

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18326

研究課題名(和文) 酸化リチウムへの後期遷移金属ドーブによる新方式二次電池正極材料の開発

研究課題名(英文) Development of late transition metal-doped lithium oxide as cathode materials for a new battery system

研究代表者

小笠原 義之(Ogasawara, Yoshiyuki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任助教

研究者番号：10638638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：酸化リチウムのカチオンサイトにコバルト、鉄、銅など後期3d遷移金属を置換した物質を、遊星ボールミルを用いたメカノケミカル反応により合成した。いずれの物質も充放電時に酸化物イオンのレドックスが主反応となる正極材料として機能することを実証した。さらにコバルトをドーブした酸化リチウムが炭酸ビニレンによる表面処理により可逆充放電容量が大きく増大することを見出した。炭酸ビニレンで処理したコバルトドーブ酸化リチウム正極は400 mAh/gの容量で50回の充放電が可能であった。

研究成果の概要(英文)：A series of Li<sub>2</sub>O-based cathode materials was synthesized by doping late transition metals, such as cobalt, iron, and copper, with a planetary ball mill. These transition metal-doped Li<sub>2</sub>O were demonstrated as cathode materials for rechargeable batteries using a redox reaction between oxide and peroxide ions. The cathode property of Co-doped Li<sub>2</sub>O cathode material was improved by treatment with vinylene carbonate. The Co-doped Li<sub>2</sub>O cathode material treated with vinylene carbonate exhibited a specific capacity of 400 mAh/g with a 50-cycle durability.

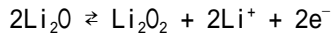
研究分野：無機化学

キーワード：エネルギー全般 無機工業化学 二次電池

### 1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーを蓄積する二次電池は、モバイル機器や電気自動車の電源、またエネルギー供給安定化のための大型定置用電源としての需要の高まりを背景として、エネルギー密度、繰り返し特性、安全性などさまざまな観点からの高性能化が要求されている。こうした高い要求の実現に向けて現行のリチウムイオン電池の性能を凌駕する革新的な二次電池の創出が強く望まれている。近年、充放電反応に遷移金属だけでなく酸化物イオンの酸化還元を利用した正極材料が大きな充放電容量を有するため注目されている。

本研究者のグループは固体内の酸化物イオンと過酸化物イオンの間の酸化還元反応に着目し、それを正極反応として利用した二次電池を考案した。正極反応として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)と過酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の間の酸化還元反応を想定した場合の反応式は以下のように表される。



この正極反応をリチウム負極と組み合わせると、起電力 2.87 V、活物質重量ベースで理論容量 897 mAh/g、理論エネルギー密度 2570 Wh/kg となり、従来のリチウムイオン電池の容量、エネルギー密度を大きく上回る。実際に正極材料として、酸化コバルトドーブ源とし遊星ボールミル処理によりコバルトを酸化リチウムにドーブした物質(図1)を用いることで、酸化物と過酸化物の間の酸化還元反応を利用した充放電反応を実証した。

上記新電池の充放電反応メカニズムにおいて、ドーブしたコバルトが重要な機能を担っている。充電の際に、コバルトドーブ酸化リチウムのコバルトの 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の混成軌道にホールが注入された後に、過

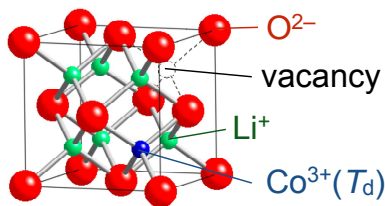


図1. コバルトドーブ酸化リチウムの結晶構造模式図.

酸化物が生成することが明らかになってきた。したがって、酸化物と過酸化物の間の酸化還元反応を利用した新しい電池の正極では、電気化学的酸化時の酸素への電子ホール注入の進行および過酸化物生成を促すために、酸素 2p 軌道と近い 3d 軌道エネルギーをもった後期遷移金属の Li<sub>2</sub>O へのドーブが効果的であると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究は、酸化物イオンと過酸化物イオンの間の電気化学的酸化還元を利用した新原理二次電池のための新規正極材料開発を目的とする。これまでに酸化リチウムにコバルトをドーブした正極材料で本方式の電池の充放電反応を実証し、遷移金属 3d 軌道と酸素 2p 軌道の混成軌道へのホール注入とそれに続く過酸化物生成が重要であることを明らかにしてきた。そこで、本研究では酸素にホールが入りやすい鉄、コバルト、ニッケル、銅などの後期遷移金属に着目した材料探索を行う。また、これらの正極材料の状態とそれぞれの充放電特性との相関を明らかにすることで、電子状態や充放電メカニズムを明らかにする。

### 3. 研究の方法

酸化リチウムに種々の後期遷移金属をドーブした正極材料の探索を進めた。酸化リチウムと種々の遷移金属酸化物を混合し、遊星ボールミル処理により正極材料を合成した。混合する遷移金属酸化物として酸素への電子ホール注入が期待できる第 4 周期の鉄、コバルト、ニッケル、銅などの酸化物を検討した。前駆体の遷移金属酸化物の種類、酸化リチウムとの混合比、ボールミル処理条件を様々に変えて合成方法を検討した。合成した正極材料について X 線回折測定を行い、リートベルト解析により目的物質の結晶相と不純物相を定量し、酸化リチウムへの遷移金属のドーブ量を見積もった。充放電特性を評価して、適した合成条件を見出し、優れた充放電特性を示す材料を選定した。

充放電過程の正極の状態変化について明らかにするため、所定の電気量まで充電および放電した電極を用意し、X 線回折測定、X 線吸収分光測定、過酸化物の定量分析などにより分析した。その変化の様子から充放電反応について解析した。

### 4. 研究成果

本研究以前では Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を前駆体とし、メカノケミカル反応によってコバルトをドーブした Li<sub>2</sub>O が 200 mAh/g の容量で充放電可能であることを報告していた。コバルトの酸化還元の充放電への寄与や、コバルトのドーブの効率の観点から、コバルトの前駆体材料の選定は重要である。価数の異なる種々のコバルト酸化物(CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>)を前駆体原料としてコバルトドーブ酸化リチウム正極材料を合成した。その結果、3 価のコバルトの酸化物である LiCoO<sub>2</sub> を原料とした場合に容量 270 mAh/g で 50 回以上の繰り返し充放電が可能であることを見出した(発表論文)。

さらに、コバルトをドーブした酸化リチウムを正極材料とした場合、炭酸ビニレンに浸漬する表面処理により可逆な充放電容量が増大することを見出した(発表論文)。炭酸ビニレンで処理したコバルトドーブ酸化リチウム正極は 400 mAh/g の容量で 50 回の充放電が可能であった(図 2)。また、X 線吸収分光分析、過酸化物の定量分析により、充電過程では初期に Co が酸化されたのちに過酸化物が生成し、放電過程では初期に過酸化物が消失した後に Co が還元される様子が観察された。このようにコバルトドーブ酸化リチウムの炭酸ビニレン処理により可逆容量が飛躍的に増大し、その放電時のエネルギー密度は 1000 Wh/kg にも達した。

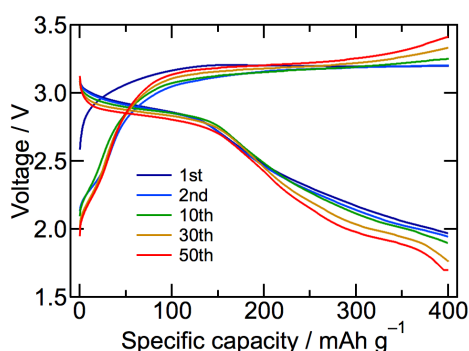


図 2 . 炭酸ビニレン処理したコバルトドーブ酸化リチウムを正極とした電池の充放電プロフィール .

ドーブする遷移金属を鉄とした新規正極材料を合成した。種々の原料、合成方法を検討した結果、不規則岩塩型リチウム鉄複酸化物  $\text{-LiFeO}_2$  を原料として酸化リチウムと混合した正極材料が、良好な充放電特性を示すことを明らかとした(発表論文)。鉄ドーブ酸化リチウム正極の充放電サイクル試験では最初の数回のサイクルでは放電容量が充電容量を下回ったが、サイクルを重ねるにつれて放電容量が増大し、6 サイクル目以降は可逆に 200 mAh/g での充放電が可能であった(図 3)。その正極材料の構造、化学状態について X 線回折測定、X 線吸収分光分析、メスbauer分光分析で詳細に調べ、酸化物イオンと過酸化物イオンの間の酸化還元反応により可逆な充放電が進行していることを明らかにした。

さらに、銅をドーブした酸化リチウムも本方式の電池の正極材料として機能することを見出した(発表論文)。その正極材料の充放電過程における構造、化学状態の変化について、X 線回折測定、X 線吸収分光分析、過酸化物の定量分析により詳細に分析し、酸化物イオンと過酸化物イオンの間の酸化還元反応で充放電が進行していることを明らかにした。しかしながら、銅ドーブ酸化リチウムは充放電を繰り返すとサイクルごとに放電容量が低下した(図 4)。この原因は繰

り返し充放電で安定相の  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  へ分解するためであると判明した。

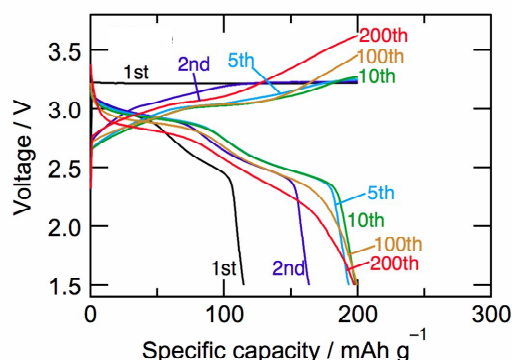


図 3 . 鉄ドーブ酸化リチウムを正極とした電池の充放電プロフィール .

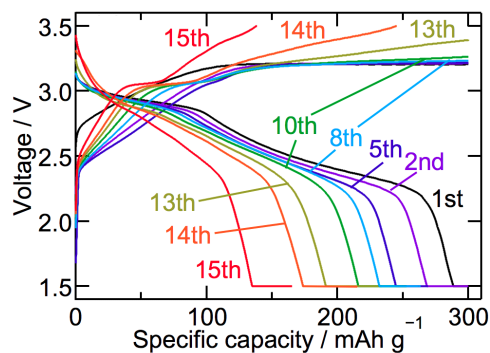


図 4 . 銅ドーブ酸化リチウムを正極とした電池の充放電プロフィール .

種々の遷移金属をドーブした酸化リチウムを合成し、正極材料としての特性を調べた。コバルト、鉄、銅をドーブした酸化リチウム正極材料は酸化物と過酸化物の間の酸化還元反応により充放電が進行し、部分的に遷移金属の酸化還元の寄与があることが明らかとなった。中でもコバルトドーブ酸化リチウムは炭酸ビニレン処理により 400 mAh/g の容量での充放電が可能となり、飛躍的に性能が向上した。本電池系は高い理論容量、エネルギー密度を有しており、2030 年の目標値とされる 500 Wh/kg を達成する可能性がある。今後は、炭酸ビニレン処理による性能向上の要因や、繰り返し充放電による性能劣化の原因を明らかにし、それらの知見を基にした合理的な性能向上が期待される。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Yuki Kubota, Yoshiyuki Ogasawara, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Shin-ichi Okuoka, Hironobu Ono, Koji

Yonehara, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, " Cathode Performance of Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  with Specific Capacity (400 mAh/g) Enhanced by Vinylene Carbonate ", Journal of The Electrochemical Society, vol. 164, pp. A750-A753, 2017. (査読有)

DOI: 10.1149/2.1291704jes

Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Tetsuya Makimoto, Yoshiyuki Ogasawara, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Shin-ichi Okuoka, Hironobu Ono, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, " Synthesis of Cu-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  and its cathode properties for lithium-ion batteries based on oxide/peroxide redox reactions ", Journal of Power Sources, vol. 340, pp. 365-372, 2017. (査読有)

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.050

Kosuke Harada, Mitsuhiro Hibino, Hiroaki Kobayashi, Yoshiyuki Ogasawara, Shin-ichi Okuoka, Koji Yonehara, Hironobu Ono, Yasutaka Sumida, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Noritaka Mizuno, " Electrochemical reactions and cathode properties of Fe-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  for the hermetically sealed lithium peroxide battery ", Journal of Power Sources, vol. 322, pp. 49-56, 2016. (査読有)

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.141

Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Yoshiyuki Ogasawara, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Shin-ichi Okuoka, Koji Yonehara, Hironobu Ono, Yasutaka Sumida, Masaharu Oshima, Noritaka Mizuno, " Improved Performance of Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  Cathodes for Lithium-peroxide Batteries using  $\text{LiCoO}_2$  as a Dopant Source ", Journal of Power Sources, vol. 306, pp. 567-572, 2016. (査読有)

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.041

[学会発表](計22件)

小笠原義之, 日比野光宏, 小林弘明, 嶋田裕太, 工藤徹一, 山口和也, 朝倉大輔, 奥岡晋一, 小野博信, 米原宏司, 住田康隆, 水野哲孝, 「高容量コバルトドープ酸化リチウム正極の充放電反応追跡」, 電気化学会第84回大会, 2017年3月27日, 首都大学東京(東京都・八王子市).

Yoshiyuki Ogasawara, Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Tetsuichi Kudo, Kazuya Yamaguchi, Daisuke Asakura, Shin-ichi Okuoka, Hironobu Ono, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, " X-Ray

Absorption Spectroscopic Analysis of a Cathode Material for a Rechargeable Battery Using Reactions between Oxide and Peroxide ", International Battery Association Meeting 2017, 2017年3月9日, Nara Kasugano International Forum (奈良県・奈良市).

Mitsuhiro Hibino, Hiroaki Kobayashi, Yoshiyuki Ogasawara, Tetsuichi Kudo, Kazuya Yamaguchi, Shin-ichi Okuoka, Koji Yonehara, Hironobu Ono, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, " Electrochemical Redox Reactions of Oxygen Species in Solid State Materials and Their Applications to High Energy Rechargeable Batteries ", International Battery Association Meeting 2017, 2017年3月7日, Nara Kasugano International Forum (奈良県・奈良市).

Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Tetsuya Makimoto, Yoshiyuki Ogasawara, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Shin-ichi Okuoka, Hironobu Ono, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, " The Charge/Discharge Properties of Copper-Doped Lithium Oxide Cathode for Lithium-Peroxide Batteries ", International Battery Association Meeting 2017, 2017年3月7日, Nara Kasugano International Forum (奈良県・奈良市).

小笠原義之, 小林弘明, 日比野光宏, 山口和也, 工藤徹一, 朝倉大輔, 奥岡晋一, 小野博信, 米原宏司, 住田康隆, 水野哲孝, 「コバルトドープ酸化リチウム正極の X 線吸収分光法による充放電反応解析」, 第57回電池討論会, 2016年11月30日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県・千葉市).  
小林弘明, 日比野光宏, 久保田雄起, 小笠原義之, 山口和也, 工藤徹一, 奥岡晋一, 小野博信, 米原宏司, 住田康隆, 水野哲孝, 「コバルトドープ酸化リチウムの電気化学的酸化還元挙動と高容量充放電特性」, 第57回電池討論会, 2016年11月30日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県・千葉市).

Mitsuhiro Hibino, Hiroaki Kobayashi, Kosuke harada, Yoshiyuki Ogasawara, Noritaka Mizuno, " Electrochemical Redox Reactions of Oxide Ions in Solids and Their Application to High Energy Rechargeable Batteries ", The 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2016年11月17日, Daejeon (Korea).

榎本哲也, 日比野光宏, 小笠原義之, 工藤徹一, 奥岡晋一, 米原宏司, 小野博信, 住田康隆, 水野哲孝, 「固体内酸化物イオンレドックスを利用した電池の電極材料

探索」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016 年 11 月 16 日, タワーホール船堀 (東京都・東京).

小笠原義之, 小林弘明, 日比野光宏, 山口和也, 工藤徹一, 奥岡晋一, 小野博信, 米原宏司, 住田康隆, 水野哲孝, 「酸化物イオンのレドックスを利用した電池正極材料の X 線吸収分光法による充放電反応追跡」, 立命館大学 SR センター公開シンポジウム, 2016 年 11 月 11 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県・草津市).

Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Yoshiyuki Ogasawara, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Shin-ichi Okuoka, Koji Yonehara, Hironobu Ono, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, "The Charge/Discharge Properties of Vinylene Carbonate-Treated Cobalt-Doped Lithium Oxide Cathode for Lithium Peroxide Batteries", PRiME 2016, 2016 年 10 月 6 日, Honolulu (USA). Yoshiyuki Ogasawara, Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Kazuya Yamaguchi, Tetsuichi Kudo, Daisuke Asakura, Shin-ichi Okuoka, Hironobu Ono, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, "X-Ray Absorption Spectroscopic Analysis of Cobalt-Doped Lithium Oxide Cathode Material for a Lithium-Peroxide Battery during Charge and Discharge", PRiME 2016, 2016 年 10 月 4 日, Honolulu (USA).

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 「固体内酸素の関わる電極反応設計と高容量二次電池への展開」, 第 12 回固体イオニクスセミナー, 2016 年 9 月 28 日, 休暇村指宿 (鹿児島県・指宿市).

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 「固体内酸化物イオンの電気化学的酸化還元反応と高エネルギー密度電池への展開」, 第 382 回電池技術委員会, 2016 年 9 月 15 日, 安保ホール (愛知県・名古屋市).

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 「固体内酸素の関わる電極反応と新しい二次電池への展開」, 第 74 回マテリアルズ・テラリング研究会, 2016 年 8 月 4 日, 加藤山崎教育基金軽井沢研修所 (長野県・軽井沢町).

小林弘明, 日比野光宏, 小笠原義之, 山口和也, 工藤徹一, 奥岡晋一, 米原宏司, 小野博信, 住田康隆, 水野哲孝, 「コバルトドープ酸化リチウムを正極材料とした高容量リチウムイオン二次電池」, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 29 日, 大阪大学 (大阪府・吹田市).

Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino, Yoshiyuki Ogasawara, Tetsuichi Kudo, Shin-ichi Okuoka, Hironobu Ono, Koji

Yonehara, Yasutaka Sumida, Noritaka Mizuno, "Charge/discharge behavior of Co-doped  $\text{Li}_2\text{O}$  of a battery utilizing a redox of oxide and peroxide", Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 17 日, Honolulu (USA)

Mitsuhiro Hibino, Hiroaki Kobayashi, Kosuke Harada, Yoshiyuki Ogasawara, Noritaka Mizuno, "Cathode reactions and basic property of lithium peroxide batteries", Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 17 日, Honolulu (USA)

小林弘明, 日比野光宏, 小笠原義之, 工藤徹一, 奥岡晋一, 米原宏司, 小野博信, 住田康隆, 水野哲孝, 「メカノケミカル反応で合成したリチウム銅酸化物中の酸素レドックス反応を利用したリチウム電池正極特性」, 第 41 回固体イオニクス討論会, 2015 年 11 月 27 日, 北海道大学 (北海道・札幌市).

原田耕佑, 日比野光宏, 小笠原義之, 工藤徹一, 奥岡晋一, 米原宏司, 小野博信, 住田康隆, 水野哲孝, 「鉄ドープ酸化リチウム中の酸素レドックスを利用したリチウム電池正極の反応解析」, 第 41 回固体イオニクス討論会, 2015 年 11 月 27 日, 北海道大学 (北海道・札幌市).

原田耕佑, 日比野光宏, 小笠原義之, 工藤徹一, 奥岡晋一, 米原宏司, 小野博信, 住田康隆, 水野哲孝, 「鉄ドープ酸化リチウムの酸素レドックス利用型高容量電池正極特性」, 第 56 回電池討論会, 2015 年 11 月 13 日, 愛知県産業労働センターウインクあいち (愛知県・名古屋市).

21 小林弘明, 日比野光宏, 小笠原義之, 工藤徹一, 奥岡晋一, 米原宏司, 小野博信, 住田康隆, 水野哲孝, 「酸素レドックスを利用する過酸化リチウム電池の性能向上に向けたコバルトドープ酸化リチウム正極の開発」, 第 56 回電池討論会, 2015 年 11 月 13 日, 愛知県産業労働センターウインクあいち (愛知県・名古屋市).

22 小林弘明, 小笠原義之, 日比野光宏, 水野哲孝, 「コバルトドープした酸化リチウムを正極に用いたリチウム過酸化リチウム電池」, 第 71 回マテリアルズ・テラリング研究会, 2015 年 8 月 6 日, 加藤山崎教育基金軽井沢研修所 (長野県・軽井沢町).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小笠原 義之 (OGASAWARA, Yoshiyuki)  
東京大学・大学院工学系研究科・特任助教  
研究者番号: 1 0 6 3 8 6 3 8