

水熱合成法で作製したリン酸鉄リチウム / 炭素複合化物の リチウム二次電池正極への適用評価

村山正樹^{*} , 源寄晃司^{*} , 増田峰知^{*} , 西下昌志^{**}

Evaluation of LiFePO₄/C Composite Prepared by Hydrothermal Synthesis as a Cathode Material for Lithium-Ion Secondary Battery

Masaki MURAYAMA, Koji GENZAKI, Takanori MASUDA and Masashi NISHISHITA

LiFePO₄/carbon composite was prepared by using hydrothermal synthesis. The composite was evaluated as a cathode material for lithium-ion secondary battery (LIB). LIB cell using the composite showed low capacity and poor cycle performance. Impedance spectra and X-ray diffraction pattern suggest that the material properties (e.g. crystallinity, impurity) are important for high-performance LIB.

Key words: Lithium-Ion Secondary Battery, LIB, Cathode Material, LiFePO₄/Carbon Composite, Hydrothermal Synthesis

1 . はじめに

リチウム二次電池は ,リチウムイオンが電極間を行き来し正・負極活物質と反応することにより ,繰り返し充放電可能な電池である .その一番の特長は従来の二次電池に比べエネルギー密度が高いことであり ,そのためモバイル機器や電気自動車など移動体によく用いられている .反面その課題は価格が高いこと ,安全性に懸念があることが挙げられる^{1,2)} .

そのような中 ,リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) がリチウム二次電池用の新しい正極活物質として期待されている . LiFePO₄ は ,従来の正極活物質の構成元素である Co や Ni などのレアメタルと比べ資源量豊富な Fe , P からなり , また高温にさらされても酸素原子を放出しないことから ,低コストで安全性の高いリチウム二次電池につながる .但し ,従来の活物質に比べ導電性に乏しいことから ,導電

性の高い炭素などと複合化した形で用いることが想定される³⁻⁵⁾ .

この複合化物は正極活物質として有効なことは分かっているが ,作製法の違いによる性能評価は充分ではない .そこで今回 ,我々は ,水熱合成法により LiFePO₄/C 複合化物を作製した .水熱合成法は ,高压容器を用いることにより ,液体のまま存在させた 100 以上の水に出発原料を溶かし込んで行う合成方法であり ,低温の水では溶けない・溶けにくい原料を用いた特殊な反応が可能となるメリットがある .このように作製した LiFePO₄/C 複合化物のリチウム二次電池正極への適用可能性について検討を行ったので報告する .

2 . 実験方法

2 . 1 電池作製

作製条件を変えて水熱合成した LiFePO₄/C 複合化物を正極活物質に使用し ,広く用いられている電極・電解液組成^{6,7)}に準拠してリチウム二次電池を

* プロジェクト研究課

** キンセイマテック株式会社

作製した。

正極活物質：導電助剤（アセチレンブラック，AB）：バインダ（ポリフッ化ビニリデン，PVDF）を 80:10:10 の重量比で攪拌脱泡機を用いて混合した。溶媒には N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いた。得られたスラリーを 14 mm のアルミ箔に塗布し，120 で 16 時間真空乾燥し正極板を得た。

負極には金属 Li を用い，正極と同じく 14 mm になるよう，Ar 雰囲気グローブボックス中で打ち抜き，セパレータを介して正極板と対向させ，電解液とともに 2032 コイン型のセルに封止した。電解液には，LiPF₆ 電解質塩を炭酸エチレン：ジエチルカーボネート 1:1 容積比の溶媒に，1 mol/L になるよう溶かしたものを使用した。

2. 2 電池評価

作製したセルに対し，以下の条件で充放電試験を所定の回数繰り返し，充放電特性ならびにサイクル特性を評価した。

充電を停止する上限電圧を 4.1 V，放電を停止する下限電圧を 2.5 V とし定電流で充放電試験を行った。充放電速度（レート）は 0.1C を基本とした。ここでレート 0.1C とは，セルの設計容量（LiFePO₄/C の理論容量を 170 mAh/g として計算）を 1 時間で満充電または完全放電し切る電流値（= 1C）の 0.1 倍という意味である。充電と放電の切替時に 30 分の休止時間をはさみ，試験温度は室温で行った。

電気化学インピーダンス測定は 2 端子で行った。±10 mV の振幅をもつ交流を周波数 1 MHz から 100 mHz まで掃引した。バイアス電圧は 0 V vs.OCV とした。

X 線回折（XRD）測定を，特性 X 線源として Cu の K α 線を用い，2 θ 角 10°～60°まで 0.1°/sec で走査することで行い，回折パターンを取得した。

3. 結果と考察

3. 1 充放電・サイクル特性

図 1 に，本研究で水熱合成した代表的な試料を用いて作製したセル（試料セル）の 1 サイクル目（1st）から 5 サイクル目（5th）までの充放電曲線を示す。理論容量 170 mAh/g（図の点線）に比べ充放電容量が小さくなっている。また，充電曲線と放電曲線のギャップ（図中の両矢印）も大きく，合成した LiFePO₄/C 複合化物を用いたセルは内部抵抗

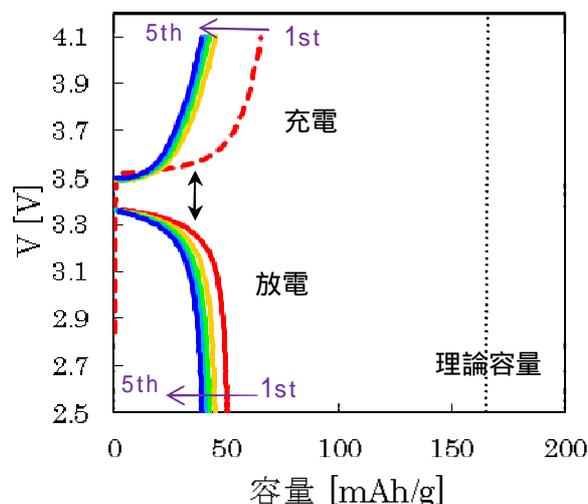


図 1 水熱合成した LiFePO₄/C 複合化物を用いたセル（試料セル）の充放電曲線

が高いことが示唆される。

試料セルのサイクル特性（図 2）において，試料セルの放電容量はサイクル初期から理論値よりもかなり低く，またサイクル数増加に伴う容量低下がみられた。しかし，レート 0.1C でのサイクル試験において複数のセル間の容量のばらつきは小さいことから，実験の再現性は高いと言える。ただし，容量低下の始まる 2～4 サイクル目のばらつきは他のサイクルに比べ比較的大きくなっており，同一条件で作製したセルでも劣化（= 容量低下）の挙動は個体差が大きいことを示している。

より低レートである 0.02C でのサイクル特性を評価し，図 2 に重ね描きした。低レートで充放電

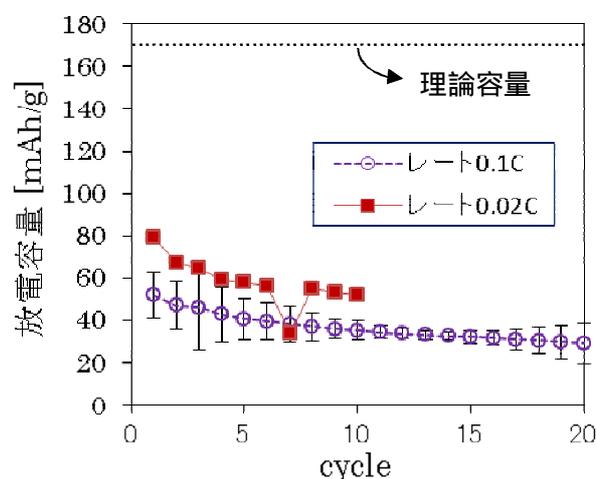


図 2 サイクルに伴う試料セルの容量変化（サイクル特性）。エラーバーは 3 σ

すると容量は若干増加するが、それでも理論容量（図中の点線）には及ばない。また低レートにしてもサイクルに伴う劣化は依然として観測された。

温度や pH 等、作製条件を変えて合成した LiFePO_4/C 複合化物を用いた別の試料セルでもほぼ同じ容量およびその低下傾向を示した。このことから、 LiFePO_4/C 複合化物の作製条件を変えてもリチウム二次電池にした時の電池特性は変わらないことを示している。より高機能なリチウム二次電池を作製するためには、理論に比べて容量が小さくまたサイクルに伴う劣化傾向を示す原因を追究し、正極活物質の作製方法を抜本的に変えることが必要である。

3.2 電気化学インピーダンス特性

前項で、充放電レートを下げると多少なりとも容量が改善することから、内部抵抗が高いことが推察された。これは内部抵抗 R が大きな電池に大きな電流 I を流すと IR ドロップによる電圧降下が大きくなるが、電流値 I を小さくする（＝低レート）とその降下も小さくなることに由来する。そこで内部抵抗の評価のため、インピーダンス解析を行った。

図3に、1サイクル目の充電終了後に測定したインピーダンス特性（Cole-Cole プロット）を示す。比較のため、市販されている LiFePO_4/C 複合化物を正極活物質として用いた対照セルを同条件で測定した。

対照セルに比べ試料セルの方が大きな半円弧を

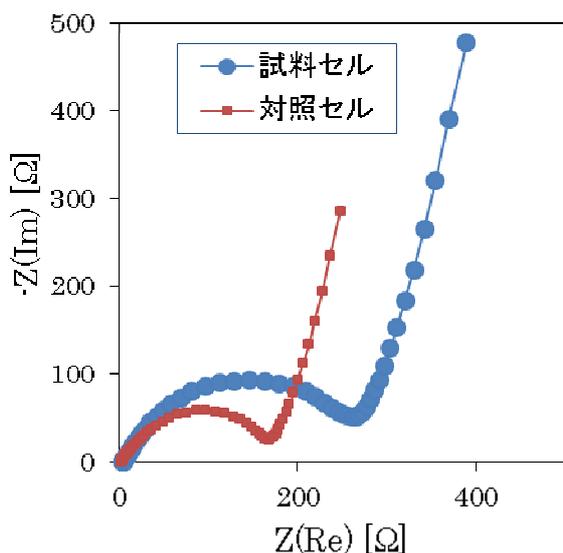


図3 作製したセルの Cole-Cole プロット(1サイクル目、充電端状態)

描き、トータルとして内部抵抗が大きいことを示している。この結果は上述の充放電挙動に整合する。導電助剤等の組成比およびセルの作製方法は試料セルと対照セルで同じであることから、本研究で合成した LiFePO_4/C 複合化物は材料の時点で対照セルに用いた市販品より導電性が低い、もしくはリチウムの脱挿入に関する反応抵抗が高い、またはその両方であることが示唆される。

3.3 CNT の添加効果

上述のように LiFePO_4 は従来の正極活物質に比べ導電性に乏しいことが知られている。このような活物質を用いる場合、リチウム二次電池の電池極板の導電性改善のために通常用いる AB のような高比表面積の導電助剤に加えて、カーボンナノチューブ (CNT) のようなアスペクト比の高い助剤の共添加が検討されている⁶⁾。前節で高い内部抵抗が示唆されたため、本研究でも CNT の共添加を試みた。

重量比で AB の量を半分にし、その分 CNT を共添加して作製した試料セルのサイクル特性を図4に示す。CNT を添加しても、更にその状態でレートを下げても、初期容量は低くサイクル劣化も依然としてみられた。またインピーダンス特性(図示せず)でもこれまでの試料セルと同じく抵抗が高いままであった。

これらのことより、合成した LiFePO_4/C 複合化物およびそれを用いて作製した電極板の導電性が不足しているわけではないと言える。図3の実軸切片は試料セルと対照セルでほとんど違いがない

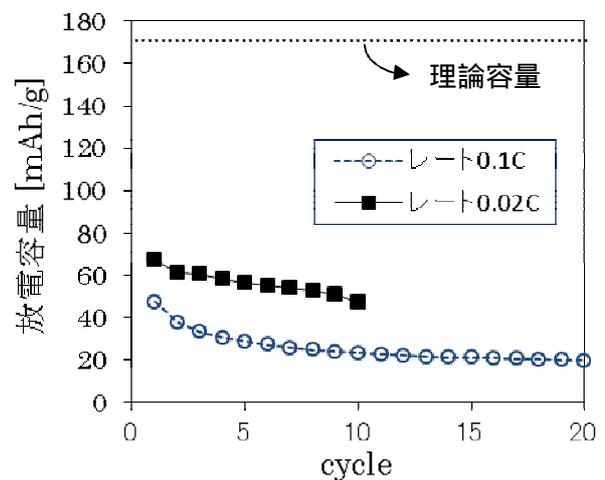


図4 CNT を共添加して作製した試料セルの通常レート(0.1C)および低レート(0.02C)でのサイクル特性

ことから、材料の導電性が低いのではなくリチウムの脱挿入に関する反応抵抗が高いことが推察される。

リチウムの脱挿入に関しては、 LiFePO_4 は結晶相の b 軸に平行な 1 次元の Li イオン拡散パスしかもたないため、2 次元的な拡散パスをもつ従来の正極活物質に比べ結晶形状の影響が大きいと考えられる^{8,9)}。そこで次節にて、X 線回折による評価を行った。

3.4 X 線回折

本研究で合成した LiFePO_4/C 複合物および市販品 LiFePO_4/C 複合物の X 線回折パターンを図 5 に示す。市販品のピークは全て LiFePO_4 に帰属されたのに対し、本研究で合成した試料においては LiFePO_4 に帰属されない細かなピークが散見され、不純物が多いことが示唆された(図 5 の丸印)。どちらも炭素に由来するピークは検出されなかった。

前節で述べたように、 LiFePO_4 正極活物質においては拡散パスである b 軸が短い方が Li の脱挿入が迅速に起こるため電池性能が高いと考えられている。 b 軸長が短いということは ac 面が他の面に比べ発達しているということであり、その指標として (020) 面に相当する I_1 と、 (301) 面に相当する I_2 のピーク比 I_1/I_2 がよく用いられる^{10,11)}。図 5 から I_1/I_2 比を求めると、本研究で合成した LiFePO_4/C 複合物に対しては 2.07~2.22、市販品に対しては 2.48 という値が得られた。このことは市販品に比べ本研究で合成した複合物では ac 面が発達しておらず、 Li の拡散長が長いことを示す。そのた

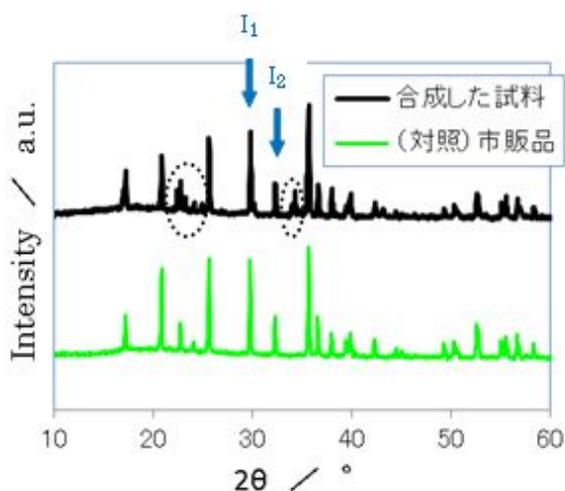


図 5 LiFePO_4/C 複合物の X 線回折パターン

め脱挿入が律速されることで、電気化学インピーダンス特性が示唆するようにリチウムの脱挿入に関する反応抵抗が高く、電池性能を低下させている可能性が高いと考えられる。

このように、より高性能なリチウム二次電池のためには、結晶の形状制御が重要であることが分かった。水熱合成法は反応条件により比較的容易に結晶形状を変え得ることから、これらの知見を活かし二次電池に向く形状の活物質合成条件を探求していく必要がある。また XRD パターンからは不純物の存在も確認されたことから、その組成を分析し電池特性への影響を検証することも今後の課題である。

LiFePO_4 は正極活物質として有望であり、また近年より一層の安全性や安定性等の面から注目される全固体ポリマー二次電池への適用可能性も高い^{5,10)}ことから、これら基礎的な課題を克服し、実用化につなげることが重要である。

4. おわりに

水熱合成により作製した LiFePO_4/C 複合物を正極活物質に使用したリチウム二次電池の特性を、コイン型のハーフセルを用いて評価した。

作製したセルは理論に比べ容量が小さく、またサイクルに伴う容量低下が大きかった。充放電速度を遅くしても、アスペクト比の高い導電助剤を共添加してもこの電池特性は変わらなかった。

作製したセルは内部インピーダンスが高かった。その理由として、材料の導電性よりも、リチウムの脱挿入に関する反応抵抗が高いことが示された。

参考文献

- 1) 境哲男: “二次電池の最新動向と将来展開”. KEC 情報, 215, p2-8 (2011)
- 2) 村山正樹ほか: “新しい全固体ポリマーリチウム二次電池の安全性評価に関する研究”. 三重県工業研究所報告, 35, p8-14 (2011)
- 3) A.K. Padhi et al.: “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”, J. Electrochem. Soc., 144(4), p1188-1194 (1997)
- 4) A. Yamada et al.: “Optimized LiFePO_4 for Lithium battery cathodes”, J. Electrochem. Soc., 148(3), pA224-A229 (2001)

- 5) K. Hanai et al.: "Enhancement of electrochemical performance of lithium dry polymer battery with LiFePO_4 /carbon composite cathode", *J. Power Sources*, 178, p789-794 (2008)
- 6) 向井孝志ほか: "LiFePO₄ 正極の高出力化". 第 52 回電池討論会予稿集, p128 (2011)
- 7) 秋田康宏ほか: "In-situ FT-IR 測定を用いたリン酸系オリビン正極材料 LiMPO_4 における電極 / 電解液界面の動的挙動解析". 第 52 回電池討論会予稿集, p147 (2011)
- 8) L. Laffont et al.: "Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy", *Chem. Matter.*, 18, p5520-5529 (2006)
- 9) G. Chen et al.: "Electron Microscopy Study of the LiFePO_4 to FePO_4 Phase Transition.", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9(6), A295-A298 (2006)
- 10) H. Nakano et al.: "Hydrothermal Synthesis of Carbon-Coated LiFePO_4 and Its Application to Lithium Polymer Battery", *J. Electrochem. Soc.*, 155(12), pA909-914 (2008)
- 11) ヌスプル ゲハートほか: "リチウム二次電池及びそれに用いられる電極". 特表 2008-541364 (2008)