

## ゾル-ゲル法による $-Li_{1-x}A_{102}$ ( $x=0, 0.5$ ) の作製と リチウム充放電特性

その他（別言語等） のタイトル	Synthesis and Electrochemical Properties of $-Li_{1-x}A_{102}$ ( $x=0, 0.5$ ) Prepared by the Sol-Gel Method
著者	齋藤 淳, 鈴木 紘嗣, 佐々木 眞
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	54
ページ	37-39
発行年	2004-11
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/63">http://hdl.handle.net/10258/63</a>

## ゾル-ゲル法による $-Li_{1-x}A_{100-x}$ ( $x=0, 0.5$ ) の作製と リチウム充放電特性

その他（別言語等） のタイトル	Synthesis and Electrochemical Properties of $-Li_{1-x}A_{100-x}$ ( $x=0, 0.5$ ) Prepared by the Sol-Gel Method
著者	齋藤 淳, 鈴木 紘嗣, 佐々木 眞
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	54
ページ	37-39
発行年	2004-11
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/63">http://hdl.handle.net/10258/63</a>

# ゾル - ゲル法による $\alpha$ - $\text{Li}_{1-x}\text{AlO}_2$ ( $x=0, 0.5$ ) の 作製とリチウム充放電特性

齋藤 淳<sup>\*1</sup>, 鈴木 紘嗣<sup>\*1</sup>, 佐々木 眞<sup>\*2</sup>

## Synthesis and Electrochemical Properties of $\alpha$ - $\text{Li}_{1-x}\text{AlO}_2$ ( $x = 0, 0.5$ ) Prepared by the Sol-Gel Method

Atsushi Saito, Hiroshi Suzuki and Makoto Sasaki

(論文受理日 平成 16 年 8 月 25 日)

### Abstract

$\alpha$ - $\text{Li}_{1-x}\text{AlO}_2$  ( $x = 0, 0.5$ ) were synthesized by the sol-gel method using  $\text{LiNO}_3$  and Aluminium ethoxide. Almost single phase was obtained at 500 °C for 12 h. Its structural and electrochemical properties are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), X-ray diffraction Rietveld refinement, and charge/discharge studies. The  $\alpha$ - $\text{Li}_{0.5}\text{AlO}_2$  electrode demonstrates a high discharge capacity of 100 mAh  $\text{g}^{-1}$  between 1.0 and 5.0 V versus  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

Keywords: lithium secondary batteries, sol-gel method, XRD

## 1 緒言

近年、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラなどの携帯電子機器の発展に伴い、二次電池の需要は急速に伸びている。現在主流のリチウムイオン二次電池では新しい極材料の開発が望まれている。

$\text{LiAlO}_2$  は、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  および  $\delta$  の結晶構造が報告されている<sup>(1)~(10)</sup>。中でも  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  はリチウムイオン二次電池の代表的な正極材料である  $\text{LiCoO}_2$ <sup>(11)(12)</sup> と同様の結晶系、空間群をとる。 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  の結晶構造を Fig.1 に、結晶系、空間群、格子定数、密度を Table 1 に示す。本研

究ではゾル-ゲル法により  $\alpha$ - $\text{Li}_{1-x}\text{AlO}_2$  ( $x=0, 0.5$ ) を作製しその電極特性を測定した。

## 2 実験方法

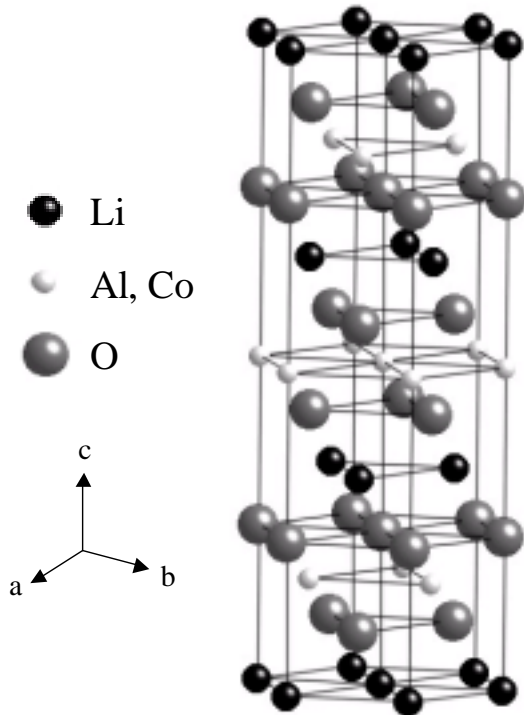
ゾル - ゲル法による  $\alpha$ - $\text{Li}_{1-x}\text{AlO}_2$  作製のフローチャートを Fig.2 に示す。切り取った Al 箔 (三津和化学、99.7%) と  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (関東化学、99.5%) を加熱攪拌 (48 h) し、アルミニウムエトキシド ( $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) を合成した。そこに  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  に溶かした  $\text{LiNO}_3$  (関東化学、鹿特級) を  $\text{Li}/\text{Al} = 0.5, 1.0$  (モル比) となるように加え、得られたゲルを 80 °C に保った乾燥機内に 7 日間静置した。得られた前駆体は有機物除去のため焼成温度 500 °C、保持時間 0 h、空气中で仮焼成した後、粉碎、CIP 成形 (49 MPa、5 分間) 後、焼成温度 500 °C、保持時間 12 h、昇温速度 250 °C  $\text{h}^{-1}$ 、空气中にて本焼成を行った。

\*1 博士前期課程材料物性工学専攻

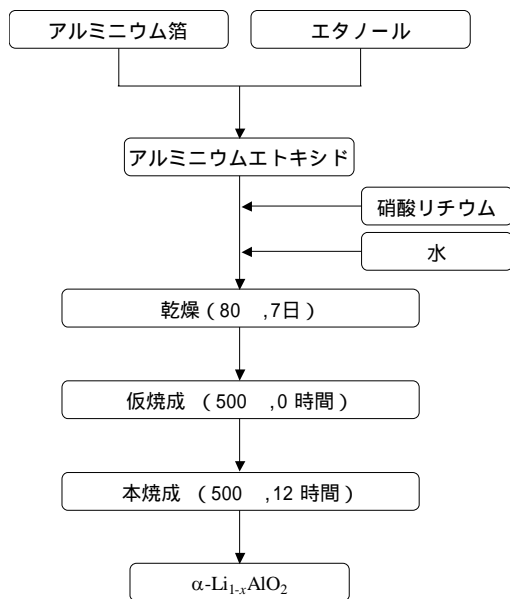
\*2 材料物性工学科

**Table 1**  
Lattice parameters of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub>.

Compounds	Crystal system	Spacegroup	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>D<sub>s</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )
- LiAlO <sub>2</sub> (14)	Rhombohedral	R $\bar{3}m$	2.7993	14.180	3.413
LiCoO <sub>2</sub> (15)	Rhombohedral	R $\bar{3}m$	2.8237	13.891	5.083



**Fig. 1** Crystal structure of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub>.



**Fig. 2** Synthetic procedure for  $\alpha$ -Li<sub>1-x</sub>AlO<sub>2</sub> powders by the sol-gel method.

得られた試料の粉末 X 線回折測定 (理学電気 RV-200) を室温で CuK $\alpha_1$ , 2 を 5 ~ 80°, スキャンスピード 4° min<sup>-1</sup>, スキャンステップ 0.04 にて行った。

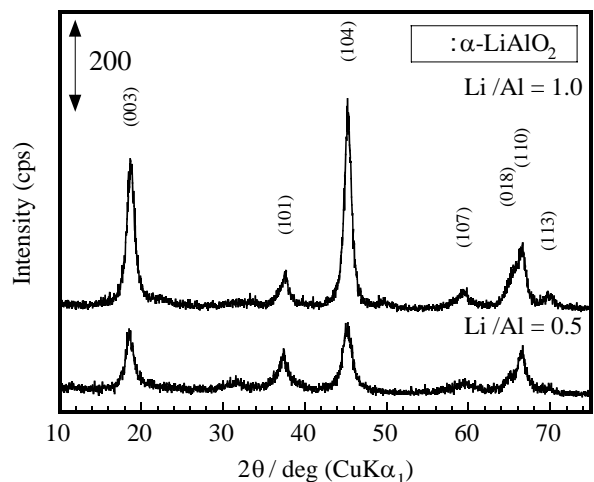
### 3 結果と考察

結果を Fig. 3 に示す。これより、どちらの試料も -LiAlO<sub>2</sub> タイプの回折ピークを確認した。不純物の回折ピークは確認できなかった。 -Li<sub>0.5</sub>AlO<sub>2</sub> の回折強度は -LiAlO<sub>2</sub> に比べ減少していた。これは、Li の減少に伴い回折強度が低下していると思われる。

得られた試料についてリートベルト解析 (RIETAN2000)<sup>(13)</sup> を行った。リートベルト解析には 2 $\theta$  を 5 ~ 140°, スキャンスピード 2.4° min<sup>-1</sup>, スキャンステップ 0.04 にて測定した X 線回折測定結果を用いた。回折プロファイル関数に Voigt 関数を用い、Al、O 原子の占有率は 1、Li の占有率を変数として解析を行った。

得られた試料はいずれも結晶系: 六方晶、空間群: R $\bar{3}m$ 、を持つ化合物であった。 -Li<sub>0.5</sub>AlO<sub>2</sub> は -LiAlO<sub>2</sub> に比べ結晶格子が主に c 軸方向に短くなっていた。これは Fig. 1 からわかる通り -LiAlO<sub>2</sub> が AlO<sub>2</sub> による八面体の層に Li 層が挟まれた層状化合物であり、各原子の層が c 軸方向に並んでいるため、層間の Li が脱離することで c 軸が短くなったと考えられる。

-Li<sub>0.5</sub>AlO<sub>2</sub> のリチウム充放電測定 (北斗電工 HJ1001SM8) を行った。測定は得られた試料であ



**Fig. 3** X-ray powder diffraction patterns of  $\alpha$ -Li<sub>0.5</sub>AlO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>.

る  $-\text{Li}_{0.5}\text{AlO}_2$ 、導電材としてアセチレンブラック (AB)、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 85 : 10 : 5 wt% にて混練した後、120 °C で 2 h 以上減圧乾燥しステンレスメッシュに圧着したものを正極として行った。負極には金属 Li をニッケルメッシュに圧着したものを、電解液には  $1\text{ mol l}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$  EC-EMC (体積比 1 : 1) を用いた。セルの作製は 25 °C、乾燥した窒素雰囲気グローブボックス中にて行った。また、電流密度を  $0.2\text{ mA cm}^{-2}$ 、カットオフ電位を 1.0 ~ 5.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  とした。

$-\text{Li}_{0.5}\text{AlO}_2$  の 1 ~ 3 サイクル目の充放電曲線を Fig. 4 に示す。これより 1.0 V までに最大約  $100\text{ mAh g}^{-1}$  の放電を確認した。また、放電を繰り返すたびに容量が増加した。これは測定に用いた試料が Li 欠損試料であるため放電時に Li の挿入可能なサイトが通常よりも多く存在することが原因の一つと考えられる。

#### 4 結言

ゾル-ゲル法により  $-\text{Li}_{0.5}\text{AlO}_2$ 、 $-\text{LiAlO}_2$  を作製した。これらの試料は空間群  $R\bar{3}m$  を持つ層状の化合物であった。作製した  $-\text{Li}_{0.5}\text{AlO}_2$  において最大約  $100\text{ mAh g}^{-1}$  の放電を確認した。今後、 $-\text{Li}_{1-x}\text{AlO}_2$  ( $x=0 \sim 1$ ) においてさらなる研究が必要である。

#### 文献

- (1) M. Marezio and J. P. Remika, High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$ , *J. chem. Phys.*, 44 (1966) 3143-3144.
- (2) J. Evans, J. T. Gauntlett and W. Levason, Synthesis of High-Surface-Area  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$ , *Inorg. chem.*, 27 (1988) 4523-4524.
- (3) A. K. Fischer, Atmospheric Pressure Synthesis for  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$ , *Inorg. chem.*, 16 [4] (1977) 974.
- (4) S. W. Kwon and S. B. Park, Effect of Precursors on the Morphology of Lithium Aluminate Prepared by Hydrothermal Treatment, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 1973-1978.
- (5) M. Marezio, The Crystal Structure and Anomalous Dispersion of  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ , *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 396-400.
- (6) X. Li, T. Kobayashi, F. Zhang, K. Kimoto and T. Sekine, A New High-Pressure Phase of  $\text{LiAlO}_2$ , *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1939-1943.

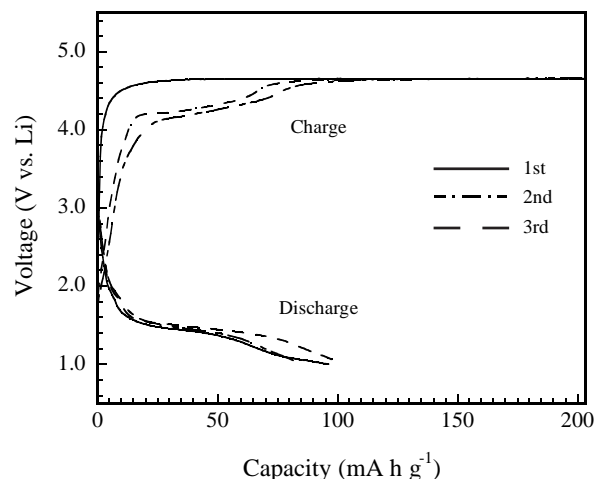


Fig. 4 Charge/discharge curves at the first three cycles for the  $\text{Li}/\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{AlO}_2$  cell cycled in EC:EMC (1:1)/1M  $\text{LiClO}_4$  at a current density of  $0.2\text{ mA cm}^{-2}$  between 1.0 and 5.0 V.

- (7) C. H. Chang and J.L. Margrave, High-Pressure-High-Temperature Syntheses. . Direct Syntheses of New High-Pressure Forms of  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{LiGaO}_2$  and Polymorphism in  $\text{LiMO}_2$  Compounds ( $M = \text{B, Al, Ga}$ ), *J. Am. chem. Soc.*, 44 (1968) 2020-2022.
- (8) D.A. Finn, The Effects of Different Environments on the Thermal Stability of Powder Samples of  $\text{LiAlO}_2$ , *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 236-238.
- (9) S. Hirano, T. Hayashi and T. Kageyama, Synthesis of  $\text{LiAlO}_2$  Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [3] (1987) 171-174.
- (10) H. J. Byker, I. Eliezer, N. Eliezer and R. A. Howald, Calculation of a Phase Diagram for the  $\text{LiO}_{0.5}\text{-AlO}_{1.5}$  System, *J. Phys. Chem.*, 83 [18] (1979) 2349-2355.
- (11) Z. S. Peng, C. R. Wan and C. Y. Jiang, Synthesis by Sol-Gel Process and Characterization of  $\text{LiCoO}_2$  Cathode Materials, *J. Power Sources.*, 72 (1998) 215-220.
- (12) M. Broussely, P. Biensan and B. Simon, Lithium Insertion Into Host Materials: the Key to Success for Li Ion Batteries, *Electrochem. Acta.*, 45 3 (1999) 3-22.
- (13) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 198 (2000) 321-324.
- (14) JCPDS Card File, 44-224.
- (15) JCPDS Card File, 44-145.