九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# リチウム2次電池用ナシコン正極におけるInductive 効果

**岡田, 重人** 九州大学機能物質科学研究所

高田, 智雄 九州大学大学院総合理工学研究科

江頭, 港 九州大学機能物質科学研究所

山木, 準一 九州大学機能物質科学研究所

https://doi.org/10.15017/7912

出版情報:九州大学機能物質科学研究所報告.13(2), pp.81-85, 1999-12-24.九州大学機能物質科学研 究所 バージョン: 権利関係:

## リチウム2次電池用ナシコン正極における Inductive 効果

## 岡田重人・高田智雄\*

## 江 頭 港・山 木 準 一

### Inductive Effect in NASICON-Type Cathodes for Lithium Secondary Batteries

#### Shigeto OKADA, Tomoo TAKADA, Minato EGASHIRA and Jun-ichi YAMAKI

We carried out redox-couple and counter-cation exchange in NASICON-type  $M_2(XO_4)_3$  (M: Fe and Al; X: S, Mo and W) to control the cathode performance. The Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox potential in NASICON matrix is changed by the local crystalline field at the iron resulting from polarization of oxygen towards the counter cation in the polyanionic complex. It is confirmed by <sup>57</sup>Fe Mössbauer resonance, Fe-2p XPS, Mo K-XAFS and electrochemical measurements. This inductive effect in NASICON matrix is a significant material control technique for cathode design. We also found a promising anode candidate by ion exchange of Fe by Al in Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. The reversible capacity of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> reached almost 200 mAh/g between 3.5 V and 1.2 V.

#### 1.緒 言

世界に先駆けてリチウムイオン2次電池が日本で市販 されてから9年になろうとしている。この間実用化され た、あるいは近日中に実用化のアナウンスのある正極活 物質にはLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の3種類があるが、 いずれも資源量に限界のあるレアメタル酸化物で4価/ 3価の異常原子価を使ったレドックスを利用しているの が特徴である。このため、

①量産大型化に伴う材料コスト<sup>(1)</sup> や環境負荷<sup>(2)</sup>
 ②高温長時間の固相焼成に伴う製造コスト
 ③充電(酸化)状態での酸素脱離や熱安定性<sup>(3)</sup>

④過充電に対する結晶構造上の耐久性(4)

⑤化学組成の不定比性に伴う正極特性の再現性<sup>(6.6)</sup> といった点に少なからず問題を残しており、これが電気 自動車やロードレベリング用途の大型リチウムイオン2 次電池実現に向けての大きな障害になっている。

本論文では、これらの問題を解消しうる次世代正極候 補として3d金属の中でも最も安価な鉄3価/2価のレ

受理日 1999年11月29日\*九州大学大学院総合理工学研究科

ドックス対を使った錯体系正極、具体的には Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)。 に代表されるナシコン構造を持った物質群の正極特性に ついて報告する。

#### 2.実 験

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は、硫酸に溶かした水色の鉄2価の FeSO4·7H2O に過酸化水素水を加えて肌色の鉄3価の Fe<sub>o</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>v</sub>·9H<sub>2</sub>O を瞬間的に酸化析出させ、これをアルコ ールで洗浄後、300℃で10時間大気中加熱脱水すること により得た<sup>(7)</sup>。Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>及びAl<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は、化学量論 比の MoO<sub>3</sub>と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もしくは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をそれぞれ2日間、 780℃で大気中焼成することにより得た。また、  $Fe_2(WO_4)_3^{(8)}$ は、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O と Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O の水 溶液を混合し得られた黄色の析出物を蒸留水で洗浄後 556℃で6時間大気中加熱脱水することにより得た。XRD によりすべて単相であると同定された試料は、導電剤と してアセチレンブラック (デンカ製 50%プレス品)、結 着剤としてポリテトラフルオロエチレン(ダイキン製 Polyflon TFE F-103)と共に 70:25:5 の重量比で混合 の上、ペレット状に成型し正極とした。負極には金属リ チウム箔、電解液には1規定 LiPF。のエチレンカーボネ イトとジメチルカーボネイトの等積混合溶媒(富山薬品 製)、セパレータにはポリプロピレン(セルガード製 3501)を用いて Ar 雰囲気のドライボックス中でコインセ ル(2032型)とした。

放電後の各レドックス対の酸化状態は、室温にて XPS、 <sup>57</sup>Fe メスバウア、XAFS を用い測定した。XPS は JPS-9000 (JEOL 製)を用い、線源には Mg-X  $\alpha$ 、結合エネ ルギーのキャリブレーションは C-1s(284.0 eV)にて行っ た。また、<sup>57</sup>Fe メスバウアは FGX-100 (トポロジックシ ステム製)を用い、キャリブレーションは  $\alpha$ -Fe にて行 った。さらに、Mo K-XAFS には EXAC-820(テクノス製) を使用した。

#### 3. 結果と考察

#### 3. 1 Fe<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>における Inductive 効果

ナシコン構造 (Fig.1) は MO<sub>6</sub> (M:Fe、V、Ti、Cr、 Nb等) 八面体の回りにポリアニオンとして XO<sub>4</sub> (X:S、 Mo、P、As 等) 四面体が頂点共有している。1 モル当た り少なくとも4つの空きサイトを持っているが、マトリ

ックス内に辺共有や面共有が存在しないため、リチウム の拡散パスのボトルネックが大きく、リチウムだけでな くイオン半径がより大きなナトリウムの室温固相拡散も 充分可能で、これが NAtrium Super Ion CONductor と いう構造名の由来にもなっている<sup>(9)</sup>。さらに、このナシコ ン格子内には Fe-O-X のリンケージしか存在しないため、 X の電気陰性度を通じて Fe-O の化学結合性をコントロ ールすることができる。その効果を 57Fe メスバウア等で 測定した結果をTable 1 に示す。単斜晶のナシコン構造を 持つ Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>いずれの異性体 シフト値 (IS 値) も鉄が3価 (3d<sup>5</sup>、s = 5/2) のハイス ピン状態であることを示す 0.4~0.55 mm/s の範囲内に あるが、このうち Fe2(SO4)3が最も大きな IS 値を示して いる。これは Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)。の鉄原子核の周りの電子密度が小 さいこと、すなわち Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)。ではより大きな電気陰性度 で鉄の周りの s 電子が引き剥がされていることを示唆す るものと解釈される。



Fig.1 Crystal structure of NASICON-type Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Fig. 2 Binding energy of Fe corresponding to  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  for Fe<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

 Table 1
 Relationship of the Mössbauer-effect parameters, Fe 2p binding energy,

electronegativity of	f X and Fe <sup>3*</sup> /Fe <sup>2*</sup>	' redox potential in	$1 \operatorname{Fe}_2(\mathrm{XO}_4)_3$

Monoclinic Fe <sub>2</sub> (XO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Electronegativity of X	Isomer shift	Fe 2p <sub>1/2</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	Redox potential of Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> vs. Li
$Fe_2(MoO_4)_3$	2.35	0.41 mm/s	725.6 eV	712.5 eV	3.0 V
$Fe_2(WO_4)_3$	2.36		725.7 eV	712.5 eV	3.0 V
$Fe_2(SO_4)_3$	2.58	0.50 mm/s	726.4 eV	713.0 eV	3.6 V



Linkage in NASICON : - O = S = O - Fe - O = Electronegativity : 3.44 2.58 3.44 1.96 3.44 Covalent bond Ionic bond

effect

#### Fig. 3 Hybridized orbital of Fe 3d and O 2p in Fe-O-S linkage of NASICON-type Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

り、鉄原子核の遮蔽が弱まる分、2p電子の鉄原子核への クーロン引力すなわち結合エネルギーが高まっているこ とがわかる。この場合、Fe-O間の共有結合性が低下し、 鉄3dと酸素2pの混成軌道のエネルギーギャップが小さ くなるので、結果として反結合軌道準位すなわち鉄 3 価 /2価のレドックス準位を下げる、すなわちリチウムと のエネルギー差が大きくなって対リチウムのレドックス 電位を引き上げることになる(Fig.3)。

電極の開放電位は熱力学よりエネルギー保存則を用い て求めることができ、電池系の体積変化およびエントロ ピーによる熱の出入りを無視すれば内部エネルギーの変 化をファラデー定数で割ることにより開放電位が求まる。 内部エネルギーは電子および Li+イオンの正極への挿入 により変化するが、結晶形が同じナシコン構造を保って いるため Li+イオンの挿入による内部エネルギーの変化 は正極材料が異なっても大きく変化せず、電子の正極へ の挿入による内部エネルギーの変化、すなわち対リチウ ムのレドックス電位が支配的となると考えられる。





実際に両者の放電プロファイル (Fig.4) を擬似開放電 位で比較すると電気陰性度の大きなSの Inductive 効果 によって Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>では鉄化合物中最も高い 3.6V の可逆 な 2Li 放電反応が実現しているが、モリブデン酸鉄では 第1放電平坦部が 3V に低下している<sup>(10)</sup>。但し、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の場合はさらに深い放電では約1V の鉄の析出電位を示 し、この領域に達すると可逆性を失うのに対し、 Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>では 2V の第2放電平坦部を持ち、しかもこ の領域でも可逆性を保持しているのが特徴である。 Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の各放電平坦部の反応機構を調べるため、3V 第1放電平坦部の両端でのX線プロファイルを調べた結 果、この放電平坦部は Fig.5に示すように単斜晶と斜方 晶の2相平衡反応であること、また2V第2放電平坦部の 4Li 放電深度でも斜方晶の結晶対称性を保持しているこ とが確認できた。

さらに同じ 3V 領域での <sup>57</sup>Fe メスバウア測定の結果、 放電に伴い鉄は 3 価のハイスピンから 2 価のハイスピン 状態に移行し、この 3V が鉄 3 価/ 2 価のレドックス反応 であること、さらにその中間状態である LiFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>相 において、鉄 3 価と鉄 2 価の共存を確認できた(Fig. 6)。 これは、Fig. 5 の X 線回折で観測された鉄 3 価の単斜晶 Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と鉄 2 価の斜方晶 Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の二相平衡 状態と一致する結果である。また XPS でも鉄 3 価から 2 価への還元が最初の 2Li 放電領域で起こっていることが 鉄 2pの結合エネルギーの低エネルギー側へのシフトから 確認できる。さらに、それより深く放電しても、少なく









とも 6Li 放電までは鉄は 2価状態のまま維持されており、 正極が分解したことを示す金属状態の鉄の析出は認めら れない(Fig. 7)

そこでもう1つのカチオンであるモリブデン6価の価 数挙動を追うためにXAFSのMoK-edgeスペクトルを 測定した。Fig.8の下図は、ピーク位置をわかりやすくす るために取ったXAFSスペクトルの微分曲線で、吸収端 ピーク位置を示すX軸切片が放電と共に還元方向に移動 している傾向が認められる。詳細にその挙動を追うと特 に2Li放電まではモリブデンの還元の形跡はほとんどな いものの、2Li以降、つまり2Vの第2放電平坦部でモリ ブデンの還元が優先的に進行していることがわかる。



Fig. 7 Fe 2p XPS spectra for electrochemically lithiated Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>





以上の分析結果は Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の 3V 第1放電平坦部が 鉄3価、2V 第2放電平坦部はモリブデン6価の還元反応 に起因することを示すものである。

#### 3. 2 ナシコン型 Fe<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>への AI 置換

前節の解析結果をさらに直接検証するため、ナシコン 型 Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の鉄を価数変化しないアルミニウムに置換 した Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を合成した。この系に含まれる価数変化 できるレドックス対はモリブデンのみのため、その放電 特性には 2V の放電平坦部しか現れないはずで、事実Fig. 9は予想通りの結果を示している。

電圧こそ 2V と低いものの、モリブデンの6価/4価の レドックスだけでナシコンの4つの空きサイトに可逆に Li を挿入でき、その可逆容量はアルミニウムの分子量が 鉄より小さいことも効いて4Li放電で200mAh/gに達す る乾電池と電圧互換性のある1.5V系リチウム2次電池用 正極となっている(Fig.10)。

さらに、この系は放電電圧が低いことを逆に利用して 負極としても転用できるため、例えば同じナシコン構造 のイオン導電体として知られる  $Sc_2(MoO_4)_3^{(11)}$ と組み合わ せれば  $Li_2Fe_2(MoO_4)_3 / Sc_2(MoO_4)_3 / Al_2(MoO_4)_3$ といっ た興味深い正極/固体電解質/負極の固体電池系が可能 となる。この固体電池のコンポーネントはすべてナシコ



ン型モリブデン酸塩で、MoO4ポリアニオンが各コンポー ネントに共通する基本骨格となっているため、固体電池 で問題となる電極/固体電解質間の接合性に起因する界 面抵抗と製造コストの問題を大幅に緩和できる可能性が ある新しい負極材料として期待される。



Fig. 10  $5^{\text{th}}$  cycle charge/discharge profile of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

4. 結 言

本研究で得られた主な結論を以下に列記する。

- (1) ナシコン型 Fe<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(X:S, Mo, W) において、 カウンターカチオンであるヘテロ元素の電気陰性 度を振ることにより鉄-酸素間の結合性を制御で き、この Inductive 効果を通じて鉄 3 価/2価の レドックス電位を 1V近くシフト可能であること を<sup>57</sup>Fe メスバウア、XPS により確認した。
- (2) Fe₂(MoO₄)₃において 3Vと 2Vの2段の可逆な放 電平坦部を見出し、各々が鉄3価、モリブデン6 価のレドックス反応に起因する可逆反応であるこ とを<sup>57</sup>Fe メスバウア、XPS、XAFS 測定により

明らかにした。

(3) Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>において鉄をあえて価数変化しないア ルミニウムに置換することでモリブデンレドック ス単独の 2V系電極を合成し、ナシコンの空きサ イト4つをすべて利用する 200 mAh/g の大容量 電極材料を見出した。

本研究の一部は熱・電気エネルギー技術財団からの研 究助成によるものです。XPS 及び XRD の測定に関して は、機能物質科学研究所持田研究室にご便宜頂きました。 また、XAFS 及び<sup>57</sup>Fe メスバウア測定に関しては大阪工 業技術研究所界面物性研究室蔭山博之室長、田渕光春博 士にご協力を仰ぎました。ここに謝意を表します。

#### 文 献

- (1) K. Brandt, J. Power Sources, 54 (1995), 151.
- (2) 長谷川良佑, 化学と工業, 47 (1994), 1305.
- (3) Z. Zhang, D. Fouchard and J. R. Rea, J. Power Sources, 70 (1998), 16.
- (4) W. B. Ebner et al., Proc. of the 33<sup>rd</sup> International Power Sources Symp. Electrochem.Soc., 13-16 (1988), 11.
- H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J.
   Yamaki, Solid State Ionics, 80 (1995), 261.
- (6) J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatuchi, F. K. Shokoohi and D. G. Guyomard, J. Power Sources, 54 (1995), 103.
- S. Okada, K. Nanjundaswamy, A. Manthiram, J. B.
   Goodenough, H. Ohtsuka, H. Arai and J. Yamaki, *Proc. of 36<sup>th</sup> Power Sources Conference*, (1994), 110.
- (8) W. T. A.Harrison, U. Chowdhry, C. J. Machiels, A.
  W. Sleight and A. K. Cheetham, J. Solid State Chem., 60 (1985), 101.
- (9) J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, Mat. Res. Bull., 11 (1976), 203.
- (10) S. Okada, H. Arai and J. Yamaki, *DENKI KAGAKU*, 65 (1997), 802.
- (11) N. Imanaka, T. Ueda, Y. Kobayashi, S. Tamura and G. Adachi, Extended Abstract of Electrochem.Soc. Fall Meeting, 99-2, #223 (1999).