

ガラス結晶化によるリチウムイオン二次電池用 正極材合成

¹長岡技術科学大学 ²日本電気硝子株式会社

¹本間 剛, ¹小松 高行, ²永金 知浩, ²坂本 明彦

Fabrication of cathode active materials for rechargeable lithium ion second battery via glass-ceramics route

¹Tsuyoshi Honma, ¹Takayuki Komatsu, ²Tomohiro Nagakanne, ²Akihiko Sakamoto

¹Nagaoka University of Technology, ²Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LiB) は軽量で高出力である特徴から近年, 携帯電子機器から自動車用蓄電池に至るまで幅広く展開できる電力貯蔵デバイスとして注目されている。その中でも正極材料に関する研究開発は低価格化・高出力化・安全性・サイクル特性の向上が重要な課題となっている。LiBの構造は正極, 負極と電解質から構成されるが, 現行のLiBにおける正極活物質にはコバルト酸リチウム LiCoO_2 やマンガン酸リチウム LiMnO_2 などの層状酸化物が用いられている。しかしながらコバルトは希少金属であり原材料コストの低減には不向きであり, 高温での安定性や過充電による結晶構造の破壊といった欠点を有する。このため現行のコバルト酸リチウム LiCoO_2 の代替物質としてリン酸鉄リチウム LiFePO_4 が注目されている。¹⁻³⁾

LiFePO_4 の合成はこれまで固相反応や水熱合成あるいはゾルゲル法による報告があるが, 筆者らは最近, 酸化物原料を一旦ガラス状態に

し, 結晶化により LiFePO_4 合成する新たな方法を見出した。ガラス結晶化による合成例はこれまで報告例が無い。本稿ではガラスセラミックス法によるオリビン型 LiFePO_4 の合成について紹介する。

2. LiFePO_4 前駆体ガラスの作製と熱物性

LiFePO_4 の構造を図1に示す。主として FeO_6 八面体, PO_4 四面体から構成されており鉄の価数は2価となる。充電により構造中のリチウムが脱離して鉄の価数は+2から+3へ変化する。リチウム金属を負極に用いた場合の起電力は3.4 V, 理論容量は170 mAh/gを示す。

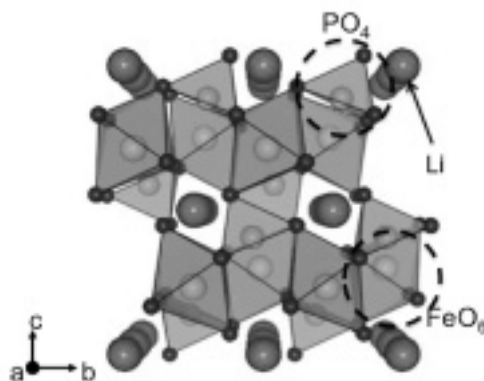


図1 オリビン型 LiFePO_4 の結晶構造

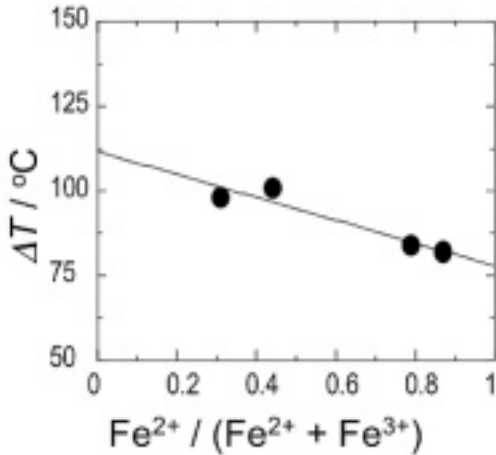


図2 26Li₂O-43FeO-5Nb₂O₅-26 P₂O₅ (mol%) ガラスにおける熱的安定性 ΔT の Fe²⁺ の割合に対する依存性

筆者らはまず還元雰囲気中での熔融急冷による前駆体ガラスの作製を試みた。⁴⁾検討したガラスは Li₂O-FeO-Nb₂O₅-P₂O₅ 系とし、ガラス形成を容易にするために Nb₂O₅ を添加した。各種酸化物原料を秤量混合し、活性炭を満した2重構造のルツボにより還元雰囲気にし、1250℃の電気炉にて15分間熔融したのちに融液をプレス急冷することで前駆体ガラスを得た。ガラス中の鉄の価数状態を決定するためにメスbauer分光分析、セリウム塩滴定により測定した。⁵⁾還元熔融にて作製した 26 Li₂O-43 FeO-5 Nb₂O₅-26 P₂O₅ (mol%) ガラスの示差熱分析の結果、ガラス転移温度 T_g は 463℃、結晶化開始温度 T_x は 525℃であった。熔融時間を適宜調整することでガラス中の鉄の価数状態を制御可能である。 T_g と T_x との差を結晶化に対するガラスの熱的安定性の尺度 ΔT とすると、ガラス中、鉄の総量に対する2価の鉄の割合との関係は図2に示すように、3価の鉄が豊富ほど ΔT が拡大し、ガラス形成が容易になることが分かる。

図3には価数状態の異なるガラス試料を結晶化温度にて熱処理した試料のエクス線回折(XRD)パターンを示す。2価の鉄が多い場合はオリビン型 LiFePO₄ が単相で形成している

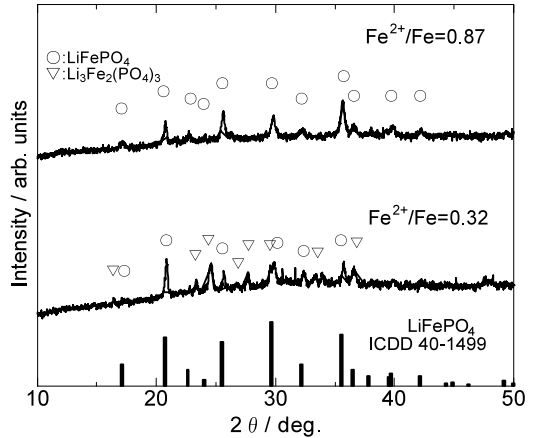


図3 鉄の価数状態の異なる前駆体ガラスの熱処理後の粉末 XRD パターン

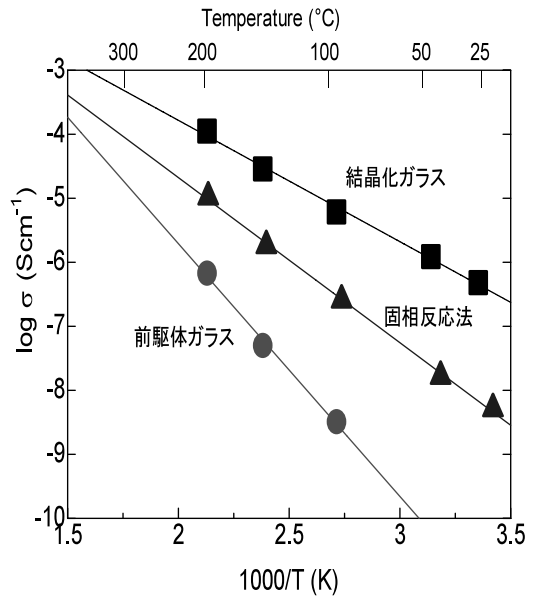


図4 前駆体ガラス、固相反応品、結晶化ガラスにおける電気伝導度の温度依存性

が、3価の鉄の含有量が大きいとよる NASICON 類似構造の Li₃Fe₂(PO₄)₃ が副生成物として析出した。図4には前駆体ガラスと結晶化ガラスの電気伝導の温度依存性を示す。比較のために固相反応法によって作製された試料の結果も示す。結晶化ガラスの電気伝導度は固相反応法で作製した試料よりも高い電気伝導性を示す。伝導性が向上する機構については明らかになっていないが、本手法によって作製された結

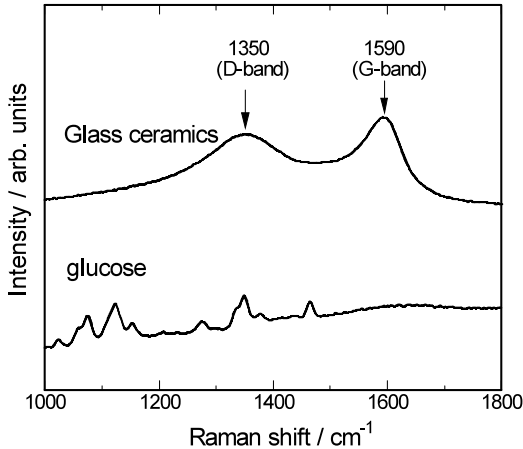


図5 33.3 Li₂O-33.3 Fe₂O₃-33.3 P₂O₅ ガラスに還元剤として添加したグルコースの結晶化前後のラマン散乱スペクトル

晶化ガラスは従来の方法に比べてイオン伝導性に優れた材料であると言える。

筆者らは鉄の価数状態がガラス形成能に依存することに注目し、鉄の原料に酸化第二鉄 Fe₂O₃ を使い、LiFePO₄ と同組成の 33.3 Li₂O-33.3 Fe₂O₃-33.3 P₂O₅ ガラスの作製を試みた。溶融は大気雰囲気下で行うこと以外は前述の方法と同条件で溶融の後にプレス急冷を施すことで均質なガラス体を得ることに成功した。前駆体ガラスにおける Fe²⁺ の割合は 14% であり、このまま結晶化を施しても LiFePO₄ は形成せず Li₃Fe₂(PO₄)₃ が形成してしまった。このため筆者らはガラス粉末にグルコースなどの還元剤を添加し、還元処理と結晶化を同一の電気炉中を行うことで LiFePO₄ が形成することを見出した。添加したグルコースはラマン散乱分光の結果 (図5) より結晶化後に残留し炭化していることが分かる。LiFePO₄ は電子伝導性に乏しく、伝導性を向上させるために電導助剤を粒子表面に被覆する必要がある。還元剤として添加したグルコースは電導助剤としての役割も担うと考えられる。

3. マンガン置換によるガラス形性能と電池特性

オリビン型 LiFePO₄ の鉄サイトは、マンガ

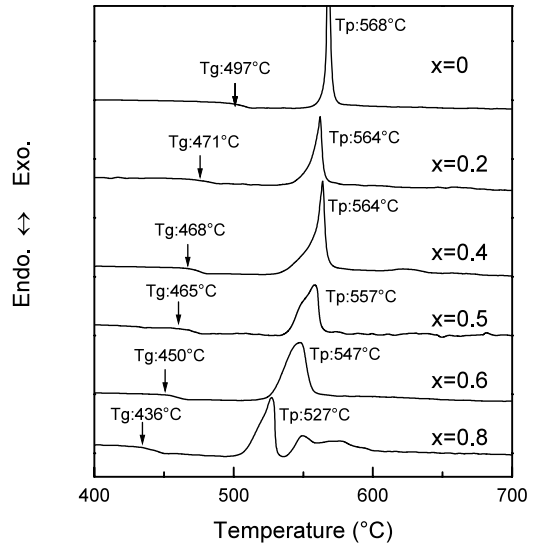


図6 LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8) ガラスの示差熱曲線

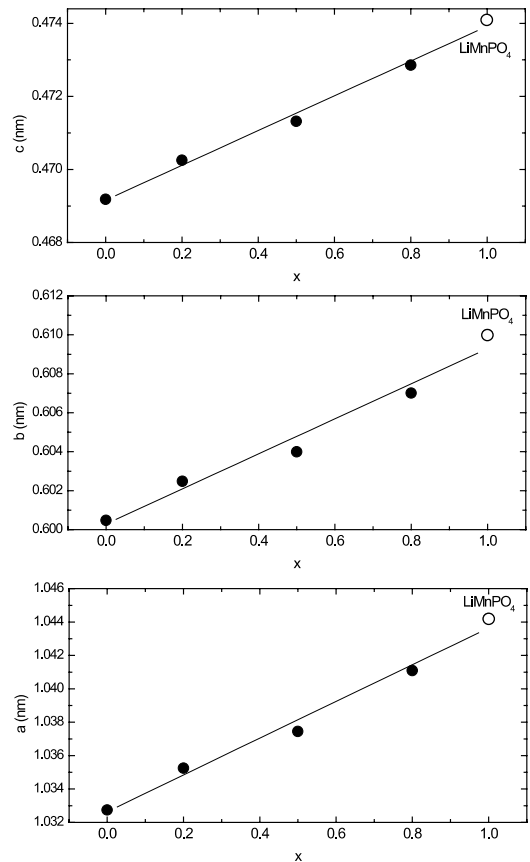


図7 結晶化ガラス格子定数の組成依存性。○は文献値

ン、コバルト、ニッケルなど他の遷移金属イオンで置換することが可能である。マンガで全置換した LiMnPO_4 は起電力が4.1 Vと LiFePO_4 に比べて高電位である。よりエネルギー密度の高い電池開発において注目される材料であるが、鉄系に比べてリチウムの脱挿入が著しく低下するという報告がある。²⁾図6には大気溶融で作製した $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ガラスの示差熱曲線を示す。溶融急冷法によりガラスが作製可能な組成範囲は $0 \leq x \leq 0.8$ であった。また $x=0.4$ 近傍で ΔT が極大を示し、鉄とマンガ化合物の供添加により更にガラス形性能が向上することが明らかとなった。⁶⁾

前駆体ガラス粉末とグルコースと混合し、結晶化温度近傍で還元熱処理することでオリビン相単相からなる結晶を合成した。エックス線回折による構造解析の結果、マンガ置換量に応じて格子定数が増大し、理論値通りに固溶していることが明らかとなった。

これらの結晶化ガラス粉末を正極活物質として電池を作製し充放電試験を行った。結晶化ガラス、導電助剤(ケッチェンブラック)、PvDFを75:20:5として溶媒中で混合し、アルミ箔上に塗布し正極を作成した。負極にLi金属箔を用いて電池を試作した。充放電レート0.1 Cにおける充放電曲線を図8に示す。3.4 Vおよび4.1 V近傍に鉄およびマンガの酸化還元によるプラトー電位が確認された。平均粒径が2 μm であるため充放電容量は理論値よりも低い結果となったが、結晶化ガラスによる正極の動作実証に成功した。オリビン型 LiFePO_4 に限らず本手法による正極材の候補となる材料の合成にも成功している。^{7),8)}

によるプラトー電位が確認された。平均粒径が2 μm であるため充放電容量は理論値よりも低い結果となったが、結晶化ガラスによる正極の動作実証に成功した。オリビン型 LiFePO_4 に限らず本手法による正極材の候補となる材料の合成にも成功している。^{7),8)}

4. まとめと今後の展望

本稿ではガラスセラミックス法によるオリビン型 LiFePO_4 の合成について紹介した。現行の電池で利用されている粉末の形態で利用することも可能ではあるが、今後、本手法によってガラスの賦形性、均一な組成分布であるという特徴を活かした新規な形態(バルク、膜など)の正極材開発が期待される。

参考文献

- 1) K.S. Nanjundaswamy, A.K. Padhi, J.B. Goodenough, S. Okada, H.Ohtsuka, H.Arai, J. Yamaki, Solid State Ionics 92 (1996) 1.
- 2) A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J.Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188.
- 3) A.Yamada, S.C. Chung, K.Hinokuma, J.Electrochem. Soc. 148 (2001) A 224.
- 4) K.Hirose, T.Honma, Y.Benino, T.Komatsu, Solid State Ionics 178 (2007) 801.
- 5) K.Hirose, T.Honma, Y.Do, Y.Hinatsu, T.Komatsu, Solid State Commun.146 (2008) 272.
- 6) T.Honma, K.Nagamine, T.Komatsu, Ceramics International, 36 (2010) 1137.
- 7) K.Nagamine, K.Hirose, T.Honma, T.Komatsu, Solid State Ionics, 179 (2008) 508.
- 8) K.Nagamine, T.Honma, T.Komatsu, J.Am.Ceram. Soc. 91 (2008) 3920.

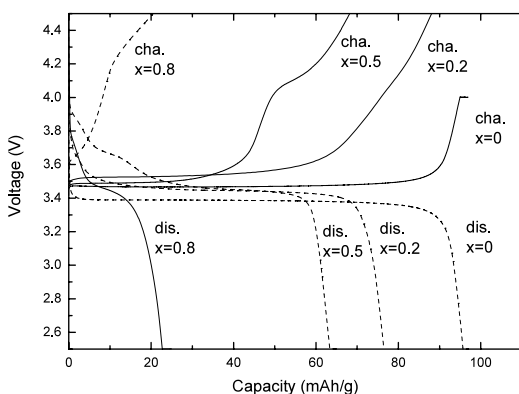


図8 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶化ガラスの充放電曲線。充放電レート0.1 C