

リチウムイオン電池用 Mn 置換  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  正極材料の  
Mn 局所構造解明  
Study of Mn local structure for  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  doped with Mn  
for Li-ion battery

神谷 昌岳<sup>a</sup>, 近藤 充記<sup>a</sup>, 林 慎太郎<sup>b</sup>, 東郷 政一<sup>b</sup>, 中平 敦<sup>b</sup>

Masataka Kamitani<sup>a</sup>, Mitsunori Kondo<sup>a</sup>, Shintaro Hayashi<sup>b</sup>, Seiichi Togo<sup>b</sup>, Atsushi Nakahira<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社マキノ, <sup>b</sup>大阪府立大学

<sup>a</sup>Technical Development Dept, Makino Corporation, <sup>b</sup>Faculty of Engineering, Osaka Prefecture University

リチウムイオン電池の正極活材料として注目されている新規  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  を簡便なソフトケミカルな水熱プロセスにて合成し、Fe サイトを一部 Mn で置換( $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ ):  $x=0.001\sim 0.05$ )した  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料のキャラクタリゼーションを行った。特に XAFS 測定による Mn の局所微細構造について研究を行った。

キーワード: リチウムイオン電池、ソフトケミカル、局所微細構造、XAFS

#### 背景と研究目的:

リチウムイオン二次電池は携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ・ビデオ、携帯用音楽プレイヤーを始め幅広い電子・電気機器に利用されている。リチウムイオン二次電池の正極にはコバルト酸リチウムなどが利用されてきたが、レアメタル等の資源問題から Co などの希少金属を用いているという点が現在危惧されている。一方、 $\text{LiFePO}_4$  は Fig.1 に示すような構造を持ち Co などの希少金属を用いないためリチウムイオン電池の正極活材料として注目されている [1]。しかしその理論容量は  $\text{LiCoO}_2$  の場合と比較すると低いためエネルギー密度を向上させることが求められている。そこで申請者らは、リチウムイオン電池の正極活材料として、イオン結合性が若干低下するようにリン酸鉄リチウム  $\text{LiFePO}_4$  の Fe サイトを一部 Mn で置換( $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$ )した  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料をソフトケミ

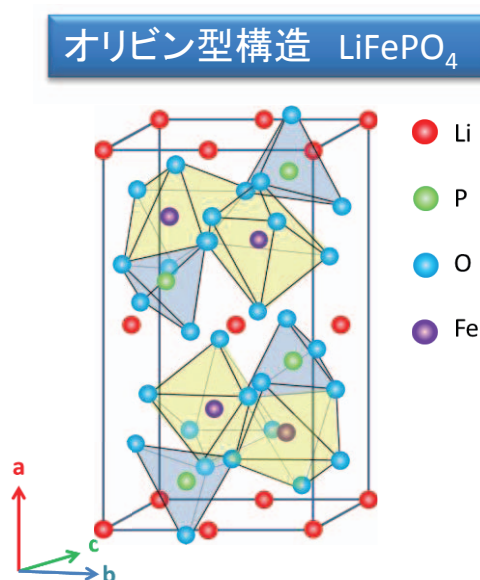


Fig.1. オリビン型構造  $\text{LiFePO}_4$  の構造模式図

カルな水熱プロセスにて合成する研究開発を進めてきた。さらに応用に向けて申請者らはこれらの  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料の表面をナノカーボンでコーティングしたハイブリッドナノカーボンコート  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料を新規な水熱プロセスにて合成し、優れた特性を持つ材料を開発し、それを用いて実用化に向けた開発を展開中である。

このように置換型  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  は、きわめて簡便なソフトケミカル法で合成できるため、製造コスト、化学的安定性の面で十分実用可能であり、電池関連用材料としてますます期待され、特にカーボンコートしたハイブリッド材料は実用電池材料として、さらに元素戦略的にもますます重要である。申請者はソフトケミカルな手法にて合成した置換型  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料の構造については、XRD、FT-IR、TEM、XPS などにより解析を進めてきたが、これまでの研究では、最適な Mn 置換した  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料の詳細な構造、例えば特に Mn の局所構造の詳細な解明が十分に出来ていない。置換型  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料において、Mn の局所微細構造および Mn 添加に伴う Fe の局所微細構造の変化などについての知見は、通常の XRD、TEM、XPS の測定では得難く、さらなる研究開発に向けて、より詳細な化学結合や構造に関する情報が求められる。このように XAFS 法により Mn の局所構造を解明することでリチウムイオン電池の正極活材料の開発がさらに発展すると期待されるので、今回は、置換型  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料の Mn の局所構造を明らかにすることを今回の主たる目的とした。

#### 実験：

申請者らは、ソフトケミカルな手法にて  $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  をそれぞれ種々の条件下で合成した。 $\text{LiFePO}_4$  合成のための出発原料として、0.5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、0.5 mol/L  $\text{FeSO}_4$ 、1 mol/L  $\text{LiOH}$  を用いた。また、 $\text{LiFePO}_4$  合成のための出発原料に 0.5M  $\text{MnSO}_4$  水溶液を添加して、置換型  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  材料を準備した。これらの  $\text{LiFePO}_4$  試料および  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料について、XRD により材料の結晶構造を同定し、さらに FT-IR による評価も行った。 $\text{LiFePO}_4$  試料および  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料のそれぞれの微細組織は走査型電子顕微鏡(SEM)より詳細な観察を行い、種々のキャラクターゼーションを行った。

ソフトケミカルな水熱プロセスにて合成された  $\text{LiFePO}_4$  試料および  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料の対象試料は、粉末状であるので、XAFS 実験に供する対象材料を BN 粉末にて所定濃度に希釈して、錠剤成形機にてペレットを作製した。XAFS 測定は、透過法にて、Si(111) あるいは Si(311)の結晶面を使って、SPring-8 の BL14B2 ステーションにて行った。低濃度の試料についてはライトル検出器にて蛍光 XAFS 測定も併用した。XAFS にて検出する元素は Mn-K 吸収端(6.54 keV)である。さらに、各種

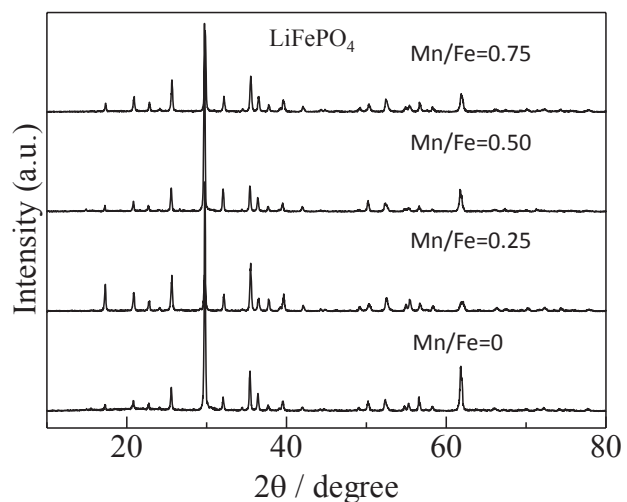


Fig.2. ソフトケミカルな水熱プロセスにて合成された  $\text{LiFePO}_4$  試料及び  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料の XRD 測定結果

の Mn 酸化物( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ )をレファレンス用の試料として用いた。

### 結果および考察：

Fig.2 に、ソフトケミカルな水熱プロセスにて合成された  $\text{LiFePO}_4$  試料および  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料の XRD 測定結果を示す。XRD の結果から  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料の XRD はオリビン型  $\text{LiFePO}_4$  試料の XRD 結果と一致しており、Mn を各種量添加してもソフトケミカルな水熱プロセスにて合成された  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料はオリビン型構造を取ることが分かった。また詳細な格子定数測定の結果からも置換が確認できた。次に Fig.3 に、Mn を各種量添加してソフトケミカルな水熱プロセスにて合成した Mn 置換  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料について XAFS 結果を示す。レファレンスとして用いた各種の Mn 酸化物( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ )の XAFS 測定結果も併せて示したが、概ねいずれの各種の Mn 酸化物とも異なっており、Mn が  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料に置換していたと考えられる。以上の XAFS 測定結果に併せて、XRD、格子定数等のキャラクタリゼーションの結果からオリビン型  $\text{LiFePO}_4$  の Fe サイトに Mn が置換した  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料であることが明らかとなった。また、Mn 添加量を変えた試料間の Mn-K の XAFS を比較すると大きな差異が認められなかった。これらの結果から、ソフトケミカルな水熱プロセスにおいて Mn 添加量の増加によってもオリビン構造を維持していると考えられた。

今回ソフトケミカルな水熱プロセスにて合成した Mn 置換  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料の Mn の構造評価を行った。これらの結果はリチウムイオン電池の正極活材料の開発に寄与すると期待される。このように XAFS 法により Mn の局所構造を解明して得られた成果は高性能置換型  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  は電池関連用材料の新規用途展開にも有効な知見となると期待できるとともに、XAFS 測定は  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  のみならずリチウムイオン電池正極活材料の分野がさらに発展すると期待される。

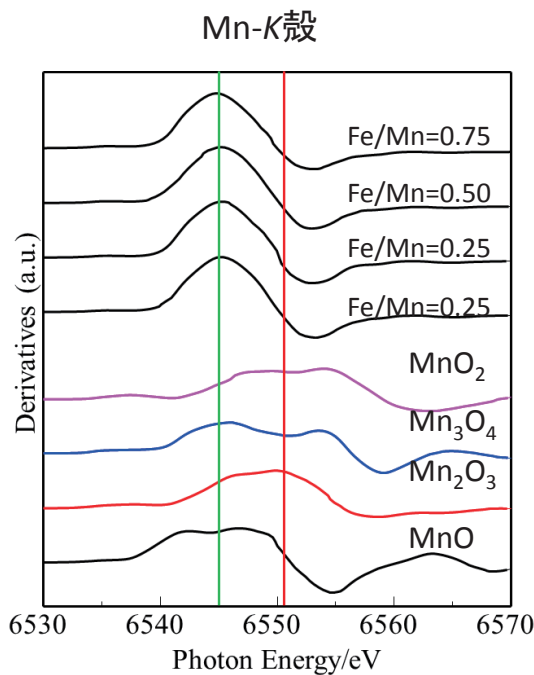


Fig.3. ソフトケミカルな水熱プロセスにて合成された  $\text{LiFePO}_4$  試料及び  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$  試料の XAFS 測定結果

### 参考文献：

[1] K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano and K. Kanamura, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4803(2007).

※著者から提出された原稿中のあきらかな誤り（誤字・誤変換）やレイアウト、フォントの訂正を編集作業の一環として実施しました。