

## 原著論文

# Co-Al 系層状複水酸化物を利用したアルミニウム基板上への LiCoO<sub>2</sub> 結晶の形成

石崎貴裕\*, 松本拓人

芝浦工業大学工学部材料工学科, 135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

## Formation of LiCoO<sub>2</sub> Crystals on Al Substrate Utilizing Co-Al Layered Double Hydroxide

Takahiro ISHIZAKI\*, Takuto MATSUMOTO

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology  
3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548

Received April 18, 2013; E-mail: ishizaki@shibaura-it.ac.jp

Crystalline LiCoO<sub>2</sub> (LCO) crystals were successfully formed on the directly grown Co-Al layered double hydroxide (LDH) on Al substrate by flux-coating method. The LCO crystals were formed on the entire substrate coated with Co-Al LDH treated hydrothermally using nitrate aqueous solution at pH = 7.58 and 9.73. The film characterizations of the LCO crystals were performed using XRD, EDX, SEM, and XPS. Direct growth method of the Co-Al LDH on Al substrate by hydrothermal treatment using nitrate aqueous solution was developed for the first time. In this study, the Al substrate was used as a source to grow directly the Co-Al LDH crystal. Under specific conditions, the Co-Al LDH was uniformly formed on Al substrate.

Key Words: LiCoO<sub>2</sub> Crystals, Layered Double Hydroxide, Aluminum, Flux

### 1. 緒言

LiCoO<sub>2</sub> (LCO) は、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型 (空間群  $R\bar{3}m$ ) と呼ばれる層状岩塩型構造であり、その結晶は菱面体晶系に属し、その格子定数は  $a = 0.282$  nm,  $c = 1.406$  nm である[1]。この構造では酸化物イオンが面心立方格子構造をとり、六方最密充填となっている。酸化物イオンは層状の (111) 面を構成し、その層間にリチウムイオンとコバルトイオンが一層おきに存在する。すなわち、CoO<sub>6</sub> 八面体からなる層間にリチウムイオンが存在する酸化物材料である[2]。LCO は、1980 年に Mizushima らにより、リチウム金属イオンに対して 4 V の電位を示し、さらにリチウムイオンの可逆的な脱離挿入が可能であることが見出された[3]。それ以降、LCO はリチウムイオン二次電池 (Lithium ion battery : LIB) の正極材料としての利用が期待され、その研究開発が現在も活発に行われている[4-9]。正極活物質に LCO を用いた LIB は、理論的には 190 Ah·kg<sup>-1</sup> のエネルギー密度、4.2 V の電圧を出力することが可能であるが、充放電に伴う相変化や集電体上での活物質の結着状態等に問題があり、そのレベルは実現されていない。また、LIB の高容量化・高エネルギー密度化の実現も重要な課題である。この課題を解決するには、電極材料として利用する結晶の高品質化や集電体上への電極材料の被覆方法の確立が必要である。高い結晶性の電極材料を作製する方法としてフラックス法が挙げられる。フラックス法により、SUS 基板上に LIB の正極材である LCO 結晶の粉末を作製できることが報告されている[10]。このように、フラックス法を用いることにより、高品質の LCO 結晶粉末を形成できる。

現在までに開発されている電極材料は、①固相法や水熱合成法等による活物質の合成、②活物質、導電助剤、結着物質を混合した材料の創製、③集電体上への固定化、という多段

階の方法で作製されている。①においては、高品質の活物質を作製するためのプロセスが確立されてきているが、②の混合状態と③の固定化状態により、性能が大きく異なるという問題が生じている。このため、優れた活物質を合成しても、その性能を最大限に引き出せていない。さらに、活物質を集電体上へ固定化する際に使用する結着物質が電池性能を低下させている。一般的に、電池材料では、その繰り返し特性も重要となるため、電極材料と集電体の密着性を高める必要がある。これらの課題を解決する手段として、集電体上へ活物質を直接形成することが重要であり、この実現により電池性能を向上させることができると考えられる。集電体上へ LCO 活物質を直接形成するためには、集電体 (SUS や Al) と LCO 結晶の界面を制御するための技術開発が必要である。界面制御技術として、集電体上に高密着性の前駆体物質を形成することが一つの手段となり得る。例えば、Al 集電体上に LCO 結晶を形成するための前駆体物質を形成させ、その前駆体物質を LCO 結晶に変化させることで、密着性を有する LCO 結晶を Al 集電体上に形成することが可能である。筆者らは、水熱処理により Mg 基板全面に Mg-Al 系層状複水酸化物 (LDH : Layered double hydroxide, 空間群  $R\bar{3}m$  : 格子定数 ;  $a = 0.307$  nm,  $c = 2.323$  nm) を直接形成することに成功しており、その密着性は極めて高いことを明らかにしている[11]。この密着性の高さは、基材の Mg を原料に用いて溶液中の Al 源と反応させて Mg-Al LDH を Mg 上に直接形成させたことが要因として挙げられる。この筆者の開発した手法を利用して Al 集電体上に LCO を形成させる場合、LCO 結晶の構成元素である Co を含み、かつ Al 基板を原料として用いることが可能な Co-Al 系の層状複水酸化物が前駆体物質の候補材料として考えられる。

本研究では、水熱処理により Al 基板上に Co-Al 系の LDH を形成し、その LDH 上にフラックスコーティング法により LCO 結晶を形成させることを目的として、水熱処理により形成した LDH およびフラックス法により形成した LCO の結晶性や組成等の評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 Al 基板の前処理

基板には Al 1050 (10 mm × 10 mm) を使用した。初めに、沸騰した純水中に Al 基板を 30 分間浸漬させることでペーメイド (AlOOH) 系の化成処理を行った[12]。

### 2.2 水熱処理による Co-Al 系 LDH の作製

30 mM の  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と 10 mM の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を混合することで 40 mL の水溶液を調合し、NaOH を用いて所定の pH に調整した。pH = 7.58, 7.98, 8.48, 8.98, 9.73 に調整した溶液と化成処理を行った Al 基板をオートクレーブに入れ、150 °C の電気炉内で 5 時間保持した。

作製した LDH を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-6010LA) で観察し、結晶に存在する元素をエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX, 日本電子, JSM-6010LA) にて分析・定量した。また、粉末 X 線回折装置 (XRD, X 線源: Cu K $\alpha$  線, リガク, RINT Ultima IV) の薄膜測定 ( $\theta = 1^\circ$ ) を用いて結晶相を同定した。

### 2.3 フラックスコーティング法による Co-Al 系 LDH/Al 集電体上への LCO 結晶の形成

LCO 結晶の形成には、融点よりも低い温度で結晶成長させることで、高品質な結晶を育成することができるフラックス法を用いた。原料には、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $\text{LiNO}_3$  を用いた。0.832 g の  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.892 g の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  および 2.276 g の  $\text{LiNO}_3$  を混ぜた粉末を、乳棒を用いて混ぜ合わせペースト状の原料を作製した。ペースト原料を、各種 pH で作製した Co-Al 系 LDH/Al 集電体上へ一定量塗布し、アルミナ板上に設置した。サンプルを設置したアルミナ板を電気炉内に設置し、大気雰囲気にて 950 °C $\cdot$ h $^{-1}$  の速度で 500 °C まで加熱し、その温度で 5 時間保持した。保持後、200 °C $\cdot$ h $^{-1}$  の速度で 100 °C まで冷却し、以降電気炉内で室温まで放冷した。その後、電気炉からサンプルを取り出した。

作製した結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-6010LA) で観察し、結晶に存在する元素をエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX, 日本電子, JSM-6010LA) にて分析・定量した。さらに、結晶の化学結合状態を X 線光電子分光法 (XPS, 島津製作所, ESCA-3400) により測定した。また、粉末 X 線回折装置 (XRD, X 線源: Cu K $\alpha$  線, リガク, RINT Ultima IV) の薄膜モード薄膜測定 ( $\theta = 1^\circ$ ) を用いて結晶相を同定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Al 基板上への Co-Al 系 LDH の形成

pH が (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98, (e) 9.73 の溶液に化成処理後の Al 基板を導入し、150 °C の電気炉内に 5 時間保持したサンプルの XRD パターンを Fig.1 に示す。全ての溶液において、 $2\theta = 10, 34, 60$  および  $61^\circ$  付近の位置に明瞭な回折線が観察され、これらは、Co-Al 系の LDH [ $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] の 003, 012, 110, 113 回折線に帰属できる[13]。pH = 7.58 の溶液で処理した場合には、Co-Al LDH の 003 のピーク位置が他のサンプルと比較して低角側に移行した。このピーク位置の低角側への移動は、格子面間隔

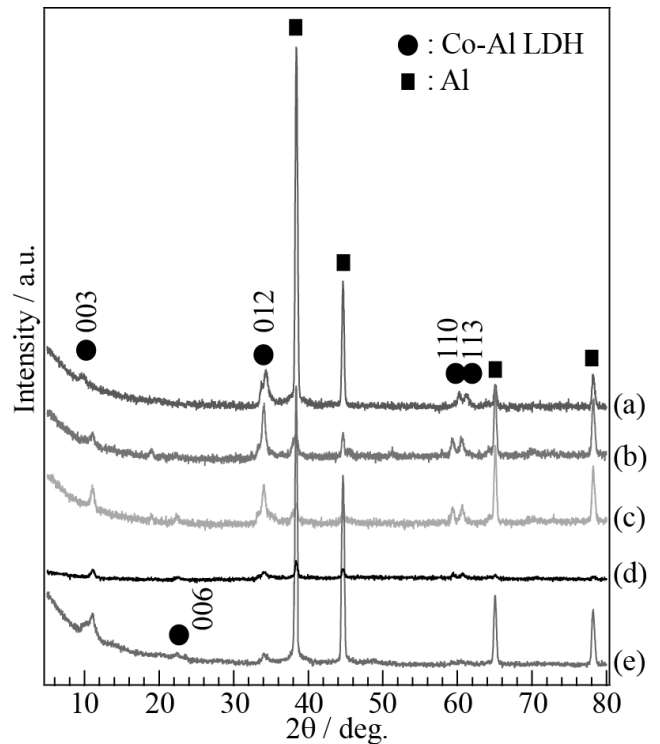


Fig.1 XRD patterns of the samples formed on Al substrate by hydrothermal synthesis from nitrate aqueous solutions with pH being (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98 and (e) 9.73.

の広がり、すなわち、LDH の層間距離が広がったことに起因する。また、pH = 8.48, 8.98, 9.73 の溶液で処理したサンプルの場合には、 $2\theta = 22^\circ$  付近に強度の弱いピークが存在し、これは Co-Al 系の LDH [ $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] の 006 回折線に帰属できる[13]。これらのピークに加えて、 $2\theta = 38, 44, 65$  および  $78^\circ$  付近に Al 基板に起因するピークも存在する。

pH が (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98, (e) 9.73 の溶液を用いて水熱処理したサンプルの SEM 像およびその外観写真を Fig.2 に示す。処理溶液の pH にかかわらず、Al 基板表面に対して垂直方向にシート状の結晶が形成されている様子が観察でき、凹凸構造の形成が確認できる。また、外観写真の結果から、pH を 7.98, 8.48, 8.98 に調整した溶液を用いた場合、皮膜が基板全体に形成した。pH = 7.58, 9.73 に調整し

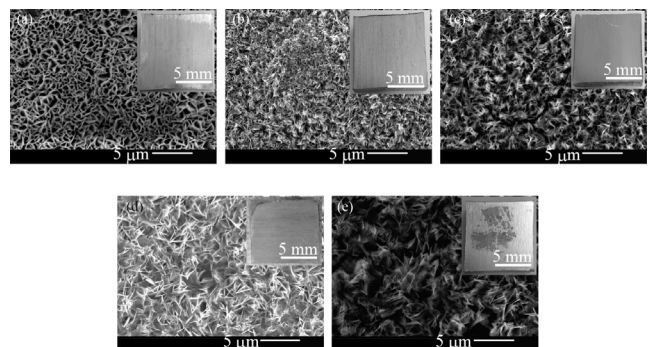


Fig.2 SEM images of the samples formed on Al substrate by hydrothermal synthesis from nitrate aqueous solutions with pH being (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98 and (e) 9.73. Insets show appearance photographs of the samples.

た溶液を用いた場合には、Fig.2(a)と(e)の外観写真からわかるように、皮膜の付着が部分的であるように見えるが、LDHが付着していないように見える部分でも、SEM観察にて微小なシート状の結晶の形成を確認した。

Fig.3に、EDXによるCo-Al LDHのCoとAlの原子比 $[Al/(Co+Al)]$ に対する処理溶液のpH依存性の関係を示す。pH = 7.98以上の溶液で処理した場合には、皮膜中のCoとAlの原子比は0.2~0.35程度であった。一般的に、 $Co_xAl_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$ の $x$ は0.20~0.33の値になることが知られており、pH = 7.98以上のpHで処理したサンプルの組成はこの値と一致する。一方、pH = 7.58の溶液で処理した場合には、皮膜中のAlの含有量は50%以上を示し、報告されている値よりも高くなった。これは、皮膜の膜厚が薄いため、基板のAl、そして化成処理時に作製したAlOOHが検出されたためと考えられる。

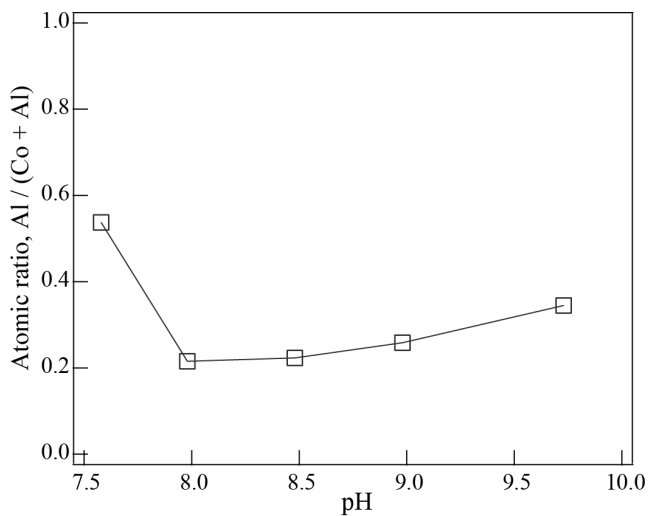


Fig.3 pH dependence of Al/(Co+Al) atomic ratio of the samples.

これらの結果は、今回用いた全ての溶液条件の水熱処理により、Al基板上にCo-Al LDHを形成できることを示す。また、pH = 7.98, 8.48, 8.98の溶液で処理した場合に、基板全体に均一な皮膜を形成できるが、7.58や9.73のpHで処理した場合には、皮膜の付着が不均一になる。

### 3.2 フラックスコーティング法によるCo-Al系LDH上へのLCO結晶の形成

pHが(a)7.58, (b)7.98, (c)8.48, (d)8.98, (e)9.73で形成したCo-Al LDH上にフラックスコーティング法により形成したサンプルのXRDパターンをFig.4に示す。全てのLDH上に形成したサンプルから、 $2\theta = 19, 37, 45$ および $66^\circ$ 付近の位置に明瞭な回折線が観察され、これらは菱面体晶系のLCOの003, 101, 104, 018回折線に帰属できる[13]。さらに、pHが7.98, 8.48, 8.98で形成したCo-Al LDHの場合には、 $2\theta = 69^\circ$ 付近にLCOの113に帰属できる回折線を確認できる。また、全てのサンプルに対するXRDパターン上には、Co-Al LDHの結晶に起因するピークは存在しなかった。これらの結果から、本実験で作製したCo-Al LDH上にLCO結晶を形成することが可能であるといえる。これらLCOのSEM像および外観写真をFig.5に示す。SEM像から、作製したLCO結晶は、数百nm~数 $\mu m$ サイズの粒子が凝集した形状であることがわかる。また、外観写真から、pH = 7.98, 8.48,

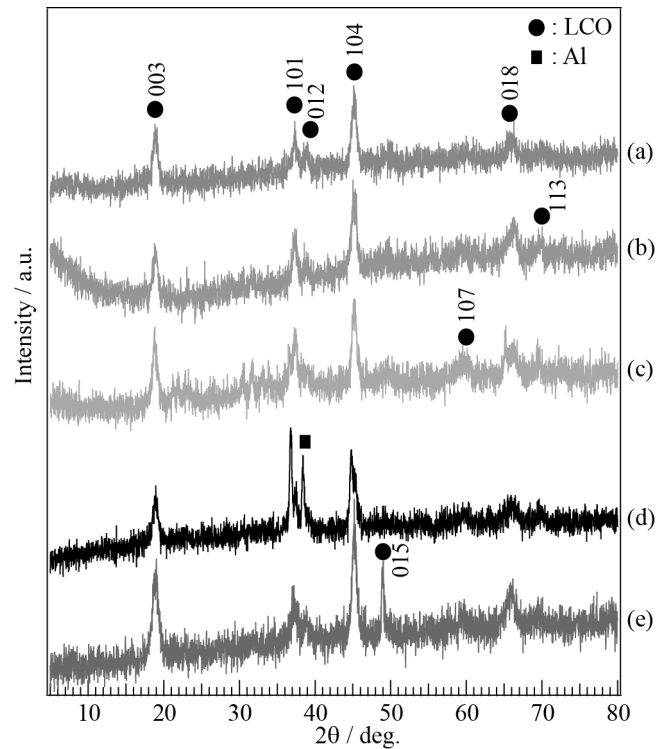


Fig.4 XRD patterns of the samples formed on Co-Al LDH produced from nitrate aqueous solutions with pH being (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98 and (e) 9.73.

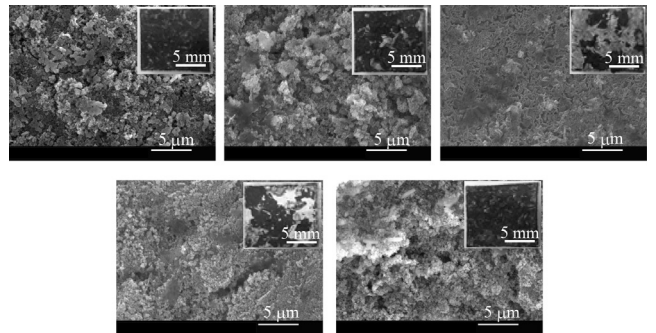


Fig.5 SEM images of the samples formed on Co-Al LDH produced from nitrate aqueous solutions with pH being (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98 and (e) 9.73.

8.98で水熱合成したCo-Al LDH上では、フラックス法で形成した結晶の剥離が確認できる。一方、7.58および9.73のpHで処理したCo-Al LDH上では、フラックス法で形成した結晶が剥離を起こさずに、基板上に固定化されていることがわかる。

Fig.6に、EDXによるLCOのCoとOの原子比 $[Co/(Co+O)]$ に対するCo-Al LDH形成時における処理溶液のpH依存性の関係を示す。pH = 8.98の溶液で処理した場合には、皮膜中のCoとOの組成比はおよそ4:1であり、Co過剰の組成であった。一方、その他の溶液pHで形成したCo-Al LDH上に形成したLCOの場合には、CoとOの組成比はおよそ2:3であり、化学量論組成よりも僅かにCo過剰の組成であった。また、EDXスペクトル中にはAlに起因するピークも存在し、その原子量は3%程度であった。このAlは、LCO



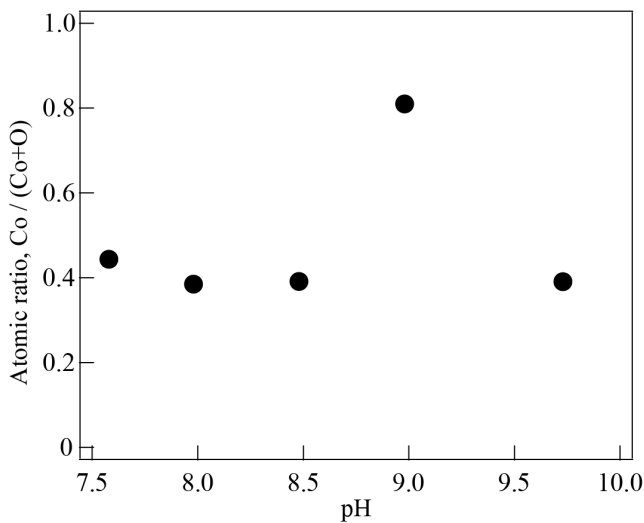


Fig.6 pH dependence of Co/(Co+O) atomic ratio of the samples.

の層中,あるいはLCOとCo-Al LDH界面に存在していると考えられるが,その詳細については今後の検討課題である。

Fig.7にpH = 9.73で形成したCo-Al LDH上に作製したLCO結晶表面のLi 1s, Co 2p, O 1sのXPSスペクトルを示す。54.4, 779.6, 529.5 eVにLiCoO<sub>2</sub>に起因するピークがLi 1s, Co 2p, O 1s XPSスペクトル上でそれぞれ確認できる[14]。

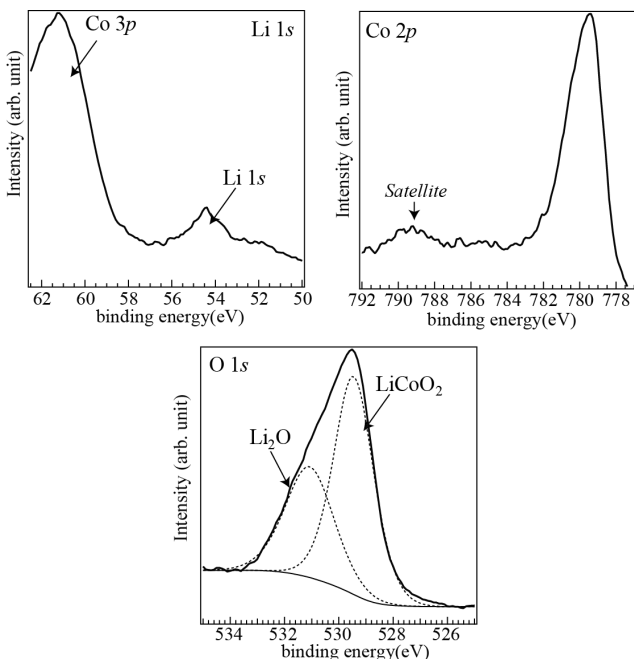


Fig.7 XPS spectra of LCO crystal surface formed on Co-Al LDH produced from nitrate aqueous solutions with pH = 9.73.

また, 531 eVにLi<sub>2</sub>Oに起因するピークも確認できる。O 1sのXPSスペクトルのデコンボリューションの結果から, LiCoO<sub>2</sub>とLi<sub>2</sub>Oの面積割合は61.7%と38.3%であった。この結果から, LCO結晶表面には, LCOに加えてLi<sub>2</sub>Oが形成されていると考えられる。

#### 4. まとめ

pH = 7.58, 7.98, 8.48, 8.98, 9.73の溶液を用いた水熱処理により, Co-Al LDH薄膜をAl基板上に形成できた。pHを7.98, 8.48, 8.98に調整した溶液を用いた場合, 皮膜が基板全体に形成したが, pH = 7.58, 9.73に調整した溶液を用いた場合には, 皮膜の付着量が少なかった。フラックスコーティング法により, Co-Al LDH薄膜上にLCO結晶を形成した。pH = 7.98, 8.48, 8.98で水熱合成したCo-Al LDH上では, フラックス法で形成した結晶が剥離した。一方, 7.58および9.73のpHで処理したCo-Al LDH薄膜上では, フラックス法で形成したLCO結晶が剥離せずに, 基板全面に固定化できた。このLCO結晶の表面には, Li<sub>2</sub>Oが部分的に形成されていることを明らかにした。

#### 謝辞

本研究の一部は, 平成24年度より採択されているNEDO省エネルギー革新技术開発事業(23-0712004)の援助のもとに遂行された。記して, 謝意を表す。

#### References

- 1) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783.
- 2) Z. Ogumi, *Lithium Ion Niji Denchi*, Ohmsha, Tokyo, **2008** [in Japanese].
- 3) T. Kudo, M. Hibino, I. Homma, *Lithium Ion Denchi no Kagaku*, Uchida Rokakuho, Tokyo, **2010** [in Japanese].
- 4) H. Liang, X. Qiu, H. Chen, Z. He, W. Zhu, L. Chen, *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, 789.
- 5) F. Jiao, K. M. Shaju, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6550.
- 6) F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 667.
- 7) H. Chen, C. P. Grey, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2206.
- 8) A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 949.
- 9) K. -S. Han, S. W. Song, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*, 2465.
- 10) K. Teshima, S. Lee, Y. Mizuno, H. Inagaki, M. Hozumi, K. Kohama, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 4471.
- 11) T. Ishizaki, S.P. Cho, N. Saito, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2338.
- 12) N. Osawa, *Yoku Wakaru Aluminium no Kihon to Shikumi*, Shuwasystem, Tokyo, **2010** [in Japanese].
- 13) ICDD-PDF 01-070-2685.
- 14) A. W. Moses, H. G. Garcia Flores, J.-G. Kim, M. A. Langell, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, *253*, 4782.