BL-9C/2021G075

構造を安定化させたリチウム電池正極 LiFeO₂の充放電の安定性 Cycle stability of stabilized LiFeO₂ as the cathode material of lithium-ion battery cathode during charge-discharge

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 <u>はじめに</u>

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 LiMO2の構造は遷移 金属イオン M⁺の大きさに依存し、LiMO₂ (M=V, Co, Ni) は層状岩塩型構造が安定相となるが、LiFeO2 では岩塩 型構造が安定相となる。これらの構造の境界は V³⁺(r= 0.640 Å)と Fe³⁺ (r= 0.645 Å)の間にあることが知られてい る。^[1]層状岩塩型構造を有する LiFeO₂ 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・-NaFeO2のイオン交換法^[2]や水熱合成 法^[3]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 [*M*_{1-x}¹¹*M*_x¹¹(OH)₂]***A*^{*-}_{x/z}·*y*H₂O 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*¹ および *M*¹¹ は、それぞれ二価および三価の金属カチオン、*A*^{*-}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。^[4]

本研究では、Al³⁺ (*r*= 0.530 Å)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LiFe_{1-*}Al_{*}O₂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*⁺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 が明らかになった。しかし、充放電容量は 100 mAhg⁻¹程 度に留まり、高い電気化学活性は得られていない。そこ で、本研究では充放電条件や焼成条件を最適化するこ とにより、電気化学特性の最適化を試みた。

2 <u>実験</u>

前駆体として Fe-Al LDH を共沈法および水熱法^[5]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 LiOH・H2O と混合して成型し 600°Cで6時間仮焼した後、粉砕して再び成型し大気 下、あるいは真空減圧下で 600°C で 6-18 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、ペレッター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。

2 <u>結果および考察</u>

Fig. 1 に合成した LiFe_{1-x}Al_xO₂の ex-situ XANES スペクトルを示す。これより充放電により Fe³⁺イオンほとんど酸化還元していないことが見て取れ、充放電中は主に酸化物イオンが酸化還元していると推測される。酸素の酸化還元の影響を直接観察するために、減圧下で焼成して予め酸素が脱離した相を合成し、その電気化学特性を評価した。酸素脱離相は600℃で①減圧下で6時間焼成した後、大気圧下で12時間焼成、②減圧下で12時間焼成した後、大気圧下で6時間焼成、③減圧下で18時間焼成の条件で合成した。酸素脱離相のX線回折図形をFig. 2 に示す。全ての焼成時間で層状岩塩型構造特有のパターンが得られたが、減圧下で焼成する



Fig. 1 Normalized Fe *K*-edge XANES spectra during charge and discharge process for Li-Al-Fe oxides.

時間が長くなるほど、結晶性の低下が見られた。600℃ において大気下で18時間焼成した試料の dq/dV 曲線 を Fig. 3 に減圧下で焼成した試料の dq/dV 曲線を Fig. 時間が長くなるほど、結晶性の低下が見られた。600℃ において大気下で18時間焼成した試料の dq/dV 曲線 を Fig. 3 に減圧下で焼成した試料の dq/dV 曲線を Fig. 4 に示す。大気下焼成の試料では、1サイクル目に酸化 物イオンの酸化によると思われるピークが 4.3 V 付近に 現れ、以降のサイクルにおいても観測された。一方、減 圧下焼成した試料では、1サイクル目は同様の酸化ピー クが観測されたが、2 サイクル目以降は明確なピークが 見られなくなり、酸化物イオンの酸化・脱離がある程度抑 えられていることが、見て取れる。減圧焼成により、放電 容量は 10 mAhg-1 ほど減少し、70 mAh-1 となったが、 充放電の挙動は安定し、50 サイクル中で容量の増減は ほぼ見られなくなった。



Fig. 2 XRD patterns for Li-Al-Fe oxides sintered under the vacuum



Fig. 3 dq/dV curves for Li-Al-Fe oxides sintered under the air.



Fig. 4 dq/dV curves for Li-Al-Fe oxides sintered under vacuum

【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

sonoyama@nitech.ac.jp