

# はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。  
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室  
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

## 【執筆者一覧】

### ・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

### ・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

### ・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

### ・ D3

李 蒼昊

## 【電気化学】

スピネル系、オリビン系正極材料の特徴を教えてください。

作成日： 2018 年 11 月 26 日

担当者： 堀之内 理紗

スピネル正極材料には、4 V 級の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  や 5 V 級の  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  などがある。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のスピネル構造を Fig.1 に示す。このスピネル構造は空間群  $\text{Fd}3\text{m}$  に属し、Li は最近接の酸素原子 4 個に囲まれ孤立した四面体を形成しており、Mn は最近接の酸素原子 8 個に囲まれ、稜を共有した八面体を形成している。しかし、不規則配列や酸素欠損が存在するため構造は極めて複雑である。通常の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  系正極材料では、充放電のサイクル経過により結晶が収縮・膨張を繰り返して構造が不安定になると、放電容量の劣化が発生すると言われている。しかし Mn 位置の一部分を Li や他の安定元素で置換すると、充放電容量は低下するが安定な充放電挙動が得られるため、リチウム過剰スピネルが通常は用いられる。また、中性子散乱では Li と Mn の散乱能の差が小さいため、X 線を併用して構造を決定する必要がある。

オリビン系正極材料には、 $\text{LiFePO}_4$  などがある。 $\text{LiFePO}_4$  のオリビン構造を Fig.2 に示す。Li と Fe は 6 配位八面体を形成し、P が 4 配位四面体を形成している。 $\text{LiFePO}_4$  は共有結合性のリン酸骨格を持つことから、高温になっても酸素を放出しにくくなり熱暴走が起きにくいため、安全性が高い。しかし、安全性に寄与している共有結合性のリン酸骨格が逆に Fe 原子間の電子移動を妨げているため、電子伝導性が低い。この問題の解決策として、粒子表面をカーボンで被覆したり、異種金属をドーピングする改良がなされている。欠点としては、その他のリチウムイオン電池の定格電圧が 3.7V 程度であるのに対し、 $\text{LiFePO}_4$  は 3.4V 程度しかなく、体積エネルギー密度が低い事があげられる。安全性、資源量、環境負荷、コストの面を見ると、鉄系の材料である  $\text{LiFePO}_4$  は、大型電池としての正極に適していると考えられる。

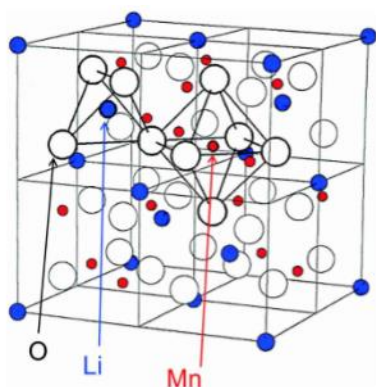


Fig.1  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の結晶構造

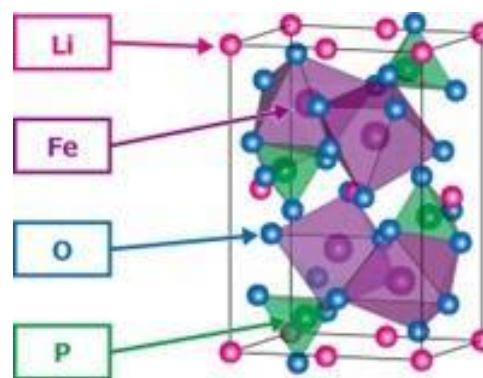


Fig.2  $\text{LiFePO}_4$  の結晶構造

## 参考文献

- ・ リチウムイオン電池技術-材料・製造技術と安全性評価, 福嶋邦彦, サイエンス&テクノロジー株式会社
- ・ [http://www.sharp.co.jp/corporate/rd/37/pdf/102\\_03.pdf](http://www.sharp.co.jp/corporate/rd/37/pdf/102_03.pdf)
- ・ <https://www.murata.com/ja-jp/group/tohokumurata/quality/quality02>