

Inductive Effect in NASICON-Type Cathodes for Lithium Secondary Batteries

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. Institute of Advanced
Material Study Kyushu University

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^{3+}/Fe^{2+} 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 ^{57}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 $Fe_2(MoO_4)_3$. The reversible capacity of $Al_2(MoO_4)_3$ reached almost 200 mAh/g between 3.5 V and 1.2 V.

1. 結 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 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 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⁽¹⁾ や環境負荷⁽²⁾
- 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⁽³⁾
- 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^(5,6)

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 3 d 金属の中でも最も安価な鉄 3 価 / 2 価のレ

ドックス対を使った錯体系正極、具体的には $Fe_2(SO_4)_3$ 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

$Fe_2(SO_4)_3$ は、硫酸に溶かした水色の鉄 2 価の $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ に過酸化水素水を加えて肌色の鉄 3 価の $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 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⁽⁷⁾。 $Fe_2(MoO_4)_3$ 及び $Al_2(MoO_4)_3$ は、化学量論比の MoO_3 と Fe_2O_3 もしくは Al_2O_3 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、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 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 $LiPF_6$ のエチレンカーボネ

受理日 1999 年 11 月 29 日

*九州大学大学院総合理工学研究科

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 雰囲気下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、 ^{57}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 $\text{Mg-X}\alpha$ 、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、 ^{57}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 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ における Inductive 効果

ナシコン構造 (Fig.1) は MO_6 (M: Fe, V, Ti, Cr, Nb 等) 八面体の回りにポリアニオンとして XO_4 (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⁽⁹⁾。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 ^{57}Fe 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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ いずれの異性体シフト値 (IS 値) も鉄が 3 価 ($3d^5$, $s = 5/2$) のハイスピン状態であることを示す $0.4 \sim 0.55$ mm/s の範囲内にあるが、このうち $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が最も大きな IS 値を示している。これは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の鉄原子核の周りの電子密度が小さいこと、すなわち $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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。

同様なことは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ の鉄 2p の XPS スペクトル (Fig.2, Table 1) から読みとることができる。Mo < W < S とカウンターカチオンの電気陰性度が大きくなるにつれ、 Fe-O 間の電子密度が下が

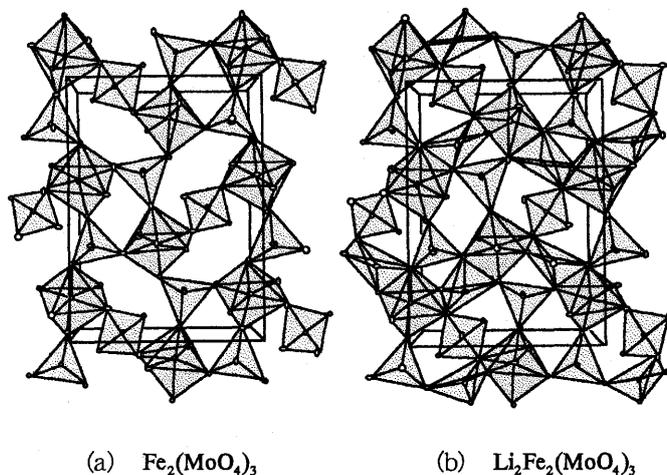


Fig.1 Crystal structure of NASICON-type $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

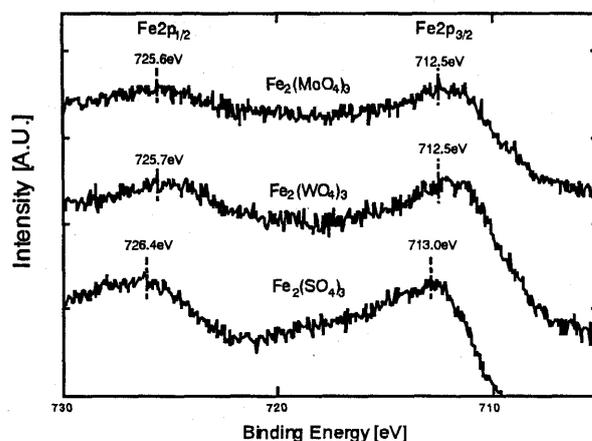


Fig.2 Binding energy of Fe corresponding to $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ for $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$

Table 1 Relationship of the Mössbauer-effect parameters, Fe 2p binding energy, electronegativity of X and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox potential in $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$

Monoclinic $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$	Electronegativity of X	Isomer shift	Fe $2p_{1/2}$	Fe $2p_{3/2}$	Redox potential of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ vs. Li
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2.35	0.41 mm/s	725.6 eV	712.5 eV	3.0 V
$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	2.36	---	725.7 eV	712.5 eV	3.0 V
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2.58	0.50 mm/s	726.4 eV	713.0 eV	3.6 V

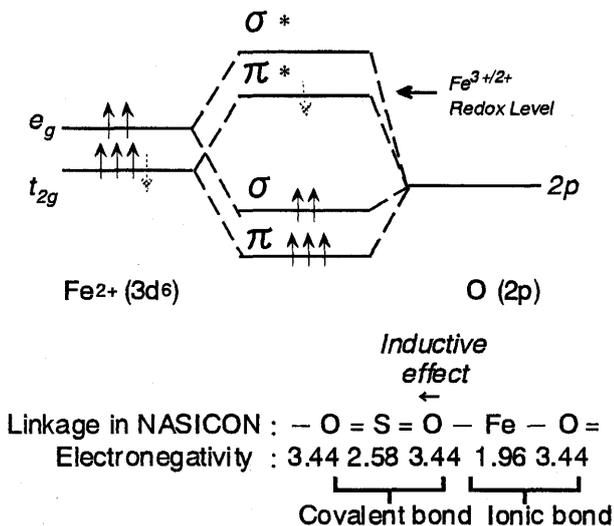


Fig. 3 Hybridized orbital of Fe 3d and O 2p in Fe-O-S linkage of NASICON-type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

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。

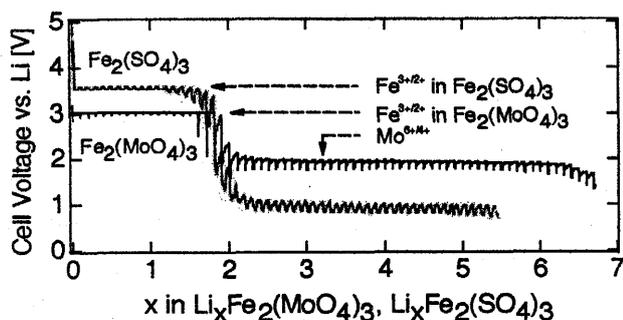


Fig. 4 Quasi-open circuit voltage discharge profile of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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⁽¹⁰⁾。但し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 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、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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。 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 ^{57}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 $\text{LiFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ と鉄 2 価の斜方晶 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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

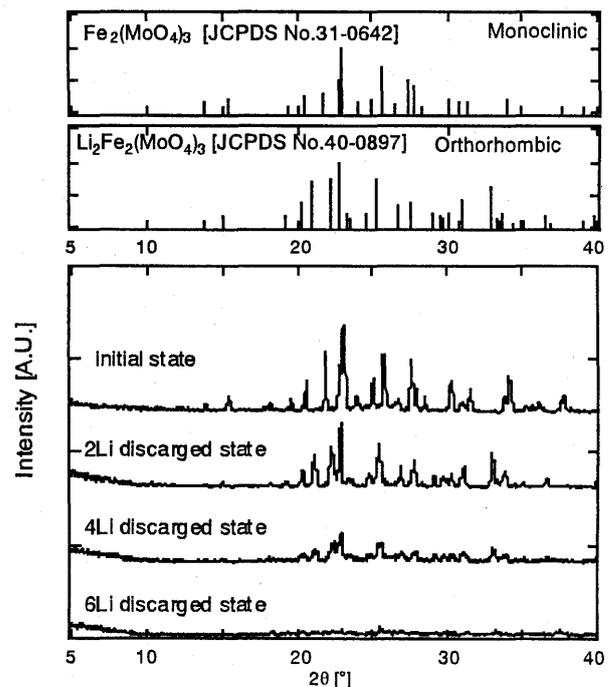


Fig. 5 XRD profiles for electrochemically lithiated $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

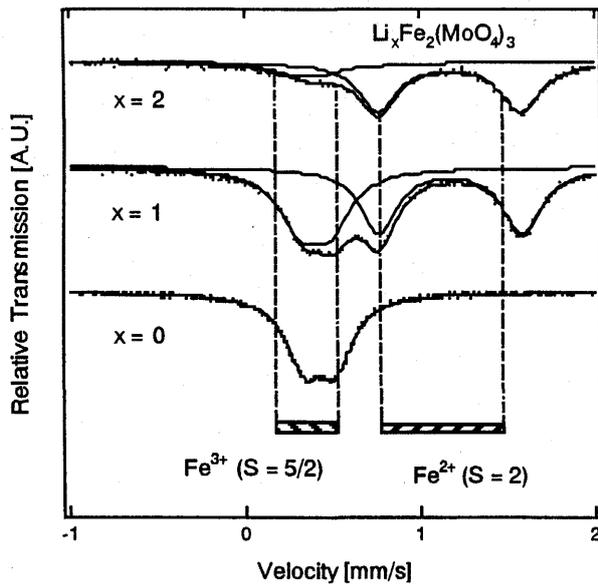


Fig. 6 ^{57}Fe Mössbauer spectra for electrochemically lithiated $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

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Mo K-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。

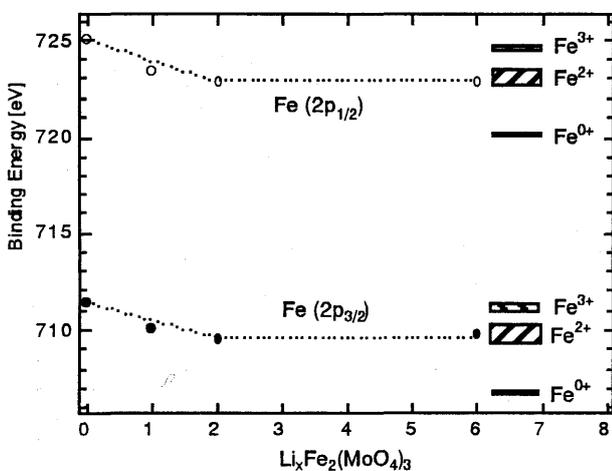


Fig. 7 Fe 2p XPS spectra for electrochemically lithiated $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

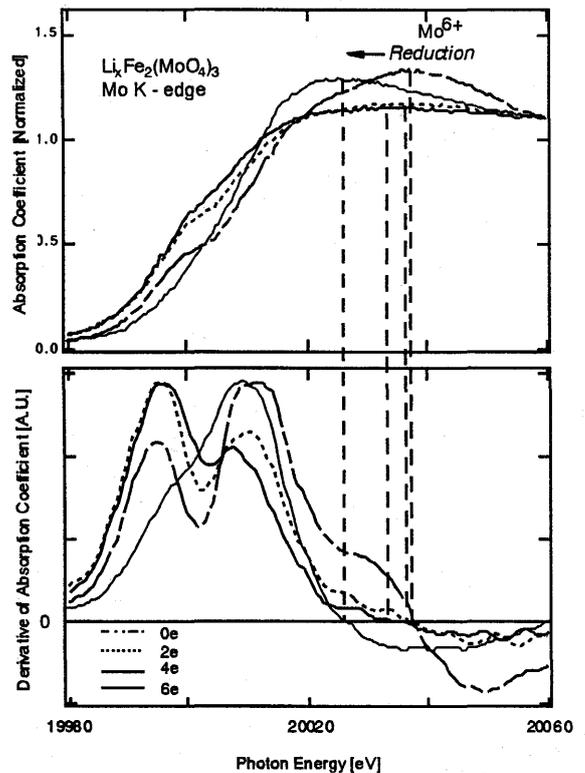


Fig. 8 Mo K-edge XAFS spectra and the derivatives for electrochemically lithiated $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

以上の分析結果は $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ への Al 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 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ の鉄を価数変化しないアルミニウムに置換した $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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的に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を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 $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ ⁽¹¹⁾と組み合わせれば $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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

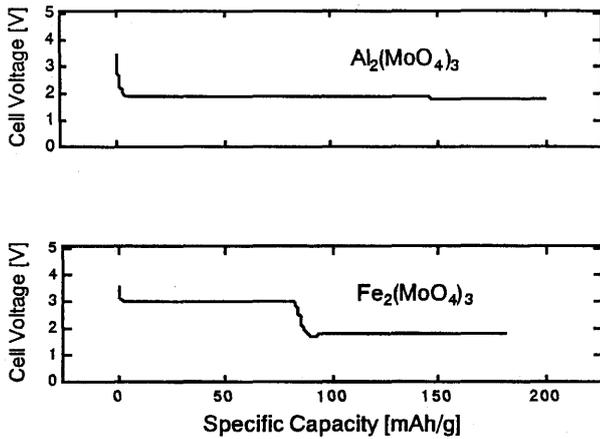


Fig. 9 Comparison of the initial discharge profiles between $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

ン型モリブデン酸塩で、 MoO_4 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。

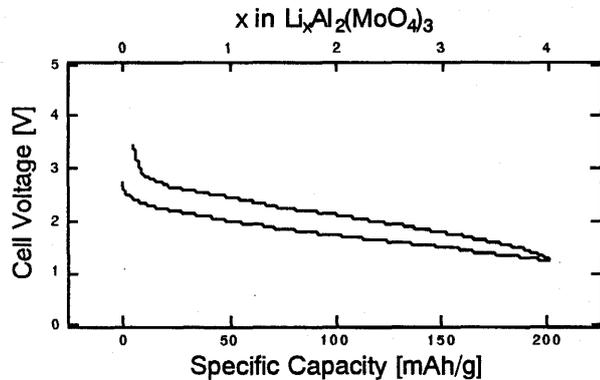


Fig. 10 5th cycle charge/discharge profile of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

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 $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (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 ^{57}Fe メスバウア、XPS により確認した。
- (2) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 ^{57}Fe メスバウア、XPS、XAFS 測定により

明らかにした。

- (3) $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 ^{57}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、田淵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 33rd International Power Sources Symp. Electrochem. Soc.*, **13-16** (1988), 11.
- (5) 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.
- (7) S. Okada, K. Nanjundaswamy, A. Manthiram, J. B. Goodenough, H. Ohtsuka, H. Arai and J. Yamaki, *Proc. of 36th 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).