

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

リチウムイオン電池は電気自動車などの大型デバイスへの応用に向けて需要が高まっており、低コスト、高容量、長寿命化が求められている。その一方で多くの正極材料は高価な Co を含み、Co の不足による材料コストの上昇が懸念されているため、Fe や Mn などのより安価な元素を用いた正極材料の研究が行われている。これらの遷移金属酸化物は電気化学的に不活性なものや不安定なものも多く報告されているが、その活性化及び安定化には微粒化や異種金属の導入等が有効であると考えられている。当研究グループでは、金属固溶体酸化物の前駆体として、層状複水酸化物 (LDH) に着目し、新規材料開発を試みている。LDH は $[M_{(1-x)}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2]^{x+}A^{z-}_{1/z} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ または $[M^I M_2^{III}(\text{OH})_2]^{+}A^{z-}_{1/z} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成式で表される。LDH は金属カチオンがランダムに分布して平面状の水酸化物シートを形成しており、 M^I 、 M^{II} および M^{III} は、それぞれ一価、二価および三価の金属カチオン、 A^{z-} は正電荷補償のためのアニオンである。この LDH の低温焼成により得られる金属固溶体酸化物は、広い固溶領域を有することが知られている。^[1]

Al 化合物や Fe 化合物は低温焼成によりスピネル構造をとる。そこで、本研究では Li-Al₂ LDH 及び Fe(OH)₂ 混合物の低温焼成によりスピネル構造を有する微粒酸化物の合成を試み、その電気化学的酸化還元過程中の XAFS 測定を行うことにより、LDH 焼成体がリチウムイオン電池正極材料として充放電中に価数変動や構造変化する過程を追跡した。

2 実験

前駆体の LDH は共沈法により合成した。アルゴン置換したグローブボックス中で Li 及び Fe、Al の塩化物を溶解させた水溶液に NaOH・Na₂CO₃ 混合溶液を滴下し、洗浄・乾燥して前駆体を得た。得られた混合物を 500°C で焼成し、X 線回折測定により試料を同定した。得られた LDH 焼成体とケッチェンブラック及び PTFE と混合して電極合剤を作成し、ペレットで表面を平滑化した後に、充放電試験及び XAFS 測定を行った。充放電試験は、対極に金属リ

チウム、電解液に 1M LiPF₆ (EC:DEC = 3:7 in vol) を用いてハーフセルを作成して行った。1.5 V から 4.2 V までの範囲で充放電試験を行った電極をグローブボックス中で取り出し、測定用セルへ封入した後に、Fe K 端における *ex-situ* XANES 及び EXAFS 測定を行った。XAFS 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

Fig. 1 に Li-Al-Fe 酸化物の X 線回折図形を示す。スピネル型構造を有する Fe₃O₄ の回折パターンが観測されたが、Li 及び Al 酸化物の回折が確認されないことから、Li 及び Al が固溶したスピネル型 Fe 酸化物が得られたと考えられる。LDH の加熱により、180~300°C の温度範囲で層間の水の脱離が起こり、300~450°C の温度範囲で水酸基の脱水縮合及び層間アニオンの分解脱離が生じることが知られている。^[1,2] この温度領域では置換金属が母体である遷移金属に固溶した酸化物が生成していると考えられる。LDH 焼成体は、電荷補償により固溶体に陽イオン欠損が生じることが知られている。^[1,2] そのため、本研究で合成した固溶体も陽イオン欠損が導入されている可能性が考えられる。

得られた Li-Al-Fe 酸化物は 100 mAh/g 程度の可逆な充放電容量を示し、その後のサイクルも安定して容

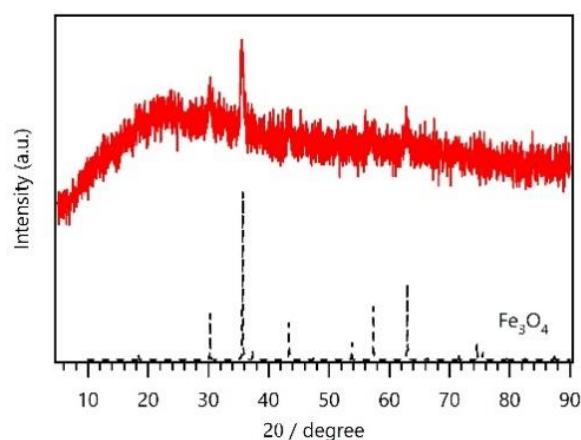


Fig.1 XRD patterns for multiple metal oxides obtained from calcination of Li-Al₂ LDH and Fe(OH)₂ at 500°C.

量を維持した。しかし、明確なプラトーは観察されなかった。

Li-Al-Fe 酸化物の各充放電過程における Fe K 端の XANES スペクトル変化及び EXAFS スペクトル変化をそれぞれ Fig.2、Fig.3 に示す。Fig. 2 より、初回サイクルでは、4.2 V までの充電時には高エネルギー側へ、2.5 V までの放電時には低エネルギー側への可逆的な吸収端のシフトが確認された。しかし、1.5 V までの放電以降、可逆的な吸収端のシフトは確認されなかった。Fig. 3 に示した EXAFS スペクトルにおいても同様の傾向が観察された。初回サイクルでは、4.2 V までの充電時には結合距離の減少、2.5 V までの放電時には結合距離の増加が可逆的な変化として確認された。しかし、1.5 V までの放電時以降、可逆的な吸収端のシフトは確認されなかった。これは、高電圧領域において予想される酸化物イオンの酸化を引き金に、反応機構が大きく変化していることを示唆している。

参考文献

[1] Z.Quan, *et al.*, *J. Mater.Chem.A.*, **1**, (2013) pp8848-8856.

[2] Z. Quan, *et al.*, *Solid State Ionics.*, **262**, (2014) pp128-132.

担当者連絡先: sonoyama@nitech.ac.jp

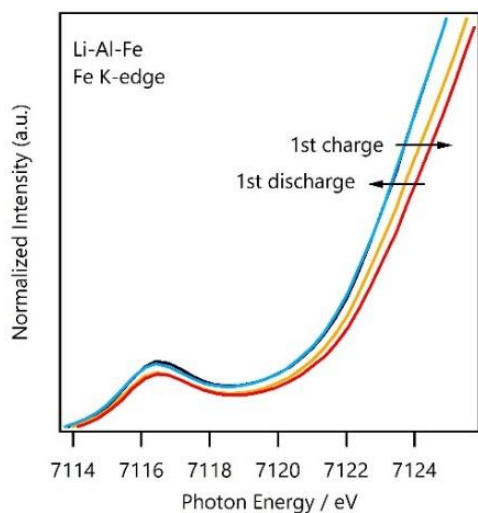


Fig.2 Normalized Fe K-edge XANES spectra during charge and discharge process for Li-Al-Fe oxides.

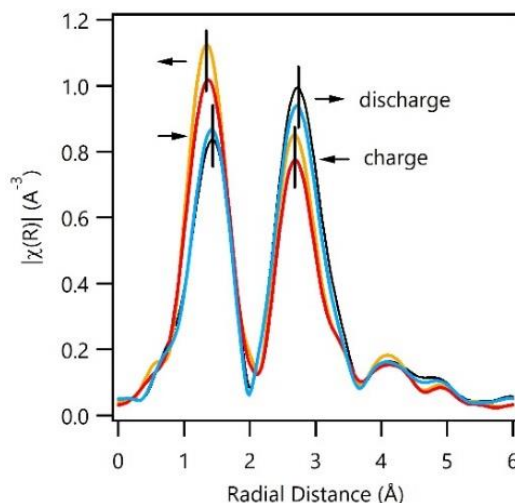


Fig.3 Normalized Fe K-edge EXAFS spectra during charge and discharge process for Li-Al-Fe oxides.