



CoO 電極の構造解析

呂佳穎¹, 宮岡裕樹², 市川貴之³

1 広島大学総合科学研究科, 2 広島大学 N-BARD, 3 広島大学工学研究科

キーワード：リチウムイオン二次電池, 負極材料, 全固体電池, 固体電解質

1. 背景と研究目的

現在注目されている二次電池は、モバイル機器や電気自動車に使われるリチウムイオン二次電池で、これからも幅広い分野での実用展開が期待されるため、高出力化・高容量化といった更なる高性能化を目的とした研究が盛んに行われている。その中でも金属酸化物は、高い理論容量を持つことから、次世代のリチウムイオン二次電負極材料として注目されている。また、近年では、これまでの電池で用いられてきた有機電解液よりも安全性の高い固体電解質の研究開発も進められている。本研究グループでは、全固体電池における CoO の電極反応メカニズムを明らかにすることを目的として、電気化学反応特性及びそれに伴う構造変化に関する研究を行っている。しかしながら、学内で保有する粉末 X 線回折測定装置では、Cu K α (1.54Å)を利用しているため Co に対する感度が悪く、且つ強度も十分ではないため、反応過程の生成物を同定することが困難であった。そこで、本実験では、Cu K α 線と異なる波長で且つ高輝度の放射光を用いた回折測定を行った。

2. 実験内容

金属酸化物(CoO)にそれぞれ導電補助剤としてアセチレンブラック、固体電解質として LiBH₄を所定の割合で秤量し、遊星型ボールミリングで混ぜることにより複合電極材料を作製した。この複合材料と固体電解質 LiBH₄と Li を重ね加圧することでコインセルを作製した。充放電測定は、LiBH₄が高いイオン伝導特性を示す 130 °Cにおいて定電流測定法を用いて行い、この充放電過程における試料の構造評価を放射光(0.75 Å)回折測定により行った。

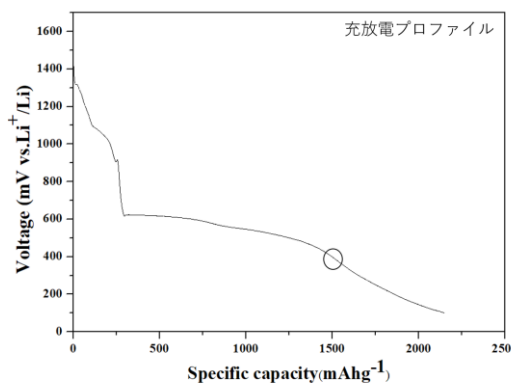


Fig.1

3. 結果および考察

Fig.1にCoOを用いた電極の放電(Li挿入)プロファイル、Fig.2にプラトー電位(500-600 mV)での反応後(Fig.1中○)にラボのX線(1.54 Å)と放射光(0.75 Å)を用いて測定した回折プロファイルを示す。尚、図中に示したデータベースのプロファイルは放射光の波長に合わせて示してある。想定される電極反応は、 $\text{CoO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Co}$ であるため、プラトー電位後には、Co或いはLi₂Oが観測されると予想されたが、ラボのX線(1.54 Å)では低強度の回折ピークが数本観測されているだけで、相同定が非常に困難であることがわかる。一方、今回行った放射光を用いた実験では、より明瞭な回折プロファイルが得られた。現状、生成物の同定には至っていないが、予想された生成物であるCoやLi₂Oとは一致しないプロファイルが得られていることから、新たな電気化学反応が進行していることが示唆された。今後は、複合電極材料内のCoO以外の物質に関連する反応も考慮し相同定を行い、反応プロセスを明らかにしたい。

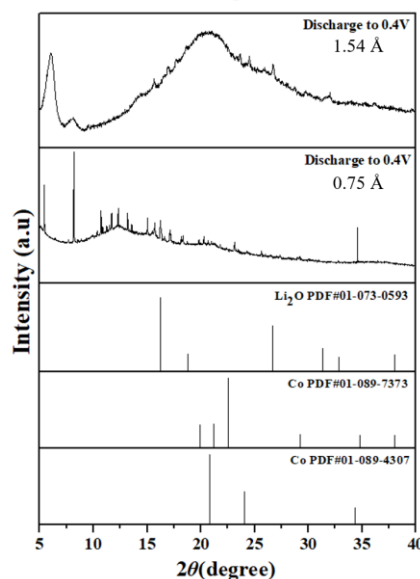


Fig.2