

リチウムイオン電池用のバナジン酸塩ガラス正極活物質の構造、 および酸化クロム (III) 添加効果

Structure of Vanadate Glass-based Cathode Active Materials for Lithium-ion Battery, and Substitutional Effect of Chromium (III) Oxide

近畿大¹, [○](M1)松迫駿介¹, 増田彩花¹, (M2)杉本亮弥¹, (M1)櫻木貴久¹, (M1)今村涼太¹,
西田哲明¹, 岡伸人¹

Kindai Univ.¹, [○]Shunsuke Matsusako¹, Sayaka Masuda¹, Ryoya Sugimoto¹, Takahisa Sakuragi¹,
Ryota Imamura¹, Tetsuaki Nishida¹, Nobuto Oka¹

E-mail: nobuto.oka@fuk.kindai.ac.jp

1. 目的

近年、環境配慮の観点からハイブリッド車 (HV) や電気自動車 (EV) の開発が盛んに行われており、より多くの電気を貯蔵できる二次電池が必要とされている。現行のリチウムイオン電池 (LIB) では、一般的な正極活物質に結晶材料が使用される。例えば LiFePO_4 は約 $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の放電容量を有する。一方、アモルファス (amorphous) であるガラスは、マトリックス中に無数の原子サイズの空隙が存在するため、結晶材料よりも多くの Li^+ を貯蔵できると期待される。本研究では、 $15\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5\cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ ガラス⁽¹⁾ をベースに、 V^{V} もしくは Fe^{III} の一部を Cr^{III} で置換した新規正極活物質を開発し、充放電容量および構造への影響について詳細に調査した。

2. 実験

$15\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$ ガラス、および $15\text{Li}_2\text{O}\cdot (10-x)\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ ガラス ($x=0, 1, 3, 5$) を作製するため必要量の試薬を精秤し、混合・溶融・急冷を経て、均質なガラス試料を得た。これに適度に熱処理したものを正極活物質としてコイン型ハーフセルを作製し、電流 0.4 mA 、測定電圧 $4.2\sim 2.0 \text{ V}$ の範囲で 10 サイクルの充放電試験を実施した。さらにガラス正極活物質の構造について、X線回折およびメスbauer分光測定により明らかにした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に示す通り、熱処理前はアモルファス構造でありガラスが得られていることがわかった。一方、 500°C で 90 分熱処理することで結晶相の析出が観察され、ガラスセラミックとなっている。熱処理後のガラスセラミック正極活物質の放電容量は $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ を上回った。発表ではメスbauer分光測定より観察されたガラス骨格構造の歪みについても報告する。

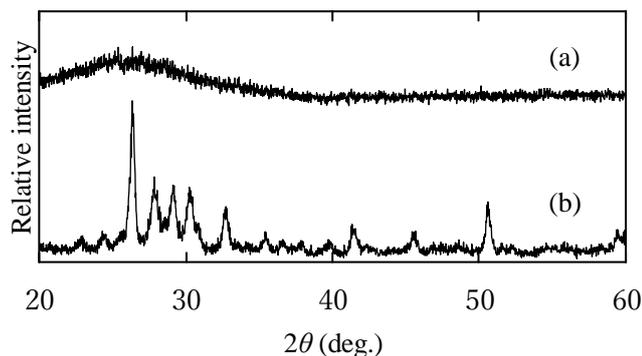


Fig. 1. XRD patterns of (a) $15\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5\cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 67\text{V}_2\text{O}_5$ glass and (b) its glass ceramic prepared by annealing at 500°C for 90 min .

4. 参考文献

(1) S. Kubuki, H. Masuda, K. Matsuda, K. Akiyama, A. Kitajou, S. Okada, P. Zsabka, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida, *Hyperfine Interact.*, **226**, 765-770 (2014).