室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

ゾル-ゲル法によるα-Li1-XA102(x=0,0.5)の作製とリチウム充放電特性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): lithium, secondary batteries, sol-gel method, XRD 作成者: 齋藤, 淳, 鈴木, 紘嗣, 佐々木, 眞 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/63

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

ゾル-ゲル法によるα-Li1-XA102(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 α-Li1-XA102(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	http://hdl.handle.net/10258/63

室工大紀要第54号（2004）37～39

ゾル-ゲル法によるα-$Li_{1-x}AlO_2$(x=0,0.5)の作製とリチウム充放電特性

齋藤　淳[*1]，鈴木　紘嗣[*1]，佐々木　眞[*2]

Synthesis and Electrochemical Properties of α-$Li_{1-x}AlO_2$ (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

α-$Li_{1-x}AlO_2$ (x = 0, 0.5) were synthesized by the sol-gel method using $LiNO_3$ and Aluminium ethoxide. Almost single phase was obtained at 500℃ 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 α-$Li_{0.5}AlO_2$ electrode demonstrates a high discharge capacity of 100 mAh g^{-1} between 1.0 and 5.0 V versus Li/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。

$LiAlO_2$はα、β、γおよびδの結晶構造が報告されている(1)～(10)。中でもα-$LiAlO_2$はリチウムイオン二次電池の代表的な正極材料である$LiCoO_2$(11)(12)と同様の結晶系、空間群をとる。$LiCoO_2$、α-$LiAlO_2$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α-$Li_{1-x}AlO_2$(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α-$Li_{1-x}AlO_2$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C_2H_5OH（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($Al(OC_2H_5)_3$)を合成した。そこにC_2H_5OHに溶かした$LiNO_3$（関東化学、鹿特級）をLi/Al= 0.5,1.0(モル比)となるように加え、得られたゲルを80℃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℃、保持時間0 h、空気中で仮焼成した後、粉砕、CIP成形（49 MPa、5分間）後、焼成温度500℃、保持時間12 h、昇温速度250℃ h^{-1}、空気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 α-$LiAlO_2$ and $LiCoO_2$.

Compounds	Crystal system	Spacegroup	*a* (Å)	*c* (Å)	D_x(g cm^{-3})
α - $LiAlO_2$ (14)	Rhombohedral	R$\bar{3}$m	2.7993	14.180	3.413
$LiCoO_2$ (15)	Rhombohedral	R$\bar{3}$m	2.8237	13.891	5.083

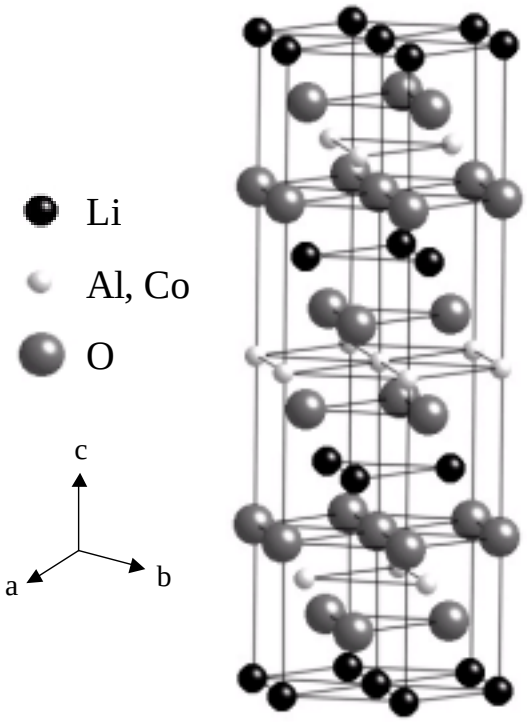

Fig. 1　Crystal structure of α-$LiAlO_2$ and $LiCoO_2$.

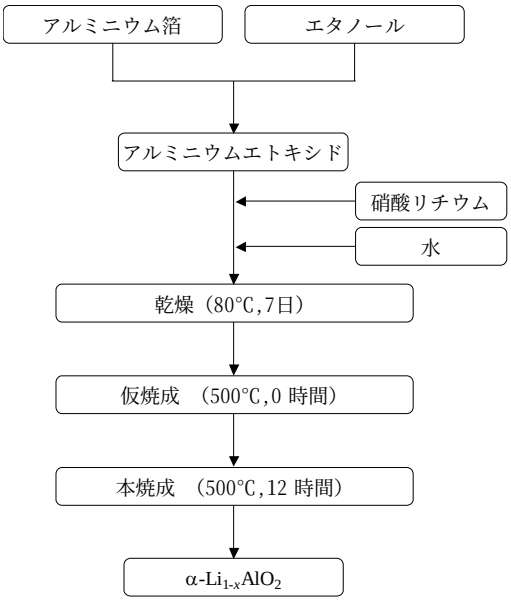

Fig. 2　Synthetic procedure for α-$Li_{1-x}AlO_2$ powders by the sol-gel method.

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CuKα$_1$、2θを5～80°、スキャンスピード4°min^{-1}、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α-$LiAlO_2$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。α-$Li_{0.5}AlO_2$の回折強度はα-$LiAlO_2$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）[13] を行った。リートベルト解析には2θを5～140°、スキャンスピード2.4°min^{-1}、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。α-$Li_{0.5}AlO_2$はα-$LiAlO_2$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α-$LiAlO_2$がAlO_2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。

α-$Li_{0.5}AlO_2$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

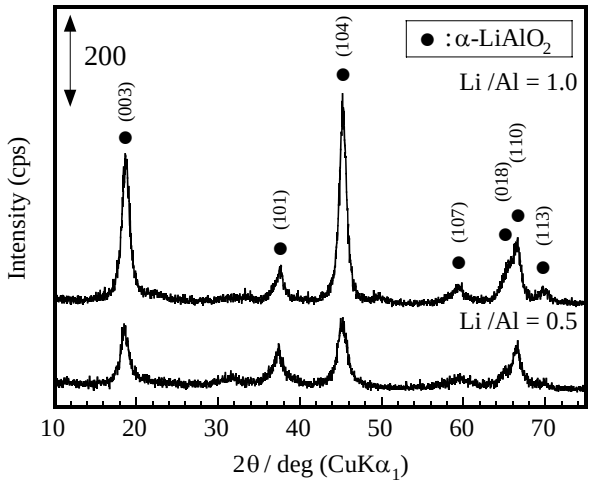

Fig. 3　X-ray powder diffraction patterns of α-$Li_{0.5}AlO_2$ and α-$LiAlO_2$.

るα -$Li_{0.5}AlO_2$、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℃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用い、電解液には1mol l^{-1} $LiClO_4$ EC-EMC（体積比1：1）を用いた。セルの作製は25℃、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 mA cm^{-2}、カットオフ電位を1.0～5.0 V vs.Li/Li^+とした。

α -$Li_{0.5}AlO_2$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 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。

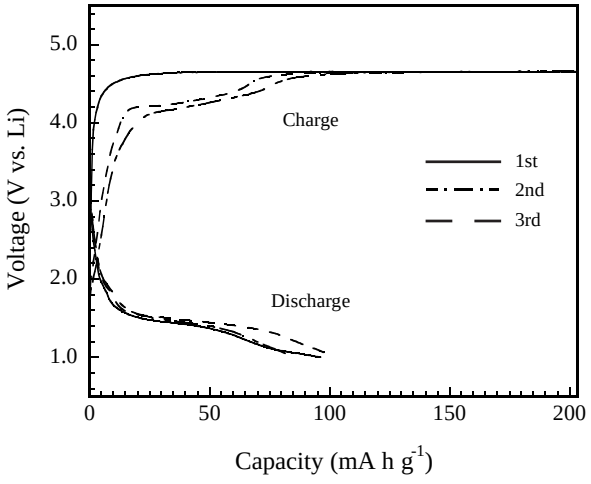

Fig. 4 Charge/discharge curves at the first three cycles for the Li/α-$Li_{0.5}AlO_2$ cell cycled in EC:EMC (1:1)/1M $LiClO_4$ at a current density of 0.2 mA cm^{-2} between 1.0 and 5.0 V.

4　結言

ゾル - ゲル法によりα -$Li_{0.5}AlO_2$、α -$LiAlO_2$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α -$Li_{0.5}AlO_2$において最大約100mAh g^{-1}の放電を確認した。今後、α -$Li_{1-x}AlO_2$(x=0～1)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 α-$LiAlO_2$, *J. chem. Phys.*, 44 (1966) 3143-3144.

(2) J. Evans, J. T. Gauntlett and W. Levason, Synthesis of High-Surface-Area α-$LiAlO_2$, *Inorg. chem.*, 27 (1988) 4523-4524.

(3) A. K. Fischer, Atmospheric Pressure Synthesis for β-$LiAlO_2$, *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 γ-$LiAlO_2$, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 396-400.

(6) X. Li, T. Kobayashi, F. Zhang, K. Kimoto and T. Sekine, A New High-Pressure Phase of $LiAlO_2$, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1939-1943.

(7) C. H. Chang and J.L. Margrave, High-Pressure-High-Temperature Syntheses. Ⅲ. Direct Syntheses of New High-Pressure Forms of $LiAlO_2$ and $LiGaO_2$ and Polymorphism in $LiMO_2$ Compounds (M = 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 $LiAlO_2$, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 236-238.

(9) S. Hirano, T. Hayashi and T. Kageyama, Synthesis of $LiAlO_2$ 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 $LiO_{0.5}$-$AlO_{1.5}$ 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 $LiCoO_2$ 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.