

Li イオン 2 次電池電極材料用オリビン型酸化鉄粒子の充電および放電の 繰り返しによる化学状態と局所構造の変化

Chemical state and local structural changes during charge-discharge cycles of olivine-type iron oxide particles for Li-ion battery electrodes

藤枝 俊, 鈴木 茂, 篠田 弘造, 早稲田 嘉夫
Shun Fujieda, Sigeru Suzuki, Kozo Shinoda, Yoshio Waseda

東北大多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials

液相還元法により合成したオリビン型リン酸鉄リチウム (LiFe (II) PO₄) のナノオーダー粒子において X 線吸収分光測定を行った。その結果、合成時の反応時間が長いほど Fe (III) 含有相が少ない良好なリン酸鉄リチウムが得られることが明らかになった。また、充電と放電を複数回繰り返した後のリン酸鉄リチウム電極中における Fe の化学状態は場所によって異なり、充放電反応が巨視的に不均質な状態で生じることを示唆する結果を得た。

キーワード： オリビン型リン酸鉄リチウム、インターカレーション

背景と研究目的：

環境負荷低減およびエネルギー高効率利用等に向けて、各種電気製品の電源への二次電池の応用が検討されており、それらの二次電池の高性能化に対する社会的要望は非常に高い。このため、電極材料などの開発が非常に重要となっており、たとえば、動作電位が高いため大きなエネルギー密度が得られるリチウム二次電池では、現行の正極材であるコバルト酸リチウムなどにおける高温における性能の劣化・熱安定性などの問題を解決できる新材料の開発が強く求められている。このような状況において、最近、オリビン型リン酸鉄リチウムに注目が集まっている。リン酸鉄リチウムは、コバルト酸リチウムに匹敵するエネルギー密度および高い熱安定性を有する。さらに安価な鉄を使用していることから、原材料コストを安く抑えられる。廉価で高性能なリン酸鉄リチウム電極の実用化に向けて、充放電の繰り返しに伴う電極の劣化の改善が強く求められている。

本研究では、液相還元法により合成したオリビン型リン酸鉄リチウム (LiFe (II) PO₄) のナノオーダー粒子において X 線吸収分光測定を行い、合成条件が粒子の化学状態に及ぼす影響や、充放電の繰り返しに伴う化学状態変化について調べることで、電極の劣化に関する検討を行うことを目的とする。

実験：

試料のリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) 粒子は、多価アルコールであるエチレングリコールに 0.1 mol/l の硫酸第一鉄 (FeSO₄) および 0.1 mol/l のリン酸 (H₃PO₄) を溶解した溶液に、0.3 mol/l の水酸化リチウム (LiOH) を溶解した溶液を窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら混合した後、120°C で 12、24 および 48 時間反応させて作製した。典型的な例として図 1 に示した反応時間条件が 24 時間の際に得られた粒子の (a) 走査電子顕微鏡像および (b) X 線回折パターンから明らかなように、リン酸鉄リチウム単相で、数十 nm 程度の比較的均一な粒子の凝集体を試料として用いた。

X 線吸収分光測定には、上述のリン酸鉄リチウム粒子と BN を混合して作製したペレット試料と、試料と粘結材 (ポリフッ化ビニリデンフロリド)、導電材 (アセチレンブラック) および分散剤 (N-メチルピロリドン) などを所定の割合で混合した後アルミ箔に塗布して作製した電極試料を用いた。粘結材、導電材および分散剤が Fe の K 吸収端近傍のスペクトルに及ぼす影響はほとんどない。電極試料を独自に開発した電極セルに正極として組み込んで、電気化学測定を行いながら X 線吸収分光測定を行った。その際、電解液としてエチレンカーボネート (C₃H₄O₃) とジメチルカーボネート (CH₃OCOOCH₃) を重量比で 1 : 1 の割合で混合したものに電解質として六フッ

化リン酸リチウム (LiFe_2P) を溶解させたものを用いた。負極材は金属リチウムを用いた。電気化学測定は、ポテンショ・ガルバノスタット (Solartron SI 1280B) を用いて行った。すべての測定は、透過配置で行った。

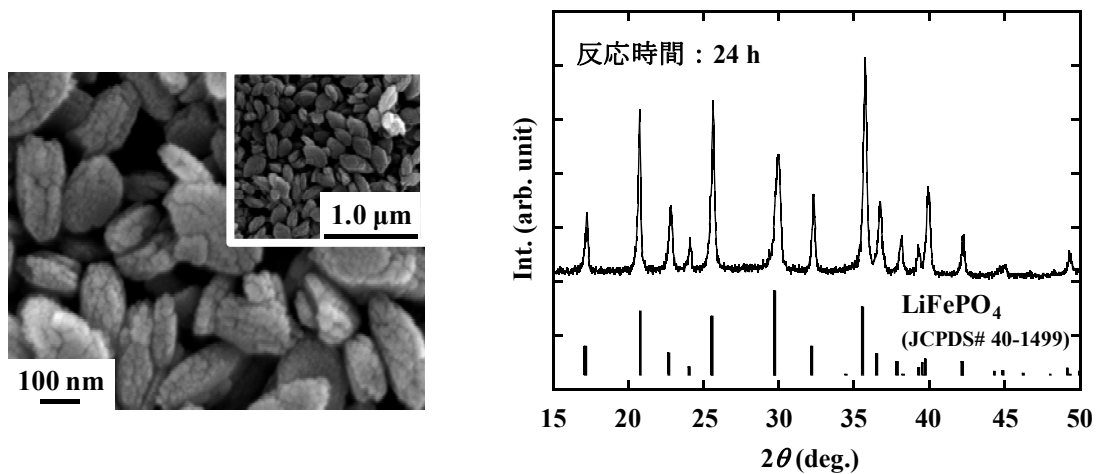


図 1. 24 時間反応させて作製した試料の走査電子顕微鏡像 (左) と X 線回折パターン (右)。

結果および考察：

図 2 (a) に、12 時間反応させて合成したリン酸鉄リチウム粒子の電極試料の、充放電サイクル後の XANES スペクトルを示す。サイクル数が多いほど、高エネルギー側で吸収端が観測される。このことは、充電に伴い Fe (III) になった一部は放電しても Fe (II) に戻らず、充放電により不可逆的な化学状態変化が生じることを示している。このような、充放電サイクルに伴う不可逆的な Fe の化学状態変化はミク론オーダーのリン酸鉄リチウム粒子を用いた同様の実験でも観測されている[1,2]。充放電を 7 回繰り返した後の、測定部 (中央部) より約 2 mm 上部と下部の XANES スペクトルを図 2 (b) に示す。中央部および下部のスペクトルに大きな差はないが、上部はそれらと異なり、吸収端が高エネルギー側で観測される。つまり、充放電サイクルに伴う Fe の化学状態は電極内の場所によって異なり、不均質である。充放電サイクルに伴う不可逆的な Fe の化学状態変化は、電極の厚さや集電体との密着性などの巨視的な不均質性と関連していることが示唆される。

図 3 (a) に 12、24 および 48 時間の反応時間で合成したリン酸鉄リチウム粒子のペレット試料における XANES スペクトルを示す。反応時間条件が 12 時間の試料では他と比べて吸収端が高エネルギーで観測される。つまり、12 時間程度の比較的短い反応時間で作製した試料は、24 および

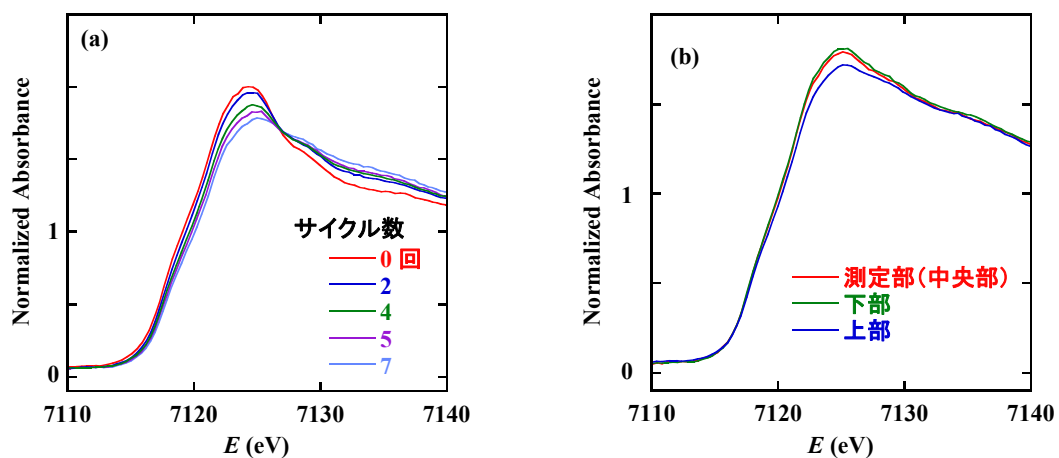


図 2. 電極セルを用いて行った 12 時間反応させて合成したリン酸鉄リチウム粒子の電極試料における X 線吸収分光測定結果。(a) 各充放電サイクル後の XANES スペクトル、(b) 充放電を 7 回繰り返した後の電極各所の XANES スペクトル。

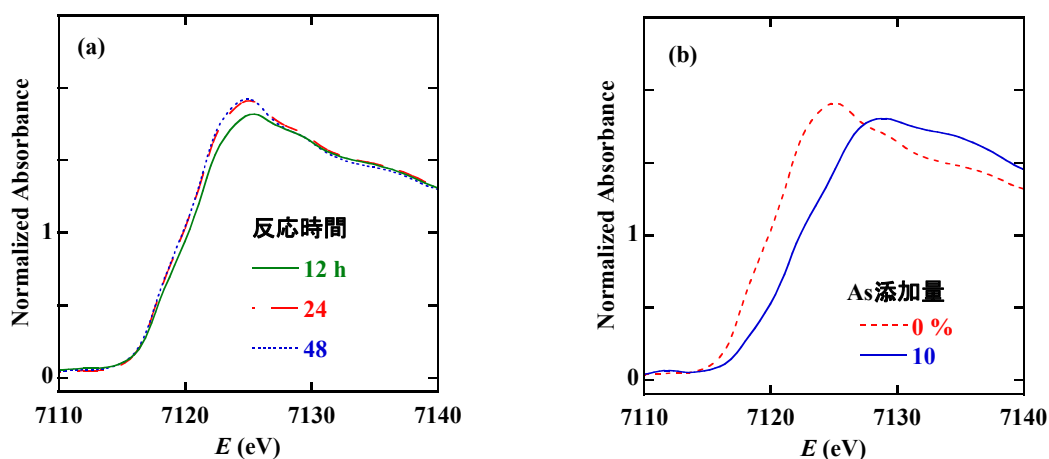


図 3. ペレット試料の XANES スペクトル。(a) 12、24 および 48 時間反応させて合成したリン酸鉄リチウム粒子、(b) ヒ酸イオンを添加して作製したリン酸鉄リチウム粒子。

48 時間反応させた場合よりも Fe (III) の存在比が高い。本実験とは別に、上述のリン酸鉄リチウム粒子で電極を作製して電気化学測定を行った結果、反応時間条件が 12 時間の試料における充放電容量が最も小さかった。つまり、試料合成の際に形成される Fe (III) 含有相は Li の拡散を妨げると推察される。従って、多価アルコールを溶媒とする液相還元法により高性能な二次電池用リン酸鉄リチウム粒子を得るには、長い反応時間条件で合成を行い Fe (III) 含有相を抑制することが重要となる。

ヒ酸イオンの半径はリン酸イオンのものと異なるため、リン酸鉄リチウムにおいてリンの一部をヒ素で部分置換すれば、格子が膨張して Li の拡散が容易になると期待される。図 3 (b) に、ヒ酸イオンを添加した反応溶液から 12 時間反応させて作製したリン酸鉄リチウム粒子のペレット試料における XANES スペクトルを示す。ヒ酸イオンを添加して合成した試料の Fe K 吸収端は、添加しない場合よりも高エネルギー側にあり、Fe (III) の存在比が多い。つまり、ヒ酸イオンの添加は、電池の特性低下を引き起こすことが危惧される Fe (III) 含有相の形成を促進する。

今後の課題：

本実験では、比較的多くの Fe (III) 含有相を含む反応条件が 12 時間の試料で充放電サイクルに伴う Fe の化学状態変化の測定を行った。ヒ酸イオンの添加は Fe (III) 含有相の形成を促進してしまうため合成条件の工夫が必要と考えられるが、12 時間以上の反応時間条件で作製した試料において Fe (III) 含有相は減少するので、これらを用いて同様の実験を行うことにより、試料合成の際に形成される Fe (III) 含有相と充放電の繰り返しに伴う不可逆的な Fe の化学状態変化との関連など、電極の劣化に関する知見が得られることが期待できる。

参考文献：

- [1] 井之上勝也、東北大学博士論文 (2009) (BL01B1 2009A1646 課題)
- [2] K. Inoue, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki and Y. Waseda: Mater. Trans. 51 (2010) 2220.