

LiFePO₄ 基リチウム二次電池正極材の精密構造解析

Precision structural analysis of cathode materials based on LiFePO₄ for lithium-secondary batteries

小澤 清¹⁾ 茂筑 高士¹⁾ 井川 直樹²⁾ 藤井 宏樹¹⁾ 古林 孝夫¹⁾

Kiyoshi OZAWA Takashi MOCHIKU Naoki IGAWA Hiroki FUJII Takao FURUBAYASHI

¹⁾物質・材料研究機構 ²⁾日本原子力研究開発機構

(要約2~3行)

固相反応および水熱反応で合成した2種類の LiFePO₄ について、粉末X線回折および粉末中性子回折によりそれらの精密構造解析を行った。それぞれの構造的要因と電池特性の関連について検討を行った。

キーワード: LiFePO₄、水熱合成、粉末中性子回折、充放電特性

1. 目的

次世代型リチウム二次電池開発において、安全性、経済性に優れた正極材物質として LiFePO₄ が注目されている。LiFePO₄ の合成では、高温での固相反応のほかに水熱反応を用いた方法が知られている。後者の方法は、粒子サイズの微小化が容易であり、その結果、高速充放電可能な電池設計に有利であるといわれている。本研究では、それぞれの LiFePO₄ の精密構造解析を行い、その結果と電池特性との関連について明らかにすることを目的とした。

2. 方法

固相反応で合成した LiFePO₄ は日本アライアンス・ナノテクノロジー(株)より提供されたものを使用した。水熱合成法では、Li、Fe の各原料とH(NH₄)₂PO₄を出発物質として、テフロン内筒型ステンレス容器を用いて200 °Cでの水熱反応によって目的物を得た。それぞれの LiFePO₄ について⁵⁷Feメスbauer測定、粉末X線回折、粉末中性子回折(JRR-3 高分解能粉末中性子回折装置 HRPD)を行うとともに、電池セルを組み立て、充放電測定も行った。

3. 研究成果

メスbauerスペクトル測定結果は、固相法からの LiFePO₄ 中の Fe はほぼ Fe²⁺として存在しているが、水熱法からのそれには Fe²⁺のほかに Fe³⁺が最大で約10%混入していることを示していた。両者の粉末X線回折のパターンに違いはほとんど見られないが、粉末中性子回折の結果、水熱法からの LiFePO₄ ではリチウムの占有率が固相法からのそれよりも小さくなることを示していた。一方、両者の充放電特性では初期の充電、放電容量ともに顕著な違いは見られなかったが、水熱法からの LiFePO₄ のサイクル特性が固相法からのそれよりもわずかに劣っていた。

4. 結論・考察

一般に、LiFePO₄ の合成では、Fe³⁺の混在を防ぐために厳密な還元雰囲気でのプロセスが必要であることが報告されている。今回の水熱合成では酸素の混入があったものと考えられる。一方、両者のサイクル特性の違いについては今後の課題である。最近の研究では、充放電のサイクルの増加にともなって、正極材粒子の表面近傍から結晶性が低下し、その結果、サイクル特性の劣化につながるという報告例もある。TEM測定結果では、水熱法からの LiFePO₄ 粒子サイズは固相法からのそれよりも明らかに小さく、より早く粒子全体の結晶性低下を招くと予想される。今後、充放電にともなう粒子の部分的な結晶構造の変化を解明することが必要である。

5. 引用(参照)文献等

1. J. Chen, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, **8**, 2006, 855-858.
2. A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, and Y. Kobayashi, *Nature Materias*, **5**, 2006, 357-360.