co K edge XANES スペクトルの pre-edge 領域拡大図.

XRD ピークの強度変化を定量的に示しながら XAS の結果とともに構造変化を次のように考察した. XRD パターンにおける  $33.5^\circ$ ,  $44.8^\circ$  のピーク強度変化をそれぞれ図 4.16a, b に, Co K pre-edge ピーク高さを図 c にプロットした. 初回充電には  $33.5^\circ$  のピーク強度と Co K pre-edge ピーク高さが減少し, 一方  $44.8^\circ$  のピーク強度が増大した. このことから CDL 相が減少 (tet-Co 量が減少) し, 八面体配位 Co(oct-Co)を含む c-LCO 相が生成したことが示唆された. また XRD では確認できていないが, 充電によって過酸化物種が生成する事が X 線吸収分光から明らかになっている. 生成する過酸化物種を  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と仮定すると, 充電反応は以下の式によって記述できる.



放電時には, 初期では  $33.5^\circ$  のピークは変化せず, 中期以降で増大した. すなわち放電中期以降で CDL 量が増えた. また  $44.8^\circ$  のピークについての減少傾向は明らかであるが誤差が大きいため放電時のどの時点で減少が進んだかの判別は難しかった. また, 放電時全体で Co K pre-edge ピーク高さはほとんど変化がなかったことから, 放電時に生成した相には tet-Co イオンが含まれないことが示唆された. したがって, 放電中期項で生成した相は CDL ではなく  $\text{Li}_2\text{O}$  の可能性がある.  $\text{Li}_2\text{O}$  の生成は, 放電時に c-LCO 相が減少すること, 放電末期には  $\text{Co}^{2+}$  が生成することを考慮すると, 以下の反応によって記述できる.



放電時に生成する oct- $\text{Co}^{2+}$ を含む物質として  $\text{CoO}$  を仮定したが、 $\text{CoO}$  は XRD では確認されておらず、非晶質として生成するとした。2 回目充電では、 $33.5^\circ$ 、 $44.8^\circ$  のピーク強度は一樣に減少したが、 $\text{Co K pre-edge}$  ピーク高さは充電初期に大きく増大し、以降減少した。また充電初期には  $\text{Co}^{2+}$  から  $\text{Co}^{3+}$  への酸化反応が進行することから、還元時に生成した  $\text{CoO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  は再充電時初期に反応し、CDL となったと考えられる。以降の挙動は初回充電時と同様である。

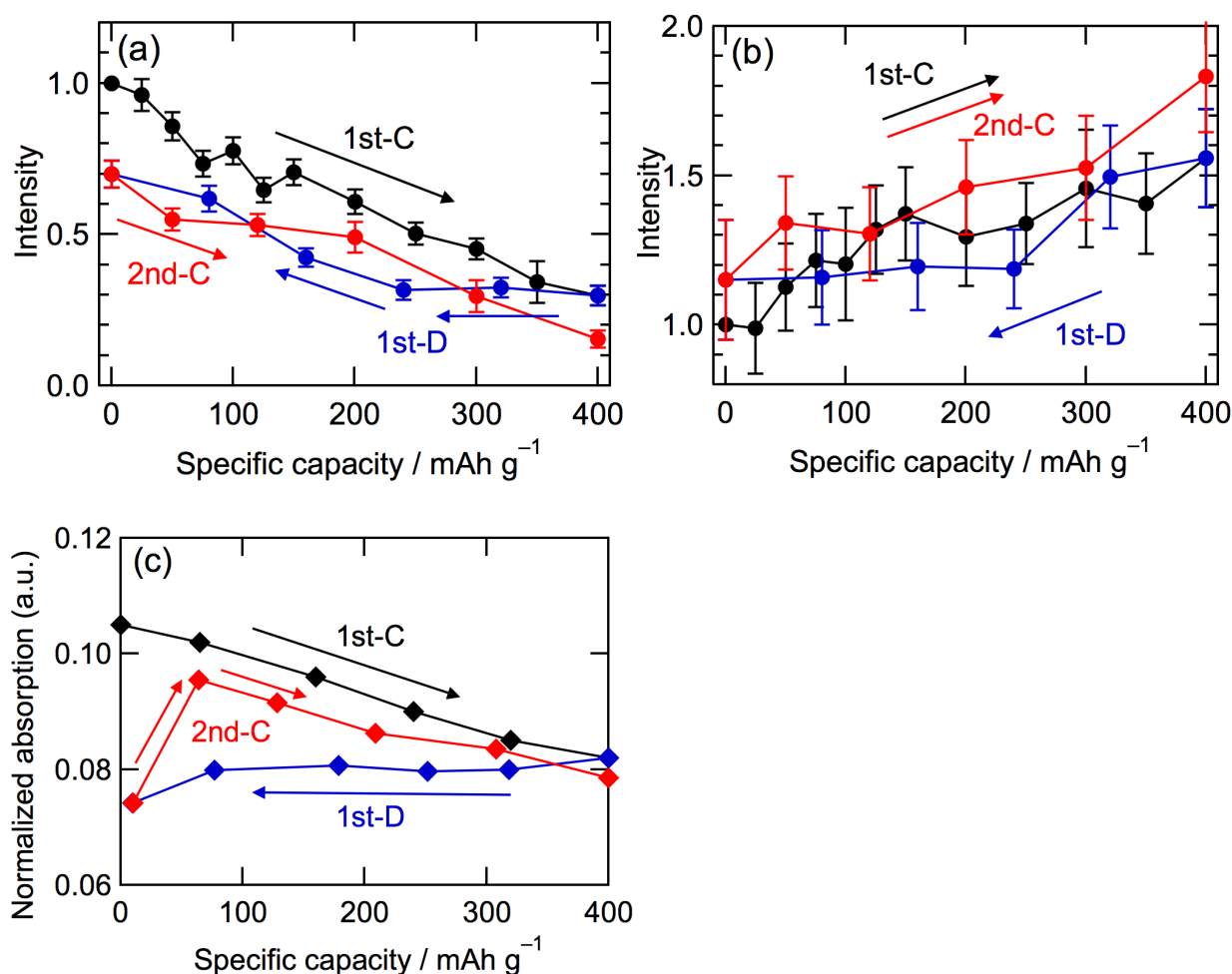


図 4.16 (a)  $33.5^\circ$ , (b)  $44.8^\circ$  の XRD ピーク強度変化, (c)  $\text{Co K pre-edge}$  ピーク高さ。

以上のモデルは放電時の  $\text{Li}_2\text{O}$  の生成,  $\text{CoO}$  非晶質の生成の二点に関する仮定を行っている。今回の XRD 測定では測定精度の都合上 CDL と  $\text{Li}_2\text{O}$  とを分離して解析することはできなかった。そこで、CDL111 ピークに関し Operando で XRD を測定することで、より精度よく解析を行い、CDL 相と  $\text{Li}_2\text{O}$  相の識別を試みた。

図 4.17(a)に初回充電時における CDL の 111 ピークの XRD パターン, (b)に各点における充電前とのピーク面積比を示す. 初回充電の挙動は図 4.16(a)と同様であり, 充電初期にはピーク強度はほとんど変化しなかったが,  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ 以降でピーク強度は減少し, 充電終了後には充電前と比べピーク面積が 53%となった. この領域は過酸化物生成初期に対応しており, 過酸化物生成時に CDL 相の量が減少したと考えられる.

続く放電時の XRD パターンを図 4.17 (c)に示す. 放電によって,  $33.4^\circ$ を中心としたピークの増大が観察された. 充電後の残存ピーク(peak H とする)及び放電過程で生成したピーク(peak L とする)とでピーク分離を行い, 各成分の強度比を図 4.17d にプロットした. Peak H の強度は放電過程でほとんど変化せず, peak L は放電中期以降で増大した. Peak L の挙動は図 4.16 (a)と同様であった, すなわち peak L は  $\text{Li}_2\text{O}$  の 111 ピークであると考えられる. CDL より低角側に  $\text{Li}_2\text{O}$  のピークが現れることは, 四面体配位環境でのイオン半径は  $\text{Li}^+$  ( $0.73 \text{ \AA}$ )と  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ )とで同程度であり,  $\text{Co}^{3+}$ を含む CDL が  $\text{Li}_2\text{O}$  より格子定数が小さくなることと矛盾しない.

2nd 充電時の CDL の 111 ピークの XRD パターン変化を図 4.17(e)に, また peak H と peak L でピーク分離を行った結果を図 4.17f に示す. 充電初期に peak L の強度は減少し, peak H は増大した. Peak H の挙動は tet-Co 量変化の挙動(図 4.16 c)と一致した. すなわち CDL 量は, 充電初期に増え, その後減少する. 充電初期に CDL が増大する領域では, Peak L の強度が減少することから  $\text{Li}_2\text{O}$  が減少している. この領域では  $\text{Co}^{2+}$ から  $\text{Co}^{3+}$ への酸化反応も進行している. これらを合わせると, 前述の通り, 第 2 サイクル目の充電初期に  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{CoO}$  とから CDL が生成しているという構造変化モデルを支持する結果となった.

以上のように XRD, XAS から充放電時の構造変化を考察した. 今後, c-LCO 相に関しても Operando XRD 測定を行い, 構造変化と充放電反応との相関や結晶相変化を定量的に議論する予定である.

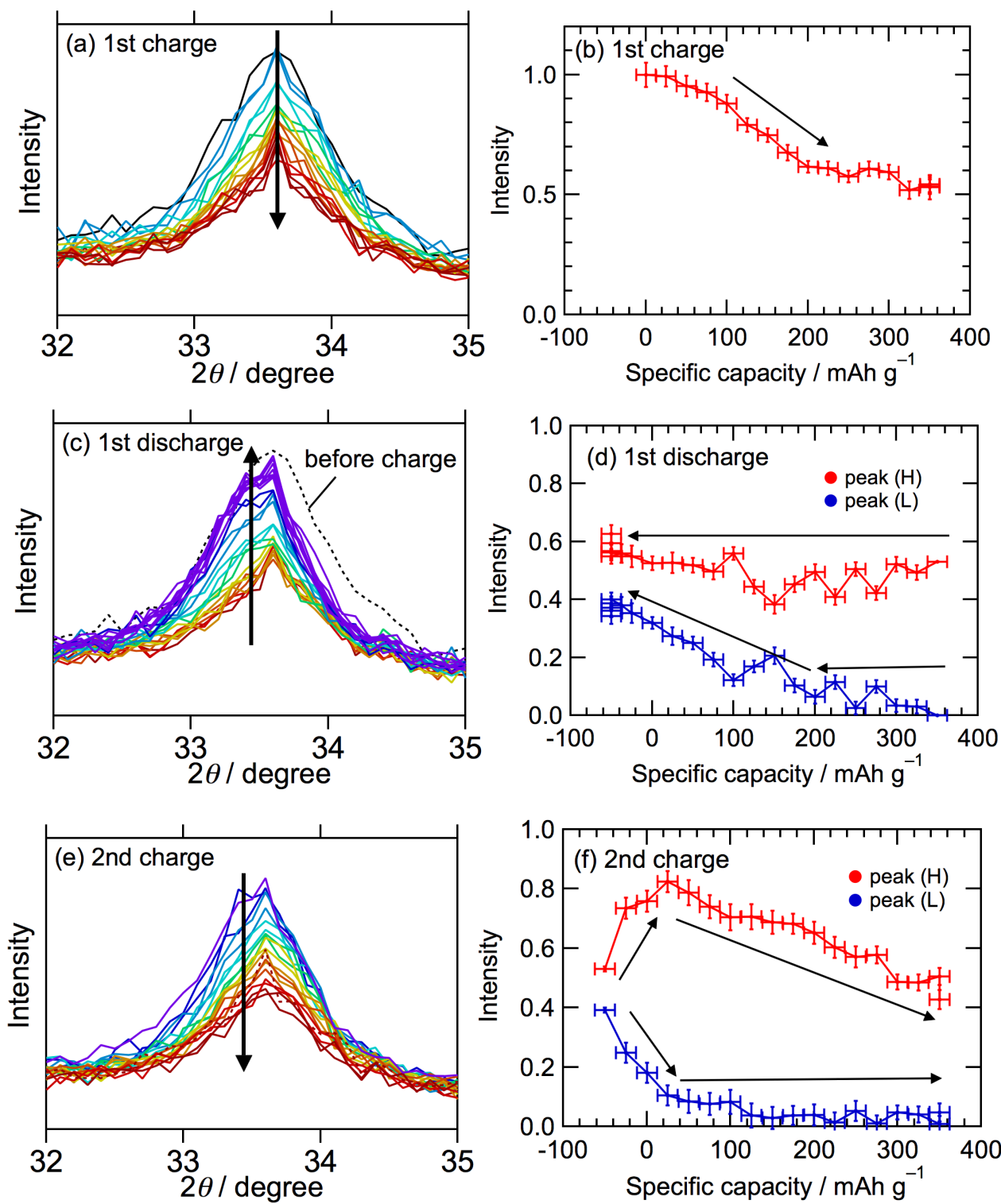


図 4.17. (a)1st 充電時の CDL111 ピークの XRD パターン及び(b)充電前とのピーク強度比. (c)1st 放電時の CDL111 ピークの XRD パターン及び(b)ピーク分離結果. (e)2nd 充電時の CDL111 ピークの XRD パターン及び(f)ピーク分離結果.

#### 4.3.5. 課題と今後の研究方針

炭酸ビニレンを電解液への添加剤，正極の表面処理剤として用いることで，充電時の酸素発生反応が抑制され可逆容量が増大した．容量は  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  と本研究以前と比べ約 2 倍の増大に成功した．一方でこの値は理論容量  $897 \text{ mAh g}^{-1}$  の 40%程であり，さらなる容量増が望まれる．現段階では副反応の酸素発生によって可逆容量が制限されており，かに酸素発生を抑制し，過酸化物生成のみを進行させるかが鍵となると考えられる．以下今後の研究方針として可逆容量をさらに理論容量へ近づけるための案を記す．

- ・正極の塗工膜化によるカーボンとの混合条件の改善及び膜厚の低減

本研究では試料とカーボン，PTFE を乳鉢で混合しシート化したものをアルミニウムメッシュに押し付けて正極としている．そのため，試料全体の導電性にムラがあり，活物質を効率良く利用できていないと考えられる．一方で，現行のリチウムイオン電池正極は結着剤(ポリフッ化ビニリデン，PVDF)を溶解させた N-メチルピロリドン(NMP)溶液に活物質とカーボンを分散させスラリー状にし，アルミニウム箔に塗工したもの(塗工膜)を用いている．この場合，試料が均一に分散されまた膜厚も小さいため分極が小さくなる．CDL の場合には，NMP と CDL とが反応するために塗工膜を作成できなかったが，最近の研究で分散剤を NMP からジメチルアセトアミド(DMA)に置き換えることで CDL との反応が抑制され，塗工膜を作成できる可能性が出てきた．カーボンとより効率よく混合され，また膜厚の薄い正極が作成できれば，酸素発生までの過酸化物生成量の増大が期待できる．

- ・VC，FEC 以外の添加剤，表面処理剤の検討

本研究では現行のリチウムイオン電池によく用いられる VC，FEC を検討したが，これら以外にも良好な SEI 形成に役立つ添加剤は多く報告されている<sup>[15]</sup>．これら添加剤の検討を進めることで可逆容量が増大する可能性がある．また，過酸化物生成反応と酸化還元電位が近いテトラチアフルバレン(TTF)などを添加することで過酸化物生成反応のメディエーターとして機能させ，過酸化物生成反応を促進させる手法も考えられる．

- ・ニッケルドープ酸化リチウムの研究

第 3 章で述べた通り，ニッケルをドープした酸化リチウムはコバルト，鉄，銅をドープした場合と同様の充放電電圧変化及び可逆容量を示した．一方で，安定した合成方法がまだ確立されておらず，合成条件が確立できれば高い容量・サイクル性を示す正極となる可能性がある．

- ・異なる金属種の同時ドープ

銅をドープした酸化リチウムはサイクル性が低かったが，リチウム銅酸化物  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  の銅を一部ニッケルで置換することによりサイクル性，可逆性が向上することが報告されて



おり<sup>[16]</sup>, 銅ドープ酸化リチウムの場合においても銅の一部をニッケルで置換することができればサイクル性が向上する可能性がある. また, 遷移金属ドープ酸化リチウムと類似構造を持つ  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  と  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$  の固溶体  $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  は  $x = 0.6$  で最も良いサイクル性を示すことが報告されており<sup>[17]</sup>, 二種類の遷移金属ドープによって性能が向上する可能性は十分にあると考えられる.

#### 4.4. 結言

本章では炭酸ビニレン(VC)を添加剤として用いた場合の CDL の充放電挙動, 構造変化, 添加剤の効果について調べた. 炭酸ビニレンを電解液への添加剤, かつコバルトドープ酸化リチウムの表面処理剤として用いることで放電容量が大きく向上し  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  の充放電が 50 サイクル可能になった. 充放電反応としては VC 無添加の場合と同様であった. 一方で, 酸素発生開始容量は増大が見られ, VC 添加によって CDL 表面に良好な SEI が生成し, 良好な充放電が可能になり, 結果酸素発生反応が抑制されたと考えられる. また, 構造変化は充電時と放電時とで異なる変化を示した. 充電時は CDL から c-LCO が生成したが, 放電時には  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成し, 再充電時初期に  $\text{Li}_2\text{O}$  に Co が取り込まれ CDL となることが示唆された. 構造変化の経路が異なる一方で, 充放電過程で不可逆な相変化は見られず, 高いサイクル性を示すことが示唆された.

#### 4.5. 参考文献

- [1] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir* 28 (2012) 965–976.
- [2] J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, p. 150, John Wiley & Sons, New York (2003).
- [3] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, S. J. Harris, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 896–903.
- [4] L. E. Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A103–A113.
- [5] P. Verma, P. Maire, P. Novak, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6332.
- [6] S. Tanaka, M. Taniguchi, H. Tanigawa, *J. Nucle. Mater.* 283-287 (2000) 1405–1408,
- [7] K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, R. A. Quinlan, A. N. Mansour, A. Grimaud, Y-L. Lee, Y-C Lu, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A824–831.
- [8] M. Motzko, M. A. C. Solano, W. Jaegermann, R. Hausbrand, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 23407–23412.
- [9] Z. Zhu, A. Kushima, Z. Yin, L. Qi, K. Amine, J. Lu, J. Li, *Nat. Energy* 1 (2016) 16111.

- [10] S. Narukawa, Y. Takeda, N. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Tabuchi, *Solid State Ionics* 122 (1999) 59–64.
- [11] A. Hirano, T. Matsumura, M. Ueda, N. Imanishi, Y. Takeda, M. Tabuchi, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2777 – 2782.
- [12] T. Okumura, M. Shikano, H. Kobayashi, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11847.
- [13] P. Polzot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* 407 (2000) 496–499.
- [14] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 572–584.
- [15] A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, B.-J. Hwang, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1955–1988.
- [16] N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1341–1346.
- [17] N. Imanishi, Y. Inoue, A. Hirano, M. Ueda, Y. Takeda, H. Sakaebe, M. Tabuchi, *J. Power Sources* 146 (2005) 21–26.

## 第 5 章

### 総括

本論文では、過酸化物電池の更なる性能向上及び動作原理の解明を目指し、正極材料探索、特性評価を行った。本章では、本研究全体の総括を行う。

第 1 章では蓄電デバイスの社会における意義や将来的に求められる性能を明確化した上で、二次電池の現行の性能及び近年の研究動向についてまとめた。現行のリチウムイオン電池の性能を超える電池としてアニオンのレドックスを利用した電池の研究が盛んに行われている。著者の属する研究室で報告された過酸化物電池は酸化物と過酸化物の間のレドックス反応を正極反応に用いており、将来の要求性能を満たす可能性がある。本研究以前の研究において、コバルトドーパ酸化リチウムを正極に用いた場合の充放電反応が調べられ、過酸化物電池として動作することが実証されたが、可逆容量が低い、充電時に生成する過酸化物を分光学的に観測できていない、充放電反応で未解明な領域が存在するなどの課題点があった。本研究ではリチウム過酸化物電池の基礎研究として、充放電反応メカニズムの解明、及び合成条件・材料系の探索など性能向上手段の検討を行った。

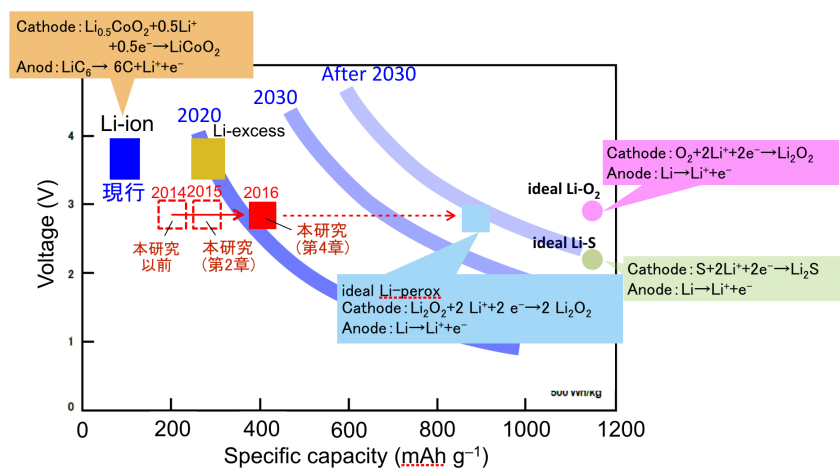
第 2 章ではコバルトドーパ酸化リチウムの性能向上、充放電反応の解明を目指した。コバルト源材料、コバルト添加量の最適化によって得られたコバルトドーパ酸化リチウムは本研究以前の充放電性能 ( $200 \text{ mAh g}^{-1}$  充放電を 15 サイクル)を上回る性能( $270 \text{ mAh g}^{-1}$  充放電が 50 サイクル)を示した。また O K-edge XANES 測定によって、過酸化物の電気化学的生成・消失を分光学的に観測することに成功した。同時に、充放電反応への酸素  $2p$  電子ホール生成消失の寄与も明らかにし、充放電反応全体の解明を進めた。また、コバルトドーパ酸化リチウムの導電性発現機構について磁化挙動から考察し、コバルトの  $3d$  軌道への電荷移動によって生成した酸素  $2p$  電子ホールが非局在化することで電気化学反応に必要な導電性が発現すると推定された。

第 3 章ではコバルト以外の後期  $3d$  遷移金属として鉄、銅をドーパした酸化リチウムを合成し、構造、電気化学特性を詳細に調べ、ドーパ金属種による類似点・相違点について考察した。充放電反応解析の結果、鉄や銅をドーパした酸化リチウムでも過酸化物生成消失反応を含む充放電が進行することを見出し、後期  $3d$  遷移金属をドーパした酸化リチウムに対する電気化学的過酸化物生成消失反応の一般性を明らかにした。一方で、可逆容量、サイクル性はドーパ金属種に大きく依存した。充放電可能な容量に結びつく酸素発生開始の容量は遷移金属ドーパ酸化リチウムの構造の不安定さと相関が見られた。サイクル性能に関しては鉄ドーパ酸化リチウムでは初期の不可逆容量が見られ、当初よりも高い酸化状態でサイクルが可能となった、一方銅ドーパ酸化リチウムでは充放電性能に乏しい安定相へ不可逆に変化し性能が低下した。電池材料の観点ではサイクル性・高容量充放電特性が重要であるが、本研究で検討した中ではコバルトドーパ酸化リチウムが最も良い電池特性を示した。

第4章では炭酸ビニレンを添加剤及び正極の表面処理剤として用いた場合のコバルトドーブ酸化リチウムの充放電挙動，構造変化，添加剤の効果について調べた．炭酸ビニレンを電解液への添加剤，かつコバルトドーブ酸化リチウムの表面処理剤として用いることで充放電容量は大きく向上し， $400 \text{ mAh g}^{-1}$ の充放電が50サイクル可能になった．リチウム金属負極と組み合わせた場合に現行型リチウムイオン電池の代表的正極材料である $\text{LiCoO}_2$ （容量  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ ，平均電圧  $3.7 \text{ V}$ ，エネルギー密度  $520 \text{ Wh kg}^{-1}$ ）と比較すると，エネルギー密度で約8割増（ $400 \text{ mAh g}^{-1}$ ， $2.3 \text{ V}$ ， $920 \text{ Wh kg}^{-1}$ （50サイクル目））の正極材料となる．また低電圧作動のため，導電助剤や結着材また電解質には強い酸化耐性が要求されず，組み合わせる材料選択に高い自由度が与えられる．現時点では未だ容量がリチウム過氧化物電池の理論値  $897 \text{ mAh g}^{-1}$  に対して45%程度に留まっており，研究の発展によるさらなる容量向上が期待される．

炭酸ビニレンを用いた場合のコバルトドーブ酸化リチウムの充放電反応としては第2章で明らかにした反応と同じであった一方で，酸素発生開始電気量は増大が見られた．炭酸ビニレンとコバルトドーブ酸化リチウム表面とが反応し，充放電時に良好なSEIが生成したためと考えられる．また，充放電時の構造変化は充電時と放電時とで経路が異なっていたが，充放電過程で不可逆な相変化は見られずコバルトドーブ酸化リチウムが高いサイクル性を示すことが示唆された．

以上の結果から，後期3d遷移金属ドーブ酸化リチウムは過氧化物と酸化物の間のレドックスを含む大きな容量での充放電が可能であると結論した．リチウム過氧化物電池は今後二次電池に要求される性能を達成できる可能性が十分にあると言える．下図には現行のリチウムイオン電池，及びアニオンのレドックスを利用した電池の電圧と容量の関係を，NEDO2013のロードマップと合わせて示している．本研究によってリチウム過氧化物電池はそのエネルギー密度を約2倍に増大させることに成功した．一方で現段階では副反応の酸素発生によって可逆容量が制限されており，理論容量との隔たりがあるが，電極の表面処理によって酸素発生の抑制が可能であったことから，電極の最適化により更なる容量向上が期待できる．今後もしリチウム過氧化物電池研究のさらなる発展が期待される．





## 発表状況

- [1] “Charge/discharge mechanism of a new Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  cathode material for a rechargeable sealed lithium-peroxide battery analyzed by X-Ray absorption spectroscopy”  
Y. Ogasawara, M. Hibino, H. Kobayashi, T. Kudo, D. Asakura, Y. Nanba, E. Hosono, N. Nagamura, Y. Kitada, I. Honma, M. Oshima, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno  
J. Power Sources 287 (2015) 220–225.
- [2] “Improved performance of Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  cathodes for lithium-peroxide batteries using  $\text{LiCoO}_2$  as a dopant source”  
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] “Electrochemical reactions and cathode properties of Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  for the hermetically sealed lithium peroxide battery”  
K. Harada, M. Hibino, H. Kobayashi, Y. Ogasawara, S. Okuoka, K. Yonehara, H. Ono, Y. Sumida, K. Yamaguchi, T. Kudo, N. Mizuno  
J. Power Sources 322 (2016) 49–56.
- [4] “Synthesis of Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  and its cathode properties for lithium-ion batteries based on oxide/peroxide redox reactions”  
H. Kobayashi, M. Hibino, T. Makimoto, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno  
J. Power Sources 340 (2017) 365–372.
- [5] “Cathode Performance of Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  with Specific Capacity (400 mAh/g) Enhanced by Vinylene Carbonate”  
H. Kobayashi, M. Hibino, Y. Kubota, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno  
J. Electrochem. Soc. 164 (4) (2017) A750–A753.



謝辭

本論文は、東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻水野・山口研究室で行った研究をまとめたものです。本論文に関わっていただきました方々に深く感謝いたします。

水野教授・山口教授には研究全体に関して、コロキウムやディスカッションの場で多くのご助言やご指導をいただきました。三年間という非常に短い期間ではありますが、人間としても研究者としても未熟者な私を育ててくださり本当にありがとうございました。今後の研究生活においても、先生方に頂いた言葉を真摯に受け止め、精進したいと思います。

瀬川教授、立間教授、野口准教授、大久保准教授(化学システム工学専攻)には本論文の副査をしていただきました。先生方の鋭いご指摘、ご助言により、本論文をより質の高いものにすることが出来ました。深く感謝申し上げます。

日比野上席研究員、工藤名誉教授には本研究を直接指導していただきました。電池分野の研究は博士課程からであり基礎的な知識も不十分であった私に一から懇切丁寧にご教授いただき、誠にありがとうございました。

鈴木助教、小笠原助教には実験機器の操作などで大変お世話になりました。ありがとうございました。

朝倉博士(産業技術総合研究所)には放射光を用いた実験において大変お世話になりました。ありがとうございました。

秘書の梅津さんには研究室生活を円滑に進める中で大変お世話になりました。ありがとうございました。

水野・山口研究室の諸先輩方、同期、後輩の皆様にもお世話になりました。博士課程の宮本氏、鄭氏、湊氏、谷口氏には研究姿勢やコロキウムでの発言など非常にいい刺激を受けました。また後輩の原田氏、久保田氏、池田氏、槇本氏、永山氏、嶋田氏、塚崎氏には同じグループメンバーとして楽しい研究室生活を送る事ができました。深く感謝申し上げます。

最後に、厳しい家計にも関わらず私に何一つ不自由をあたえることなくここまで成長させてくれた父と母、兄に感謝の意を述べ、本論文の結びといたします。

平成 29 年 2 月

小林 弘明