

## 層状複水酸化物を前駆体とする複合金属酸化物微粒子のリチウム電池負極としての充放電反応機構

### Charge-discharge mechanism as a lithium ion battery anode of multiple metal oxide nano size particle synthesized using Layered double hydroxide

園山範之\*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市 昭和区 御器所町

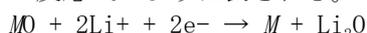
Noriyuki Sonoyama\*

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

Gokiso-cyo, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

#### 1 はじめに

遷移金属酸化物ナノサイズ微粒子とリチウムイオンとのコンバージョン反応は 2000 年に Tarascon らの研究グループにより発見された。<sup>1)</sup> その反応は以下の反応式のように表される。



ここで  $M$  はニッケル、コバルト、銅、鉄などの遷移金属を表す。コンバージョン反応は金属酸化物が解離し、酸化リチウムと金属微粒子を生じるものであり、反応は多段階の酸化還元反応を経るため黒鉛や  $Li_4Ti_5O_{12}$  のようなインターカレーション系材料に比べて大きな容量を示し、出力特性にも優れる。また、鉄やニッケルなど比較的安価で資源埋蔵量も豊富な原料を用いることができるため、次世代材料として非常に期待された材料である。しかし、この金属酸化物微粒子系のコンバージョン負極材料には大きな欠点がある。酸化コバルトの充放電では、還元時には金属リチウムに対し、1.5 V 程度の電位にプラトーを示すのに対し、酸化曲線では 2.3 V 程度の電位にプラトーを示す。この酸化/還元時の電位差は充放電時のエネルギー損失を引き起こす。容量に関しては、酸化曲線は反応開始後、急峻な電位上昇を示し、1.5 V までの酸化容量は酸化ニッケル系では容量は 268 mAh/g、酸化コバルト系でも全酸化容量の 15% 程度の 100 mAh/g となる。

これらの問題を解決するためには、活物質のナノ微粒子化や異種金属の導入等が有効であることから、本研究では活物質となる金属酸化物固溶体の前駆体として、層状複水酸化物(LDH)に注目している。<sup>12)</sup><sup>14)</sup>

これまでに当研究グループでは、本来反応不活性である Al や Ti などの軽金属を固溶させた LDH 低温焼成体が良好なコンバージョン負極特性を示すことを報告してきた<sup>13)</sup><sup>14)</sup>が、これら軽金属の反応性や詳細な構造については関しては未だ明らかではない。本研究では XAFS 解析により、LDH の低温焼成に

よって得られる複合金属酸化物の微細構造に関する考察を行い、さらにコンバージョン反応過程における活物質の局所構造変化の追跡を行った。

#### 2 実験

Ni(OH)<sub>2</sub> を母体として、Al を固溶させた LDH を共沈法により合成した。得られた LDH を 300°C で焼成し、X 線回折測定により構造を同定した。得られた焼成体をアセチレンブラック及び PTFE と混合して電極合剤を作成した後、電気化学測定及び XAFS 測定を行った。電気化学特性は対極に金属リチウム、電解液に LiPF<sub>6</sub> を含む EC/DEC (v/v=3/7) 混合溶液を用いてハーフセルにて評価を行った。特定の電位まで充放電を行った電極をグローブボックス内で取り出し、測定用セルへ移した後、不活性雰囲気下で母体金属及び導入金属吸収端における ex-situ XANES 及び EXAFS 測定を行った。ニッケル K 端の XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9A または BL-12C において Si(111)結晶モノクロメーターを用い行った。X 線の検出には、N<sub>2</sub> 30 %, Ne 70 % 雰囲気の高電圧箱を用いた。

#### 3 結果および考察

合成した Ni-Al 酸化物固溶体をコンバージョン電極材料として用いて、充放電を行った際の各電圧における Ni K 端の EXAFS スペクトル変化を Fig. 1 に示す。初回放電過程では、低電圧領域においてコンバージョン反応の進行により第一、第二近接位置の吸収が大きく変化した。充電過程においては、充電電圧 1 V から 3 V 付近にかけて吸収が変化し、放電前に近い状態へと戻った。構造変化が起こった電圧は、充放電曲線のプラトーが現れる電圧とほぼ一致していた。一方、Al K 端における XANES スペクトル変化を Fig. 2 に示す。放電過程において吸収端は低エ

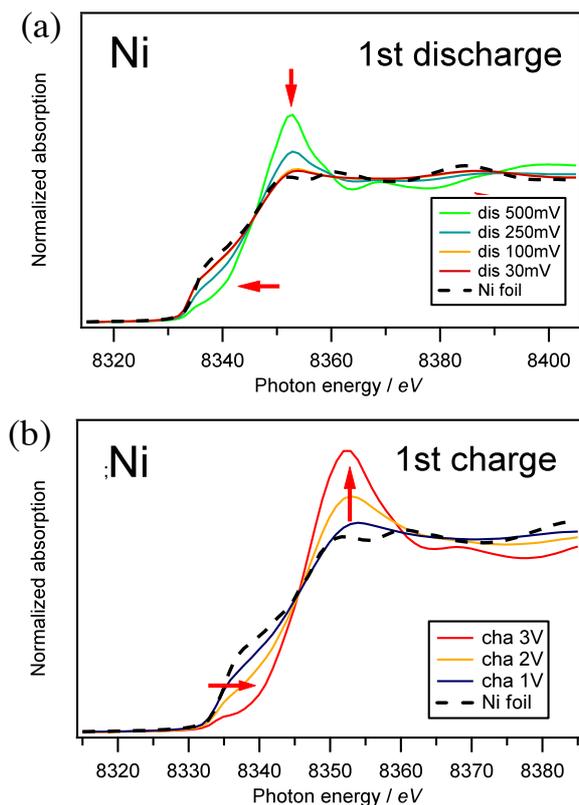


Fig. 1 XANES spectra of sintered Ni-Al LDH at Ni K edge in (a) 1<sup>st</sup> discharge and (b) 1<sup>st</sup> charge process.

エネルギー側へシフトし、スペクトルの形状も変化した。一方、充電過程においては、吸収端は高エネルギー方向へシフトし、スペクトル形状も初めの状態へ戻った。これらの結果より、固溶体酸化物負極の低電位容量は Al イオンの酸化還元により得られ、充電後には始状態の固溶体微細構造が微小化した粒子中で再構築されていると考えられ、同時に固溶体微細構造も微小化した粒子中で再構築されていると考えられる。

この材料のリチウム電池負極材料として評価を行うと、アルミニウムを添加していない NiO でも 700 mAh/g という大きな容量を示すが反応電圧が高い。負極としては酸化過程の低電圧 (1.5 V 以下) 領域の容量が重要であるが、NiO では前述したように 250 mAh/g 程度と容量に対して負極として使用出来る容量が小さい。

一方、Al を 25% 添加した Ni-Al 酸化物では全体の容量は 1000 mAh/g まで改善された。本試料のニッケルのみが酸化還元した場合の理論容量は 550 mAh/g であるが、アルミニウムも反応した場合の理論容量は 900 mAh/g となるため、容量の改善はアルミニウムの酸化還元を示唆している。また、酸化過程の低電圧領域容量は 560 mAh/g と NiO の二倍以上に改善されている。以上の電気化学特性を XAFS 測定結果と比較対照すると、ニッケルだけでなく、アルミニウムの XANES スペクトルが充放電過程で可

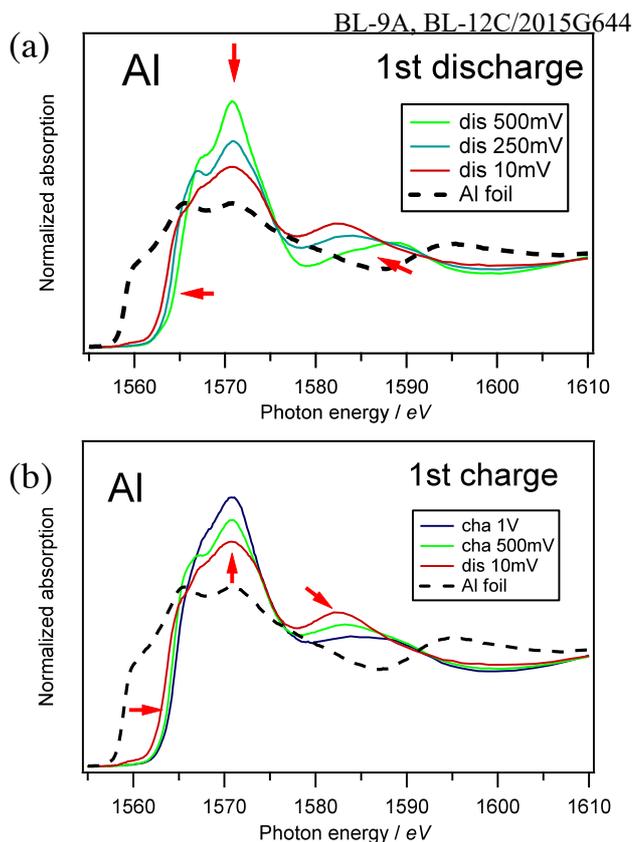


Fig. 2 XANES spectra of sintered Ni-Al LDH at Al K edge in (a) 1<sup>st</sup> discharge and (b) 1<sup>st</sup> charge process.

逆な変化を示す点はアルミニウムの酸化還元を示しており、また酸化過程のニッケルの XANES シフトは主に 2 V 以上で起こるのに対し、アルミニウムの変化はほぼ 1 V 以下で変化している点は、Ni-Al 固溶酸化物系の低電圧領域の容量は主にアルミニウムの酸化還元によりもたらされていることを示している。この結論は、Ni-Al 固溶酸化物系の容量がアルミニウム添加量と共に増加する結果にも支持されている。

#### 参考文献

- [1] P. Poizot, et al., *Nature*, 407 6803 (2000) pp496-499.
- [2] Z. Quan, et al., *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) pp8848-8856.
- [3] Z. Quan, et al., *Solid State Ionics*, 62 (2014) pp128-132.
- [4] Z. Quan, et al., *Solid State Ionics*, 268B (2014) 268-272.

\*sonoyama@nitech.ac.jp