

## 高性能リチウムイオン電池用 Mn 置換 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 正極材料の Fe の局所構造解明

### Study of Fe Local Structure for Li(MnFe)PO<sub>4</sub> doped with Mn for Lithium-ion Battery

神谷 昌岳<sup>a</sup>, 近藤 充記<sup>a</sup>, 比氣 朋典<sup>a</sup>, 佐藤 充孝<sup>b</sup>, 東郷 政一<sup>c</sup>, 中平 敦<sup>c</sup>  
Masataka Kamitani<sup>a</sup>, Mitsunori Kondo<sup>a</sup>, Tomonori Hiki<sup>a</sup>, Mitsutaka Sato<sup>b</sup>, Seiichi Togo<sup>c</sup>, Atsushi Nakahira<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(株)マキノ, <sup>b</sup>東北大学金属材料研究所附属施設関西センター, <sup>c</sup>大阪府立大学大学院工学研究科  
<sup>a</sup>Makino Co. Ltd., <sup>b</sup>Kansai-Center IMR, Tohoku University, <sup>c</sup>Osaka Prefecture University

希少金属を用いない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高性能リチウムイオン電池正極材料の開発を求めて、ソフトケミカルな手法に合成した置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 正極材料の Fe の局所構造解明を XAFS 等により行った。

キーワード： XAFS、リチウム電池、正極材料、オリビン

#### 背景と研究目的：

現在、リチウムイオン電池の正極活材料の開発研究が世界各国で精力的に進められている。中でも、LiFePO<sub>4</sub> は、現在、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][2]。しかしながら、LiFePO<sub>4</sub> の理論容量は通常用いられている LiCoO<sub>2</sub> の場合と比較するとエネルギー密度等が低いためその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、環境低負荷なソフトケミカルプロセスにて[3]、正極材料の合成を試みた。特に、リチウムイオン電池の正極活材料として、リン酸鉄リチウム LiFePO<sub>4</sub> の Fe サイトを一部 Mn で置換した Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 正極材料 (Mn<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub> : x = 0.001~0.8) をソフトケミカルな水熱プロセスにて合成する研究開発を進め、さらに応用に向けてハイブリッドナノカーボンコート Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料を新規な水熱プロセスにて合成した。以前の 2012A 期のテーマ(リチウムイオン電池用 Mn 置換 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 正極材料の Mn の局所構造解明:2012A1190)にて、置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の Mn の局所構造を明らかにすることで、リチウムイオン電池の正極活材料開発に重要な知見を得た。

今回の実験では、優れた特性を持つ置換型の微細な Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 正極材料を開発し、課題申請者が開発した本高性能材料を用いた電池の特性と安定性に極めて重要な知見となる Fe の局所構造を解明することを主たる目的とした。

#### 実験：

MnSO<sub>4</sub> および FeSO<sub>4</sub> を出発原料とし 120~150°C、24 時間保持にてソフトケミカルな水熱法にて Mn (25、50、75%) で置換した置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料を合成した。ソフトケミカルな水熱プロセスにて合成される対象置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 試料は、粉末状の試料が得られた。得られた Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料において、通常の X 線回折評価を行い、オリビン型の構造であることを確認し(図 1)、格子定数の測定から Mn が置換したオリビン型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料であった。

X 線吸収微細構造の測定実験では、得られた Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 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型試料を作製した。XAFS 測定は、SPring-8 の BL14B2 にて透過法にて、Si(111)の結晶面を使って行った。SPring-8 の BL14B2 にて測定する元素は Fe(K 殻吸収端：7.11KeV)である。

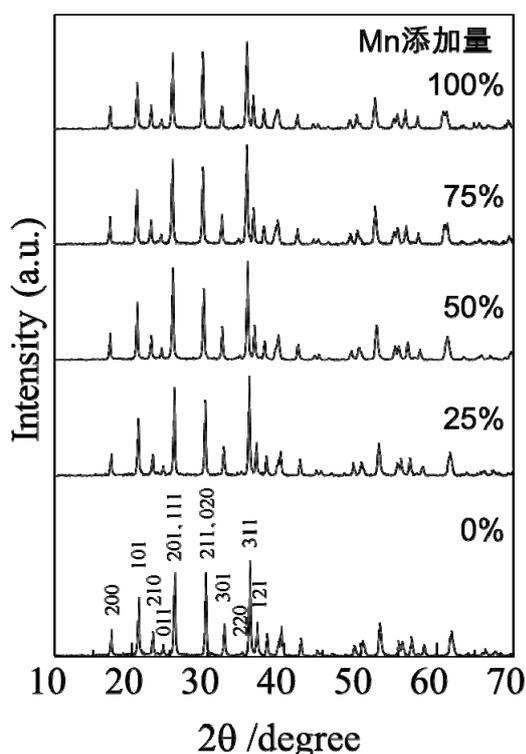


図 1. 置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の XRD

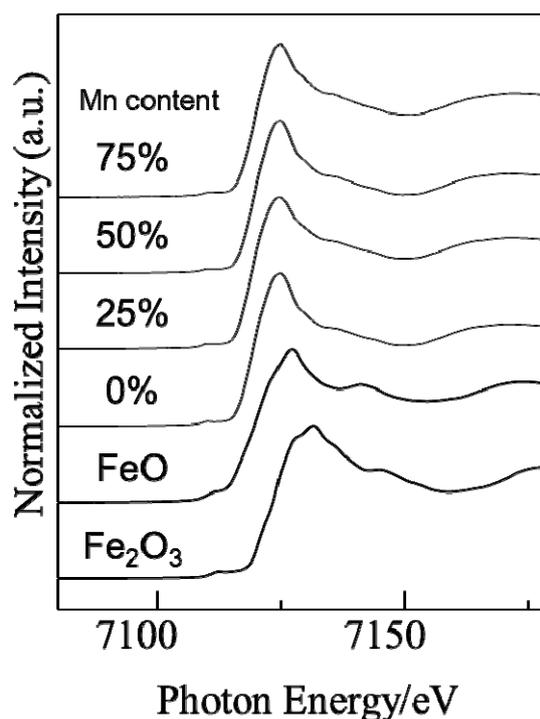


図 2. 置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の Fe-XANES スペクトル

#### 結果および考察：

置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の XANES 測定結果を図 2 に示す。図 2 に示すようにソフトケミカルな手法にて Mn で置換した置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の良好な Fe K-XANES スペクトルを得た。さらにレファレンス材料の FeO および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Fe K-XANES スペクトルも測定した。これら種々の置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の結果とレファレンス材料の結果を比較したところ、Mn で置換した置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料の Fe-K 殻 XANES スペクトルは FeO の Fe-K 殻 XANES スペクトルと類似であった。これら Fe-K 殻 XANES の結果から、ソフトケミカルな手法にて合成した Mn で置換した置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料のオリビン構造の Fe は Fe<sup>2+</sup> であることが明らかとなった。しかも、課題申請者がソフトケミカルな手法にて合成した置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料においては、置換する Mn 添加量 (25、50、75%) に依らず概ねオリビン構造を保持し、その Fe は Fe<sup>2+</sup> であることが Fe-XANES スペクトルの測定から明らかとなった。

当初予定のハイブリッドナノカーボンコート品、充放電後の試料は、試料の調整が不十分であり、良好な測定データが得られなかった。

#### 今後の課題：

以上のように置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> 材料に対して本実験で得られた成果は高性能置換型 Li(MnFe)PO<sub>4</sub> は電池関連用材料の新規用途展開にも極めて重要で且つ有効な知見となると期待できる。今後は当初予定のハイブリッドナノカーボンコート品の Fe の構造情報、さらに充放電後の試料を再度準備し、次回の申請の課題としたい。

#### 参考文献：

- [1] Atsuo Yamada, Pyrophosphate Chemistry Toward High-Voltage, High Power, and Safe Rechargeable Batteries, 表面科学, 34, 296-302(2013).
- [2] 片山 恵一: 新しいリチウムイオン二次電池用正極材料 : LiFePO<sub>4</sub>, マテリアルインテグレーション 15(6), 14-19(2002).
- [3] Masahiro Yoshimura, Importance of Soft Solution Processing for Advanced Inorganic Materials, Journal of Materials Research, 13, 796-802(1998).