

# 鉄含有多孔質リチウムイオン電池正極材料の構造と反応機構 Structure and Reaction of Porous Cathode Electrode Material Containing Iron Ion

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

大型デバイスへの応用に向けてリチウムイオン電池の低コスト化、高容量化、長寿命化が求められている。代表的な正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  は層状岩塩型をとり、可逆性に優れるが、コバルトは資源が少なく高価であることから、ニッケルや鉄などの資源豊富で安価な元素を用いた代替材料が注目されている。層状岩塩型の  $\text{LiNiO}_2$  はニッケルのディスオーダーにより、安定したサイクル特性が得られない。一方、層状岩塩型の  $\text{LiFeO}_2$  は不安定で、より安定な構造である岩塩型をとり、可逆容量はほとんど得られない。本研究では、鉄やニッケルよりイオン半径の小さなアルミニウムを正極材料中にドーピングすることにより、構造の安定化、電気化学特性の向上を試み、その構造と電気化学特性の相関を明らかにすることを目的としている。今年度は対象物質としてスピネル型鉄酸リチウムを選択し、比較対象物質として層状岩塩型のニッケル酸リチウムを選択し、合成、電気化学特性評価、構造解析、XAFS 測定を行った。

## 2 実験

層状岩塩型  $\text{Li-Al-Ni}$  酸化物の合成は固相法で試みた。 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{Al(OH)}_3$  を混合した後、 $700^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成して試料を得た。 $\text{Li-Al-Ni}$  酸化物の合成は共沈法でも試みた。 $\text{Ni(NO}_3)_3$ 、 $\text{Al(NO}_3)_3$  を蒸留水に溶解させた後、1 M  $\text{NaOH}$  水溶液と 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液の 1:1 混合溶液を滴下して沈殿させた。得られた前駆体と  $\text{LiOH}$  を混合して  $500^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成して試料を得た。また、スピネル型または岩塩型  $\text{Li-Al-Fe}$  酸化物の合成は共沈法で試みた。出発物質に  $\text{Fe(NO}_3)_2$ 、 $\text{Al(NO}_3)_3$  を用いて、同様の操作で試料を得た。合成した試料を XRD 測定および *ex-situ* XRD 測定を行った。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、ペレットで表面を平滑化した後、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  $\text{LiPF}_6$  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、Ar 雰囲気

下で母体金属及び導入金属の K 端における *ex-situ* XANES 及び EXAFS 測定を行った。遷移金属 K 端の測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C において Si(111)結晶モノクロメーターを用いて行った。

## 3 結果および考察

Al と Fe を任意の比率で合成した  $\text{Li-Al-Fe(LDH)}$  を  $500^\circ\text{C}$  不活性雰囲気下で低温焼成した。得られた試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。主に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  型  $\gamma$  の回折が生成物として得られたが、不純物の回折も見られた。充放電特性では、理論容量に近い 200 mAh/g の容量が得られ、50 サイクル後の容量維持率 90% 以上の特性が得られた。充放電過程の *ex-situ* XRD 測定から、XRD パターンを維持したまま、ピークの可逆なシフトが見られたことから、構造を維持したまま Li の脱挿入により充放電が進行していることが確認できた。一方、 $\text{Li-Al-Fe}$  と Li 塩と混合し焼成すると岩塩系の  $\text{LiFeO}_2$  型 Al 固溶体を得られた。室温では岩塩型の鉄系材料は活性が低いことが報告[1]がされているが、室温においても 190 mAh/g の可逆容量が得られた。

Fig.2 に充放電中の Fe K 端における XANES スペクトル変化を示す。充電に従い XANES スペクトルは高エネルギー側へシフトし、鉄イオンの酸化が進行していることが確認出来る。放電過程では、2.5 V までの放電で、吸収端は低エネルギー側へのシフトを示し、充電前の位置まで戻ったが、更に放電してゆくと 1.5 V で XANES スペクトルは高エネルギー側へシフトし、見かけ上酸化が観測された。これは放電中に母体の微細構造が変化し、XANES スペクトルが影響を受けたものと推定される。

## 参考文献

[1] Y.S. Lee *et al.*, *J. Power Sources*, **119-121**, 285-289, (2003)

担当者連絡先: sonoyama@nitech.ac.jp

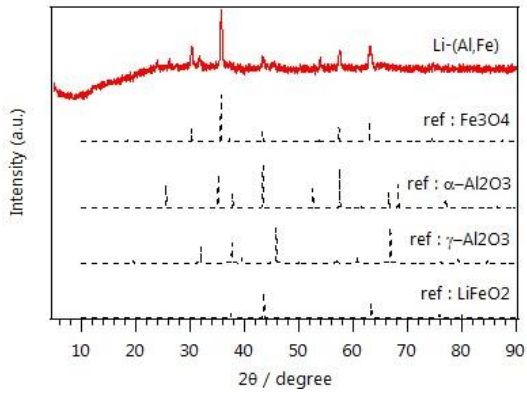


Fig. 1 Li-(Al,Fe)酸化物の X線回折図形

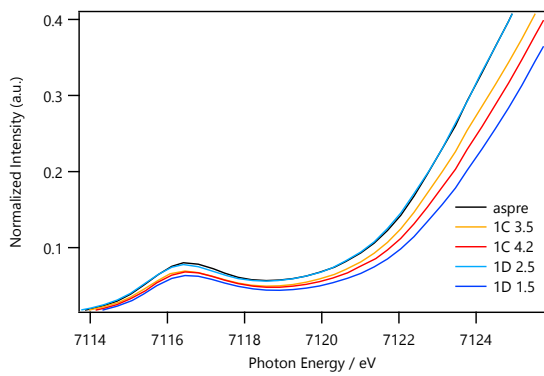


Fig. 2 Li-(Al,Fe)酸化物の XANES 測定結果