



アニオンの酸化還元反応を電荷補償に利用する正極活物質の電気化学反応メカニズム解析

奥田 大輔, 石川 正司
関西大学

キーワード：リチウムイオン電池, 正極, アニオンレドックス

1. 背景と研究目的

近年、ハイブリット自動車や電気自動車等の交通手段、ノートパソコン等の日用品、そして定置電源システムなど電力供給用途のように、電池を用いた機器が広く普及している。しかしながら、機器の高性能化にともない、リチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を有する蓄電デバイスが求められている。そのような正極活物質として Li_5AlO_4 を検討している。しかしながら、その正極活物質は、電子伝導性が低いという問題を有している。そこで、 Li_5AlO_4 と LiCoO_2 を混合しメカニカルアロイングをおこなうことで、Co ドープをおこなった。その結果得られた Co ドープ Li_5AlO_4 が約 140 mAh g^{-1} の可逆容量を示すことが明らかになった。しかしながら、その反応メカニズムが明らかになっていない。そこで、ドープ種である Co の充放電反応への寄与を明らかにするために、充放電前後の Co 原子価および Co 近傍の局所構造を XAFS 測定を用いて調査する。

2. 実験内容

Co ドープ Li_5AlO_4 を活物質として用いた電極を SOC100%まで充電したものとおよび完全放電させたものに対し、大気非曝露の条件で Si(111)を分光結晶として用いた硬 X 線 XAFS 測定をおこなった。

3. 結果および考察

Fig. 1 に充放電前後の Co ドープ Li_5AlO_4 の Co K-edge XANES スペクトルを示す。図より充電後のスペクトルと充電前のスペクトルが同様の形状であることがわかった。一方、放電後のスペクトルが、充電前および充電後のスペクトルに対し、低エネルギー側にシフトすることが分かった。それらの結果から、Co ドープ Li_5AlO_4 においては、初回充電時に、Co の原子価は変化せず、放電時に充電前よりも原子価が小さくなることがわかった。さらに、Fig. 2 に k^2 で重みづけし、フーリエ変換した充放電前後の Co ドープ Li_5AlO_4 の Co K-edge 吸収端 EXAFS スペクトルを示す。図より、充電前の曲線に比べ、充電後の曲線においては、 1.5 \AA 付近の Co-O 対に帰属されるピークの位置が短距離側にシフトしたことがわかる。その結果から、充電により Co-O の結合距離が縮んだことがわかる。Fig. 1 より、充電前後で Co の原子価が変化しないにもかかわらず、EXAFS の結果から Co-O の結合距離が短縮したことから、充電過程で Co ではなく O が酸化されたことで Co-O 結合の共有結合性が高くなったと考えられる。

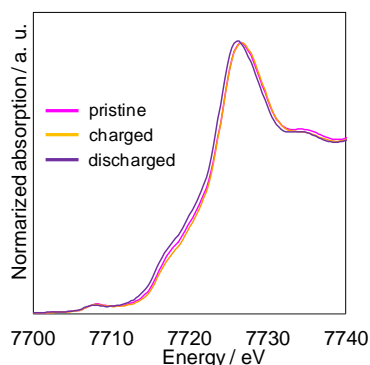


Fig. 1 ex-situ Co K-edge XANES spectra of Co-doped Li_5AlO_4 during first cycle of charge-discharge cycle test

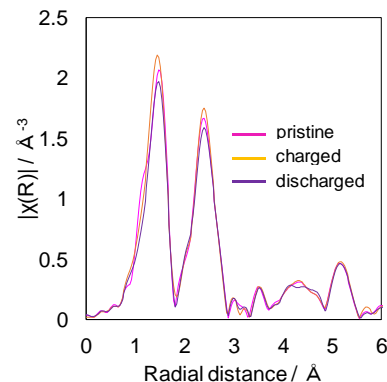


Fig. 2 ex-situ Co K-edge k^2 -weighted EXAFS spectra of Co-doped Li_5AlO_4 during first cycle of charge-discharge cycle test