研 究

リチウムスピネル $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x=0.0\sim1.0$) のイオン分布荒地 良典^{☆1}, 浅井 彪^{☆1}, 永井 道昇^{☆1}, 加藤 裕一^{☆1}, 田渕 光春^{☆2}^{☆1} 関西大学工学部, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35.^{☆2} 大阪工業技術研究所, 〒563-8577 池田市緑ヶ丘 1-8-31.Ion Distribution of Spinel Type $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ Yoshinori Arachi^{☆1}, Takeshi Asai^{☆1}, Michinori Nagai^{☆1}, Yuichi Katoh^{☆1} and Mitsuharu Tabuchi^{☆2}^{☆1} Chemical Branch, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680.^{☆2} Osaka National Research Institute, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 563-8577.

Received December 4, 2000

SYNOPSIS

The substitution of Li^+ for Zn^{2+} and Ti^{4+} for Fe^{3+} in ZnFe_2O_4 with the spinel type structure was adopted to obtain the fundamental understanding of the Li ion conduction in solids. The cation distribution of the compound was investigated at the starting research. The XRD patterns indicated the formation of the solid solution, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and the lattice parameter decreased linearly with the increase of x in accordance with the ionic radius for each cation. Above $x=0.6$ a slight curvature appeared in the composition dependence of the lattice parameter. The Rietveld analysis determined the cation distribution for the present system. It can be written as $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x^{[8a]}[\text{Li}_{x/2}\text{Fe}_{1-x/2}\text{Ti}_{x/2}]^{[16d]}\text{O}_4$ (for $x<0.5$). It showed that Li^+ occupies the octahedral (16d) site, whereas Fe^{3+} occurs on the tetrahedral (8a) site. Li^+ had a preference for 16d sites up to $x=0.5$. On the other hand, Li^+ starts out going to the tetrahedral site above a concentration of 0.5. The cation distribution can be written as $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Li}_{x-0.5}^{[8a]}[\text{Li}_{0.25}\text{Fe}_{(1.5-x)/2}\text{Ti}_{x/2}]^{[16d]}\text{O}_4$ (for $x>0.5$). The observed change in the composition dependence of the lattice parameter is caused by the change of the cation distribution in the spinel structure. In addition, the iron distribution for the present system was confirmed by the Mössbauer spectroscopy. The electrochemical lithium insertion was also discussed.

KEY WORDS

Spinel type structure, Cation distribution, Rietveld analysis, Lithium secondary battery

1 緒 言

リチウム含有スピネル型化合物は骨格構造を有し, Li イオンがその構造中を容易に拡散することから, リチウム二次電池用電極材料として広く研究されている¹⁾. 四面体位置にある Li (8a) は, 空のサイトである八面体位置 (16c) を介して拡散し, 従って, この構造中には Li の拡散経路が三次元的に存在する²⁾. 例えば, 同様の構造を示す $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は理想的なインサージョン電極材料として知られている. リチウムはスピネル構造中に挿入され, $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Ti}_{1.67}\text{Li}_{0.33}]_{16d}\text{O}_4$ が生成すると報告されている^{1,3,4)}. 8a サイトの Li が隣りの 16c サイトへ協同的置換反応が起ると説明されている. 我々はこのスピネル型構造に注目し, 構造とリチウムイオンの拡散との関係を基礎的な観点から明らかにすることを目的としている. 本研究では, その出発段階として, 同様の構造を示す ZnFe_2O_4 を取り上げ, Zn を Li, 電荷補償のために Fe を Ti で置換させた系 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$

($x=0.0\sim1.0$)) について合成を試み, リートベルト解析, およびメスバウアー分光法によりイオン分布を中心に検討した. また, 電気化学的な手法により Li の挿入・脱離について検討を行った.

2 実 験

試料の調製は通常の固相法より行った. 出発物質 ZnO , Li_2CO_3 , TiO_2 (anatase), Fe_2O_3 の所定量を秤量後, ボールミルにてエタノール溶媒中湿式混合した. 乾燥後, ペレット状に加圧成型し, 焼成した. 焼成条件は仮焼 873 K 6 時間, 本焼 1323 K 6 時間である. 得られた試料は粉末 X 線回折測定によって結晶相の同定, およびプログラム Rietan97 β を用いたリートベルト解析より結晶構造の精密化を行った⁵⁾. また, ^{57}Fe メスバウアー測定により Fe のイオン分布の検討を行った. さらに, ピーカー型三極式セル (参照極, 対極: Li, 作用極: 試料 75 mg, アセチレン

ブラック 20mg, テフロン 5mg, 電解液 1M $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DME}=1:1$ (体積比) を用いサイクリックボルタモメトリー, および定電流充放電試験 (二極式セル, cut off 電位: 1.0–3.5 V, 電流密度: 0.17 mA/cm^2) により室温にて Li の挿入・脱離反応を検討した。

3 結果と考察

3.1 結晶構造

得られた試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。全てのピークをスピネル型立方晶として指数付けすることができ、単一相形成を確認した。すべてのピークが高角度側にシフトしていることから格子定数の減少が予想される。また、ピーク強度が相対的に変化していることから構造因子の変化が起こっている可能性がある。Fig.2 に立方晶の格子定数, a 軸の組成依存性を示す。格子定数は x の増加に伴い、ほぼ直線的に減少したことから Zn や Fe より小さいイオン半径をもつ Li と Ti が置換し、固溶体が形成したと考えられる。しかし, $x=0.6$ 付近で直線は屈曲し減少率が変化したことから、何らかの分布の変化が予想される。リートベルト解析には通常のスピネル型構造に用いられる空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Zn は 8a, Fe は 16d, O は

Fig.1 XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

Fig.2 Composition dependence of the cubic lattice parameter for $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

32e サイトに存在するという構造モデルを用い, $x=0.0$ について良好な解析結果が得られた。一方, Li, Ti 含有系については, Zn は 8a, Ti は 16d のみに存在すると仮定し, それらの占有率は固定し他のカチオンについて占有率をパラメーターとして解析を進めた。 $x=0.0$ については $R_E=11.53$ に対し $R_{wp}=17.23$, $R_p=11.90$, $R_i=2.26$ であり, また $x=0.5$ については $R_E=10.95$ に対し, $R_{wp}=15.84$, $R_p=11.27$, $R_i=2.52$ を示し, 他の組成についてもほぼ同様の結果であった。これらの解析結果を検証するために, 各々のサイト中のカチオンと酸素の平均結合距離を求めた (Fig.3)。計算値とリートベルト解析より得られた値が, 全組成範囲に渡ってわずかの誤差にとどまり, よく似た変化を示した。従って, この解析結果は良好に進んだと考えられる。 $x=1.0$ については, S. Schamer et. al による報告と一致した⁶⁷⁾。また, 8a サイト中のカチオンと酸素との結合距離の減少が顕著なことから, 格子定数の減少は四面体の変化によることが分かる。次に, 解析結果から得られた 8a, 16d 両サイトにおける各々のカチオン占有率の組成依存性を Fig.4 に示す。すべての組成について Zn は 8a, Ti は 16d サイトに存在すると仮定し解析を進めた。Li のドーピングに伴い, Li は 16d サイトを, Fe の一部は 8a サイトを占有する逆スピネル型構造を示した。この組成領域では, Li は八面体指向性が強いことが分かる。しかし, さらに Li をドーピングすると, 16d サイトの占有率はほぼ 0.25 で飽和し, 四面体位置を占有するように変化した。以上のことから,

Fig.3 Composition dependence of the distance between cation and oxygen at (a) 8a and (b) 16d site for $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

Fig.4 Composition dependence of the occupation factor g in (a) the 8a site and (b) the 16d site for spinel structure, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

$x < 0.5$ では $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x^{[8a]}[\text{Li}_{x/2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}]^{[16d]}\text{O}_4$,

$x > 0.5$ では $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Li}_{x-0.5}^{[8a]}[\text{Li}_{0.25}\text{Fe}_{(1.5-x)/2}\text{Ti}_{x/2}]^{[16d]}\text{O}_4$

のように分布することが明らかになった。従って、 $x=0.6$ を境に見られた格子定数の不連続な変化は、このようなイオンの配列変化と対応していると考えられる。次に、室温におけるメスbauer分光測定結果をFig.5に示す。 $x=0.0$ について、スペクトルはdoublet1成分でフィットでき、構造中のFeのサイトは1つと考えられる。得られた同位体シフト値は $+0.35\text{mm/s}$ でほぼ酸素6配位の高スピン Fe^{3+} のみと考えられる。またdoubletのみであることから室温で常磁性体であることが分かる。 $x=0.5$ については、Feが部分的に8aサイトを占有しているため磁気転移が起こり始めている。同位体シフト値が $+0.36\text{mm/s}$ のdoubletと同位体シフト値が $+0.3-0.4\text{mm/s}$ で内部磁場が $20-36\text{T}$ の4本のsextetの重ね合わせで解析を行った。いずれもFeは高スピン3価の状態が存在している。通常、高スピン Fe^{3+} のsextetは内部磁場が $45-50\text{T}$ であるが、転移温度に近いからこのような低い値になっていると考えられる。一方、 $x=1.0$ (LiFeTiO_4)についても、 $x=0.5$ とほぼ同様に解析でき、同位体シフト値が $+0.28\text{mm/s}$ のdoubletと同位体シフト値が $+0.3-0.4\text{mm/s}$ で内部磁場が $14-28\text{T}$ の4本のsextetの重ね合わせで解析した。これより、Feは高スピン3価の状態が存在していることが分かった。

Fig.5 Mössbauer spectroscopy of $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ at R.T.: (a) $x=0.0$, (b) $x=0.5$ and (c) $x=1.0$.

Fig.6 Cyclic voltammograms of LiFeTiO_4 (for $x=1.0$ in $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) at 1.0mV/sec taken in $1\text{M LiClO}_4/\text{EC}$ (Ethylene Carbonate): DME (1,2-dimethoxyethane) = 1:1 by volume. Electrode consists of 85mg LiFeTiO_4 , $10\text{mg acetylen black}$ and 5mg teflon binder .

3.2 電気化学的リチウム挿入・脱離

$x=1.0$ について電気化学的なLiの挿入・脱離をサイクリッ

Fig.7 Charge/discharge curves for Li/LiFeTiO₄ cell through 10 cycles with cut-off voltage of 1.0–3.5 V and at a current density of 0.17 mA/cm².

クボルタモメトリーにより試みた (Fig.6). 初期電位 3.1 V から 3.5 V まで酸化方向へ掃引後, 1.0 V まで還元させるサイクルを重ねた. 1 サイクル目において 2.1 と 1.0 V 付近に還元電流, また 2.7 V で酸化電流ピークが観察されたことから, 構造中の Li の脱離反応はなく, 外部から取り込まれた Li が可逆的に出入りしていると考えられる. 定電流充放電試験の結果を Fig.7 に示す. 一回目の放電曲線に 2.1 V 付近に平坦部が現れ, 1.3 V 付近では不可逆な反応が観測され約 170 mAhg⁻¹ の容量を示し, Li が挿入された. 理論容量 (153 mAhg⁻¹) と比較して, 電解液の分解も含まれている可能性がある. 一方, 充電曲線では 2.3 V 付近に平坦部が現れ 90 mAhg⁻¹ の容量を示し, Li が脱離されたが, 大きな不可逆容量を示した. この物質では初期サイクルにて二段階で Li を取り込み, 一段階で Li を放出する反応を示唆し, サイクリックボルタモメトリーの結果と符合した. Li は空の八面体位置である 16c サイトに取り込まれたと考えられる. また, 電流値はわずかに減少するがサイクルを重ねてもピークは観察されたことから, Li イオンの可逆的な挿入・脱離反応が可能であることが分かる. 一方, 他の組成については x の減少, つまり Zn, Fe の含有量が増加するに従い, 両電流ピークは小さくなり電気化学的に不活性な性質を示した. しかし, 先に述べたイオン分布を踏まえると, Fe³⁺ が

四面体位置に存在するにも関わらず Li の挿入が可能であった $x=1.0$ に対して, Zn が四面体位置に存在する他の組成で Li 挿入が不可能であった原因については明らかになっていない. Li の拡散と構造との関係を明らかにするためにも Li イオン輸率測定を現在進めている.

4 結 論

スピネル型構造を示す $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$) を合成し, X 線回折測定によるリートベルト解析, およびメスバウアー分光法により次のようなイオン分布を示すことが明らかになった.

また, $x=1.0$ (LiFeTiO₄) の室温にて電気化学的 Li 挿入・脱離が可能であり, Fe^{2+/3+} の酸化還元を伴った反応と考えられる.

文 献

- 1) M.M.Thackeray: "Spinel Electrodes for Lithium Batteries", J. Am. Ceram. Soc., **82**(1999)3347-3354.
- 2) 菅野了次: "リチウム二次電池材料の結晶構造と材料特性", 日本結晶学会誌, **40**(1998)262-271.
- 3) E.Ferg, R.J.Gummow, A.de Koch and M.M.Thackeray: "Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries", J. Electrochem. Soc., **141**(1994)L147-L150, S.Scharner, W.Weppner and P.Scmid-Beurmann, J. Solid State Chem., **134**(1997)170-181.
- 4) T.Ohzuku, A.Ueda and N.Yamamoto: "Zero-Strain Material of Li[Li_{1/2}Ti_{5/3}]O₄ for Rechargeable Lithium Cells", J. Electrochem. Soc., **142**(1995)1431-1435.
- 5) F.Izumi: The Rietveld Method (R.A.Young Ed.), Chapter 13, Oxford University Press, Oxford, (1993)236-253.
- 6) S.Scharner, W.Weppner and P.Scmid-Beurmann: "Cation Distribution in Ordered Spinel of Li₂O-TiO₂-Fe₂O₃ System", J. Solid State Chem., **134**(1997)170-181.
- 7) S.Scharner, W.Weppner and P.Scmid-Beurmann: "Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ Spinel", J. Electrochem. Soc., **146**(1999)857-861.