



イオン液体電解液中における酸化ニオブウムの充放電メカニズム

黄 珍光, 張 劭寧, 村上 馨介, 松本 一彦, 萩原 理加
京都大学大学院エネルギー科学研究科

キーワード：リチウムイオン電池, 酸化ニオブウム, 負極

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池は優れた性能を有することから、スマートフォンやノートパソコンなどの小型電子デバイスに広く利用されてきたが、パワー密度が低く、短期的な出力変動のレベリングには不向きである。次世代二次電池には高いエネルギー密度、出力密度に加えて、高い安全性が求められている。¹ 五酸化ニオブ (Nb_2O_5) はその特徴的な構造から、迅速にリチウムイオンを貯蔵するレドックス反応を伴う疑似容量を示すことから、この材料を用いることで出力密度向上が期待できる。² これまで粒子サイズが疑似容量に与える影響について報告はあったが、疑似容量に対する温度の影響については検討はなされていなかった。本研究では安全性が高い $\text{Li}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}]$ イオン液体を電解液に用いて、作動温度で作動した際の Nb_2O_5 の充放電メカニズムを調べた。

2. 実験内容

Nb_2O_5 を Super C65 (Timcal Ltd.) および PAI (ポリアミドイミド) バインダーと 70:20:10 の質量比で、*N*-メチルピロリドンを使用してプラネタリーミキサー (AR-100、Thinky、東京、日本) でよく混ぜてスラリーを作成した。得られたスラリーを Cu 箔に塗り、 120°C で 12 時間真空中で乾燥させた。電極ディスクを直径 10mm にパンチで抜き出した。電解液に 30mol% $\text{Na}[\text{FSA}]-70\text{mol}\%[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体を用い、作動温度 90°C での充放電試験を実施した。また、充放電試験後のセルを解体し、異なる充電状態での電極の XRD 測定を行った。

3. 結果および考察

1.0–2.3 V の電圧範囲での充放電において、直交晶体の Nb_2O_5 相では、Li イオンが可逆的な NbV/NbIV 酸化還元反応を介して蓄積されると考えられる。ただし、図 1 に示されているように、充電を 0.01 V まで行った場合、直交晶体の $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ は非晶質相の $a\text{-Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ に転移し、Nb および Li_2O への部分的な conversion 反応が伴うことが分かった。0.01–2.3 V の電圧範囲でのリチウム化・非リチウム化プロセスは、 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 非晶質相が可逆的に酸化還元することが判明した。本研究で観察された Nb_2O_5 の非晶質化は、 $a\text{-Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ の広範な電圧範囲における deep lithiation プロセスが寄与したことが分かった。

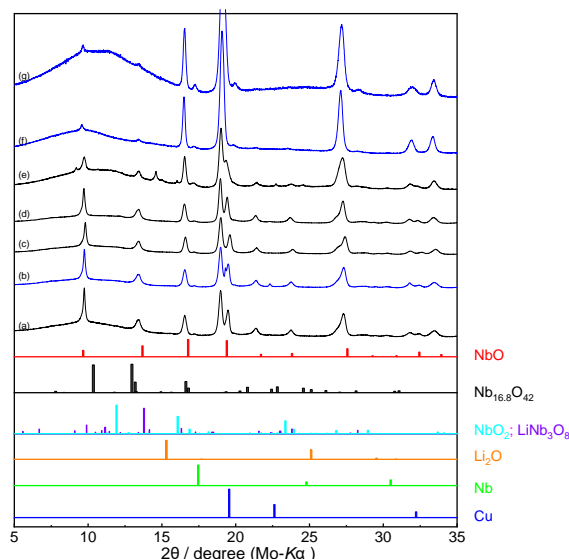


Fig.1 Ex-situ XRD patterns at various SOC of the Nb_2O_5 in the ionic liquid 90°C . (a) charged to 0.3 V, (b) charged to 0.01 V, (c) charged to 0.3 V and discharged to 1 V, (d) charged to 0.01 V and discharged to 1 V, (e) charged to 0.01 V and discharged to 2.3 V, (f) 1 cycle and charged to 0.01 V, (g) 2 cycle.

4. 参考文献

1. Amine, K.; Belharouak, I.; Chen, Z.; Tran, T.; Yumoto, H.; Ota, N.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Nanostructured Anode Material for High-Power Battery System in Electric Vehicles. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3052-3057.2.
2. Sathasivam, S.; Williamson, B. A. D.; Althabaiti, S. A.; Obaid, A. Y.; Basahel, S. N.; Mokhtar, M.; Scanlon, D. O.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P. Chemical Vapor Deposition Synthesis and Optical Properties of Nb_2O_5 Thin Films with Hybrid Functional Theoretical Insight into the Band Structure and Band Gaps. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18031-18038.