

# 構造を安定化させたりチウム電池正極 $\text{LiFeO}_2$ の充放電機構 Reaction mechanism of stabilized $\text{LiFeO}_2$ as the cathode material of lithium-ion battery Cathode

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、Li イオンの脱挿入により充放電が進行するため、Li イオンの内部拡散が容易な層状構造を有する材料が電極に広く用いられており、現在は正極材料に Co や Ni を含む金属酸化物、負極材料にグラファイトが採用されている。しかし、電気自動車の普及に向けて Co 等の金属の価格高騰が問題となっており、より安価な Fe を用いた正極材料の研究が以前より行われてきている。一般に遷移金属酸化物  $\text{LiMO}_2$  の構造は遷移金属イオン  $M^{3+}$  の大きさに依存し、 $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{V}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) は層状岩塩型構造が安定相となるが、 $\text{LiFeO}_2$  では岩塩型構造が安定相となる。これらの構造の境界は  $\text{V}^{3+}$  ( $r=0.640 \text{ \AA}$ ) と  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0.645 \text{ \AA}$ ) の間にあることが知られている。<sup>[1]</sup> 層状岩塩型構造を有する  $\text{LiFeO}_2$  は安定相ではないため、直接的に固相法で合成することが難しく、層状構造を有する  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  のイオン交換法<sup>[2]</sup> や水熱合成法<sup>[3]</sup> により合成されてきた。しかし、現在までのところ、反応中の構造安定性は低く、十分な電気化学特性は得られていない。

当研究グループは、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  $[\text{M}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{z-}_{x/z} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の組成式で表され、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いる。 $M^{\text{II}}$  および  $M^{\text{III}}$  は、それぞれ二価および三価の金属カチオン、 $\text{A}^z$  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。<sup>[4]</sup>

本研究では、 $\text{Al}^{3+}$  ( $r=0.530 \text{ \AA}$ ) が小さなイオン半径を有することに注目し、前駆体に Fe-Al LDH を選択し、層状岩塩型  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  の直接合成を試みた。Fe-Al LDH を前駆体に用い、固溶体を合成することにより  $M^{3+}$  の平均半径が減少して層状岩塩型構造が安定相となることが期待される。その充放電過程の

XAFS 測定を行うことにより、価数変動や局所構造変化を追跡した。

## 2 実験

前駆体として Fe-Al LDH を共沈法および水熱法<sup>[5]</sup> により合成し、得られた LDH を過酸化水素で酸化させて前駆体を得た。この前駆体と  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と混合して成型し  $600^\circ \text{C}$  で 6 時間仮焼した後、粉碎して再び成型し  $600^\circ \text{C}$  で 12 時間本焼した。得られた試料は X 線回折測定により同定した。試料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  $\text{LiPF}_6$  を含む EC/DEC (1:1 in vol) を用いてハーフセルを作成して行った。1.5 V から 4.5 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 に合成した試料の X 線回折図形を示す。

(003)、(104) 面に由来するピークがそれぞれ 18、 $43^\circ$  付近に観測され、層状岩塩型構造特有のパターンが得られた。ICSD データベースと比較するとやや広角側へのシフトが観測され、これは半径の小さな Al が固溶した影響と考えられる。しかし、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\square\text{-LiFeO}_2$  と考えられる不純物ピークも一部観測され、単相は得られていない。

Fig. 2 に合成した試料の充放電曲線を示す。1 サイクル目では明確なプラトーが得られず、容量も 50 mAh/g に留まったものの、20 サイクル目では 2 V および 3 V 付近にプラトーが現れ始め、容量も 100 mAh/g まで向上した。

2 サイクル目までの充放電過程における Fe K 端で観測した XANES スペクトル変化及び EXAFS スペクトル変化をそれぞれ Fig. 3、Fig. 4 に示す。Fig. 3 より、

2 サイクル目までの各充放電過程において吸収端のシフトは確認されていないため、Fe の価数は変化しておらず、Fe の酸化還元は反応に関与していないと考えられる。しかし、Fig. 4 に示した EXAFS スペクトルにおいて、Fe または Al に相当する第二配位圏ではピーク位置にほとんど変化が見られなかったのに対し、酸素に相当する第一配位圏ではピーク形状に変化が見られ、1 Å 付近に充電後肩が出現し、放電後その肩が消滅した。このことは、充放電中に可逆的な酸素の反応が進行していることを示唆している。

**【参考文献】**

- [1] R.Kanno, *et al.*, *Journal of Power Sources*, **68**, (1997) 145-152
- [2] T. Shirane, *et al.*, *Solid State Ionics*, **79**, (1995) 227-233
- [3] K. Ado, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, (1997) L177-L180
- [4] Z.Quan, *et al.*, *J. Mater.Chem.A*, **1**, (2013) pp8848-8856
- [5] R.Chitrakar, *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **354**, (2011) 798-803

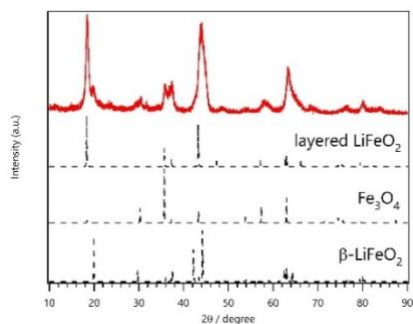


Fig. 1 XRD patterns for Li-Al-Fe oxides obtained from calcination of Fe-Al LDH and LiOH·H<sub>2</sub>O at 600°C.

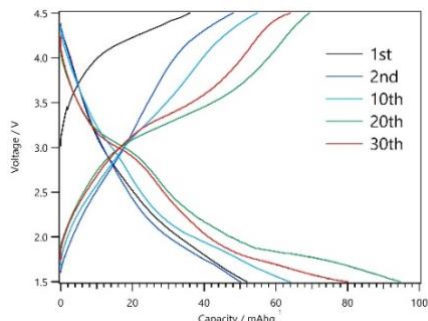


Fig. 2 Charge-discharge curves of Li-Al-Fe oxides.

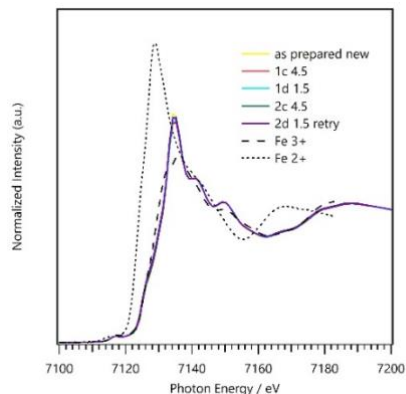


Fig. 3 Normalized Fe K-edge XANES spectra during charge and discharge process for Li-Al-Fe oxides.

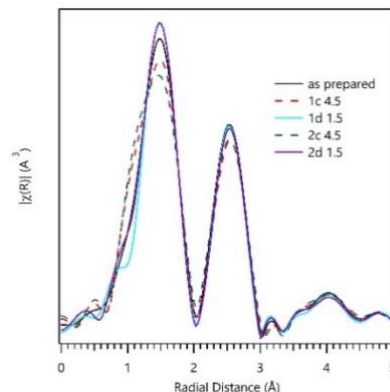


Fig. 4 Normalized Fe K-edge EXAFS spectra during charge and discharge process for Li-Al-Fe oxides.

\*sonoyama@nitech.ac.jp