

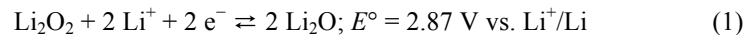
論文の内容の要旨

論文題目 後期3d遷移金属ドーパ酸化リチウムの
過酸化電池正極特性に関する研究

氏名 小林 弘明

1. 緒言

近年、携帯型電子機器の幅広い普及や電気自動車への関心の高まりを背景に、高性能な蓄電デバイスの需要が高まっている。電気自動車の本格的な普及を目指す上で、蓄電池デバイスには電池重量あたり $700 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$ のエネルギー密度が必要と言われており、この値は正極重量あたりでは 1750 Wh kg^{-1} に相当する(正極重量が電池全体の40%を占める場合)。現在までにリチウムイオン電池正極に広く用いられている LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 などは、重金属利用により重量あたりの蓄電容量(容量)が小さく、これら正極の容量は理論上 310 mAh g^{-1} が限界であり、動作電圧を 4 V とした場合の理論エネルギー密度は正極重量あたりで約 1200 Wh kg^{-1} と、将来の電気自動車で要求されるエネルギー密度には到達しない。その要求値の達成には、原子量の小さい酸化物イオンのレドックス利用が有効である。酸化物イオンのレドックスを利用した例として、リチウム-空気電池や、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体に代表されるリチウム過剰系酸化物を正極としたリチウムイオン電池などが報告されている。著者の所属する研究室では酸化リチウムと過酸化リチウムとの間のレドックスを正極反応として利用した過酸化電池を2014年に提案した。想定した反応は式(1)であり、理論容量密度およびエネルギー密度はそれぞれ 897 mAh g^{-1} 、 2570 Wh kg^{-1} となり、電気自動車に要求されるエネルギー密度(1750 Wh kg^{-1})を大きく超える。



酸化リチウムは電気化学的に不活性であるが、コバルトをメカノケミカル手法によりドーパした酸化リチウム(Co-doped Li_2O , CDL)を正極とすることで、反応(1)を利用した 200 mAh g^{-1} の充放電が可逆的に進行することが明らかにされた。しかし容量の 200 mAh g^{-1} は反応(1)の理論容量(897 mAh g^{-1})と比較するとかなり小さく、過酸化生成反応による飛躍的な容量増大には至らなかった。また、充放電時の反応経路やメカニズムについても不明な点が多く、解明に向けた研究が必要とされた。本論文では、リチウム過酸化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. コバルトドープ酸化リチウムの電気化学特性

CDL正極の性能向上を目指し、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Li₂Oとからメカノケミカル反応によってCDLを調製し、電池特性評価を行った。その結果、LiCoO₂をコバルト源材料として、コバルト添加量(Co/(Co+Li))を0.09とした試料が最も高容量を示した。XRDから、結晶性の非常に低いLiCoO₂が共存しており、CDL中のコバルトドープ量(Co/(Co+Li))は0.062(3)と見積もられた。

この電池では過充電時に酸素が発生するため、酸素が発生しない領域で充放電を行う必要がある。充電時に測定したセル内圧力は270 mAh g⁻¹から上昇したことから、酸素発生なしで容量270 mAh g⁻¹の充放電の可能性が示された。充放電電気を270 mAh g⁻¹に制御して充放電を行ったところ50回以上のサイクルが可能であった(Figure 1)。Co K-edge XANES, O K-edge XANES, 過酸化物定量分析から、初回充電時は0–140 mAh g⁻¹の電圧上昇領域と140–270 mAh g⁻¹の3.2 Vプラトー領域に分かれ、電圧上昇領域ではCo³⁺の酸化とO 2p電子ホール生成、3.2 Vプラトー領域では過酸化物生成反応が進行した。放電曲線は二段階に分かれ、2.9 Vプラトー領域で過酸化物の消滅反応が進行し、2.7–1.5 Vでの放電では過酸化物の消失反応、O 2p電子ホール消失、Co⁴⁺からCo³⁺への還元、及びCo³⁺からCo²⁺への還元の4つの反応が進行した。2回目以降の充電ではCo²⁺からCo³⁺への再酸化に帰属される2.3 V付近での傾きの緩やかな領域が観測された。サイクルの繰り返しによって充電時の2.3 Vプラトー領域は増大した、すなわちCo²⁺/Co³⁺のレドックス容量は増大した。また放電時には分極が増大した一方で、2.9 Vプラトー容量は50サイクル目でもほとんど変化せず、過酸化物の消失反応が高い繰り返し性を持つことが明らかとなった。

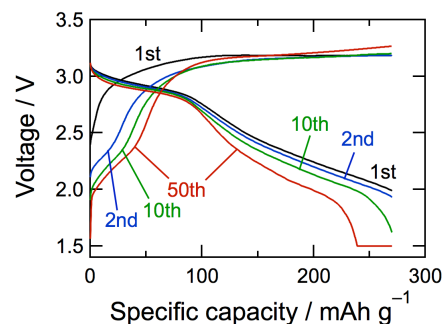


Figure 1. Voltage curves of CDL cathode.

3. コバルト以外の後期3d遷移金属ドープ酸化リチウムの合成・特性評価

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プを行った。その結果、鉄、ニッケル、銅をそれぞれドープした酸化リチウム正極が反応(1)を含む充放電特性を示した。その中で鉄、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、充放電挙動の類似性、相違性を調べた。

3.1. 鉄ドープ酸化リチウムの構造・電気化学特性

種々の鉄源材料とLi₂Oとのメカノケミカル反応によって、鉄ドープ酸化リチウム (Fe-doped Li₂O, FDL)を調製し、電池特性評価を行った。その結果、 α -LiFeO₂を鉄源材料とし、添加量Fe/(Fe+Li)を0.10としたとき最も高容量が得られた。⁵⁷Fe Mössbauer 分光分析, Fe K-edge XANES, XRDから、全てのFe³⁺イオンがLi₂OのLi⁺サイトに置換的にドープされたことが明らかとなったが、ランダムにFe³⁺イオンと空孔がドープされた相(disordered FDL)と規則的にFe³⁺イオンと空孔がドープされた相(Li₅FeO₄)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 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 mAh g^{-1} に制御して繰り返し充放電を行ったところ、200サイクルの充放電が可能であった(Figure 2)。初回充電は3.25 Vの一定電圧で進んだが、サイクルを繰り返すと3.25 V領域は徐々に減少し、5サイクル目以降では3.0 V付近に新たなプラトーが現れ、3.25 V領域は消失した。したがって1サイクル目と5サイクル目以降では異なる充電反応の進行が示唆された。また、1サイクル目の放電容量は 115 mAh g^{-1} 程であり充電電気の 200 mAh g^{-1} よりかなり小さく、すなわち大きな不可逆容量を示したが、1-5サイクル目にかけて2.9 Vプラトー領域の増大とともに放電容量が増大し、充電電気の 200 mAh g^{-1} と等しくなった。5サイクル目以降では徐々に分極が大きくなったが充放電曲線の変化は小さく、またクーロン効率100%で充放電が進行した。このことから、5サイクル目以降では酸素発生のような不可逆な反応がほとんど起こっていないことが示唆された。最初の5サイクルで 171 mAh g^{-1} に達した累積不可逆容量は、FDL正極中で鉄イオンが初回充放電時よりも高い酸化状態で充放電サイクルが回っていることを示唆した。実際に電極の ^{57}Fe Mössbauer 分光分析によって、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価の間で変化し、10回目充放電時には3.4価から3.6価の間で変化することが示された。

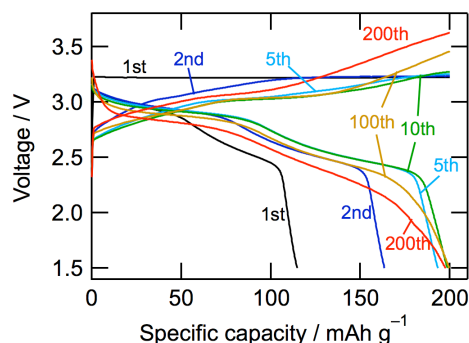


Figure 2. Voltage curves of FDL cathode.

3.2. 銅ドーピング酸化リチウムの構造・電気化学特性

CuO と Li_2O とからメカノケミカルによって銅ドーピング酸化リチウム (Cu-doped Li_2O , CuDL)を調製し、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 Cu^{2+} イオンは Li_2O (Space Group $Fm-3m$)中の 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 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、 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、 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 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 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(Figure 3)。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

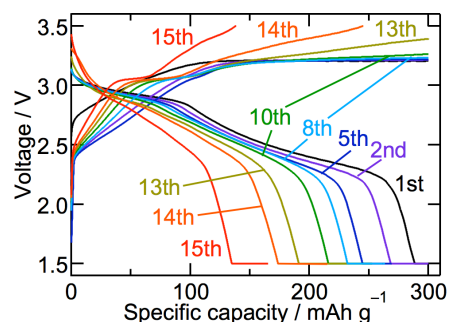


Figure 3. Voltage curves of CuDL cathode.

た. 10サイクル放電後の電極のXRDから Li_2CuO_2 が観測され, 充電時に現れた3.1 Vプラトーは Li_2CuO_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 Li_2CuO_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.

4. 炭酸ビニレン添加コバルトドーパ酸化リチウムの電気化学特性・構造変化

リチウム過酸化電池正極の性能向上を検討していく中で, リチウムイオン電池の電解液への添加剤として知られる炭酸ビニレン(VC)を電解液の添加剤として使用したところ, CDL正極で飛躍的な容量向上が見られた. この大きな容量増加はFDL正極, CuDL正極では見られなかった. したがってこの特異的挙動を示したCDL正極における充放電反応, 構造変化, 添加剤の効果について調べ, 本章にまとめた.

Figure 4にVC添加電解液を用いた場合の充放電プロファイルを示した. 比較のため, VC無添加電解液を用いた場合充放電プロファイルも示した. VC無添加電解液を用いた場合には, 400 mAh g^{-1} の充電に対し充電曲線はFigure 1の1サイクル目と同様であったが, 放電曲線は異なり, 2.9 Vプラトー領域が現れず 210 mAh g^{-1} しか放電が進行しなかった. 2.9 Vプラトー領域は過酸化消失反応に帰属されることから, 深い充電によって酸素発生反応が進行し, 電極の構造破壊や過酸化物の酸化的分解反応が進行したことが示唆された. 一方, VC5vol%添加電解液を用いた場合の, 2.9 Vプラトー領域を含む 350 mAh g^{-1} の放電の進行は, VCによる酸素発生の抑制を示唆した. さらに, 2.9 Vプラトー領域はVC添加量の増大に伴い増大しており, 20vol%以上VCを添加することで更なる放電容量増大が期待された. 一方で, 過剰なVCの添加は電解質の濃度低下による導電率の低下や電解液の高コスト化を引き起こす. そこで, VCを電解液への添加剤としてではなく, 正極の処理剤として用いた. Figure 5にVC浸漬処理を行ったCDL正極

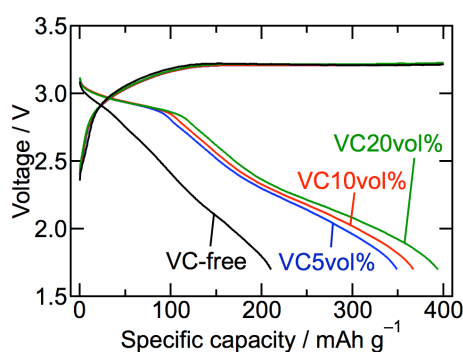


Figure 4. Voltage curves of CDL cathode with VC-added or VC-free electrolyte.

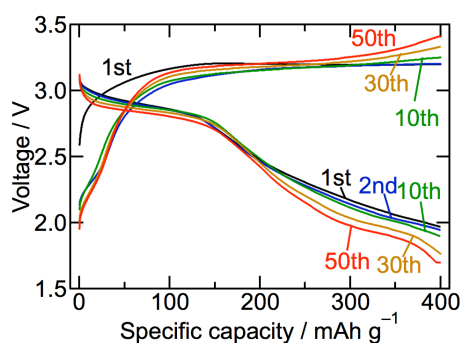


Figure 5. Voltage curves of VC-treated CDL cathode with VC5vol%-added electrolyte.

にVC5vol%添加電解液を用いた場合の充放電プロファイルを示した. Figure 4の20vol%添加電解液を用いた場合と比べ, 2.9 Vプラトー領域は 150 mAh g^{-1} まで増大した. 繰り返し充放電を行ったところ, 充電末期及び放電末期における分極が徐々に進んだが, 50サイクルの充放電でプロファイルに大きな変化は見られなかった. 充放電反応はVC無添加の場合と同様であったが, 充電時に酸素発生が開始する電気量は 320 mAh g^{-1} とVC無添加の場合(220 mAh g^{-1})と比べて高く, VC添加による酸素発生反応の抑制が明らかとなった.