

Li₂CoPO₄F の合成方法ならびに その炭素コーティング手法の改善による 充放電サイクル特性および放電容量の向上

Enhancement in Cyclic Life Performance and Discharge Capacity of Li₂CoPO₄F by Optimization of Synthesis Method and Carbon Coating Process

馬原 隆徳* 藤野 有希子* 尾崎 哲也**
丸田 順一* 稲益 徳雄*** 松村 拓児*

Takanori Mahara Yukiko Fujino Tetsuya Ozaki
Junichi Maruta Tokuo Inamasu Takuji Matsumura

Abstract

As a positive active material of lithium-ion cell, Li₂CoPO₄F (LCPF) has outstanding characteristics such as large theoretical capacity and high redox potential, approximately 5.1 V vs. Li/Li⁺. This material, for practical use, is required to reduce particle size and to improve electrical conductivity by carbon coating as similar as other polyanion-type materials. With regard to synthesis, it requires sintering in a sealed tube and quenching since LCPF tends to desorb fluorine during heating. Carbon coating on LCPF particles has been known as an effective measure not only for improving electrical conductivity but for suppressing particle growth during sintering. We found, with analytical approach by means of XRD measurement and Raman spectroscopy, that single phase LCPF was successfully synthesized by sintering in nitrogen atmosphere at 600°C for 1 hour, without sintering in a sealed tube and quenching. When coal-tar pitch was used as source of carbon coating, discharge capacity of the synthesized carbon-coated LCPF increased due to its small particle size as well as efficient coating. Capacity retention after 30 cycles was also improved from 35% to 76% and discharge capacity of 171.6 mAh g⁻¹ when charged at 5.6 V vs. Li/Li⁺ has been achieved, that corresponds to insertion and extraction of more than one Li ion per formula unit.

Key words: Peak-cut operation; Lithium cobalt fluorophosphate ; Polyanion positive active material

* 研究開発センター 第三開発部

** 研究開発センター 第一開発部

*** 研究開発センター 第四開発部

1 緒言

リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度の高さから、携帯電話やノート型PCなどのコンシューマ分野を中心として発展してきた。近年では、各種移動体、産業用設備および電力安定化システムなどの高度な信頼性を要求される分野でもちいられるようになっていく。このような用途においては、より高いエネルギー密度と安全性とを両立できるリチウムイオン電池の技術開発が求められている。

そこで、本報告では、これらを両立する正極活物質としてポリアニオン系正極活物質の一種である $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ (LCPF) に着目した。LCPFは、一般的なリチウムイオン電池に使用されている正極活物質（たとえば $\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$ ）にくらべて、より貴な電位（5.1 V vs. Li/Li^+ ）で充放電が可能であり、組成式あたりLiを2原子含むことから、Coが2価から4価まで反応することによって大きな理論容量（284 mAh g^{-1} ）をもつ。しかしながら、LCPFは、高温下で不安定であり、焼成時にフッ素が脱離しやすく、単一相を得ることが困難である。そのため、通常LCPFは、密閉条件下での焼成¹や急冷却²といった特殊な方法にて合成される。さらに、LCPFはイオン伝導性が低く、正極活物質としてもちいるためには微粒子化によるイオン伝導経路の短縮と炭素コーティングによる電子伝導性付与が必要となる³。しかしながら、LCPFは、有機化合物の熱分解による炭素コーティングをおこなうときに還元されやすく、また粒子成長しやすいために、微細かつ電子伝導性が付与された活物質を合成することが困難である。

本報告では、固相法により、LCPFの単一相の合成および炭素コーティングの最適化をおこなった。その結果、粒子成長の抑制によるイオン伝導経路の短縮と電子伝導性の付与が可能となり、放電特性が向上したことを、さらに5.6 V vs. Li/Li^+ まで充電することで、1電子反応を超える171.6 mAh g^{-1} の放電容量が得られたことを報告する。

2 実験方法

2.1 活物質の合成および物理的特性評価

2.1.1 LCPFの合成条件の検討

まず、リチウム源として LiOH 、リチウムおよびフッ素源として LiF 、コバルト源として CoCO_3 、リン酸源として $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ をそれぞれ等モルずつ秤量し、エ

タノールを添加して遊星ボールミルにより粉碎混合した。その後、乾燥し前駆体粉末を得た。つぎに、窒素雰囲気下にて室温から800℃まで50℃ min^{-1} で昇温しながら、500、600、700、および800℃の各温度にて、前駆体粉末表面のフッ素、コバルトおよびリン原子の結合状態をラマン分光装置によりin-situで測定し、フッ素の脱離が起こらない最適な焼成温度を求めた。また、前駆体粉末を管状炉に入れ、窒素雰囲気下で、最適焼成温度にて、30分、1時間および2時間加熱した。X線回折(XRD)により結晶構造を同定し、最適な焼成時間を求めた。

2.1.2 炭素コーティング条件の検討

まず、2.1.1で得られた最適条件で合成したLCPFを遊星ボールミルにより粉碎した。つぎに、粉碎したLCPF(未コート-LCPF)にコールタールピッチ(ピッチ)を4、10、15、20、30、および40 mass%添加混合し、それぞれを窒素雰囲気下の管状炉において、600℃にて、1時間焼成することにより炭素コーティングされたLCPFを合成した。比較として、未コート-LCPFにアセチレンブラックを10 mass%添加混合したLCPF(導電助剤混合-LCPF)を作製した。合成した各LCPFについて、粒子形態を走査型電子顕微鏡(SEM)、表面状態をラマン分光装置、炭素コーティングされた量を熱重量測定装置(TG)により測定した。

2.2 LCPFの充放電特性評価

2.2.1 三極式ビーカーセルの作製

2.1.2で合成した各LCPF、アセチレンブラックおよびPVdFを質量比7:2:1となるように秤量し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて混合し、ペースト状にした。導電助剤混合-LCPFの場合は、添加混合されたアセチレンブラックとは別に、電極作製時に、上記組成となるようにアセチレンブラックを加えた。得られたペーストをAl金属網に塗布し、乾燥後、プレスして電極を作製した。この電極を作用極とし、Li金属を対極および参照極としてもちいて三極式ビーカーセルを作製した。電解液として、1 mol dm^{-3} の LiPF_6 を含むエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)を混合したものをもちいた。

2.2.2 充放電試験

(1) 炭素添加方法が異なるLCPFの充放電特性評価

炭素添加方法が異なるLCPFをもちいた三極式ビーカーセルについて、2.84 mA g^{-1} の電流値で5.4 V vs. Li/Li^+ まで定電流充電したのち、2.84 mA g^{-1} の電流値で2.0 V vs. Li/Li^+ に達するまで定電流放電し放電

容量を求めた。

(2) ピッチ添加量が異なる LCPF の充放電特性評価

ピッチ添加量が異なる炭素コーティングされた LCPF をもちいた三極式ビーカーセルについて、1 サイクル目を 28.4 mA g^{-1} 、2 サイクル目を 142 mA g^{-1} 、3 サイクル目を 284 mA g^{-1} の電流値で $5.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで定電流充電したのち、それぞれ充電と同じ電流値で $2.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ に達するまで定電流放電し、放電容量を求めた。その後、 28.4 mA g^{-1} の電流値で 30 サイクルまで充放電を繰り返し、充放電サイクル特性を評価した。

また、充電上限電位を $5.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ から $5.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$ に変更し 28.4 mA g^{-1} の電流値で定電流充電したのち、 28.4 mA g^{-1} の電流値で $2.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ に達するまで定電流放電し、放電容量を求めた。

3 結果と考察

3.1 LCPF 合成条件の最適化

まず、500、600、700、および 800°C における前駆体粉末のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。 600°C では、 PO_4F 基に由来する 1050 cm^{-1} 近傍のピーク⁴ が観測されたが、 700°C では、このピークは消失し、 850 cm^{-1} 付近にコバルトとリンとの結合に由来するとみられる新たなピークが観測された。これらの結果から、前駆体粉末は 600°C の時、フッ素が脱離せずに PO_4F 基を含む化合物となるが、 700°C 以上ではフッ素が脱

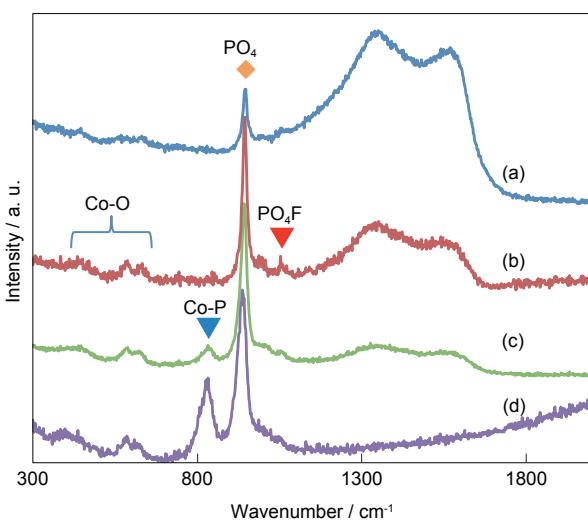


Fig. 1 Raman spectra of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ treated at (a) 500°C (—), (b) 600°C (—), (c) 700°C (—), and (d) 800°C (—).

離し、コバルトとリンとの結合を含む LCPF とは異なる化合物になっていると考えられる。したがって、 600°C を最適な焼成温度とした。

つぎに、前駆体粉末を 600°C にて、30 分、1 時間、および 2 時間焼成した場合の XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。焼成時間が 1 時間のときに単一相の LCPF が観測された。一方で、焼成時間が 30 分および 2 時間の場合は、ともに LCPF だけではなく、 LiCoPO_4 のピークが観測された。これは、はじめに LiCoPO_4 が合成され、つぎに LiF と反応して LCPF が形成される³ ため、焼成時間が 30 分の場合は、未反応の LiCoPO_4 が残ったと考えられる。また、焼成時間が 2 時間の場合には、一度生成した LCPF からフッ素の脱離が起こり、再び LiCoPO_4 へと分解したと考えられる。

なお、今回の最適合成条件では、反応容器の密閉や焼成後の急冷をすることなく単一相の LCPF を合成することができた。この原因は、従来は $700 \sim 800^\circ\text{C}$ の高い温度で焼成されていた¹⁻³ ことに対して、 600°C より低い温度と適切な時間で焼成することにより、フッ素の脱離ならびに PO_4F 基の分解が抑制されたためと考えられる。

3.2 ピッチ添加量が異なる LCPF

まず、LCPF へのピッチの添加量と炭素コーティングされた量との関係を Fig. 3 に示す。ピッチの添加量が 4 mass% の時、炭素コーティングされた量は 1.54 mass% であった (以下、LCPF/C (1.54))。また、ピッチの添加量が 40 mass% の時、炭素コーティングされた量は 17.5 mass% であった (以下、LCPF/C (17.5))。

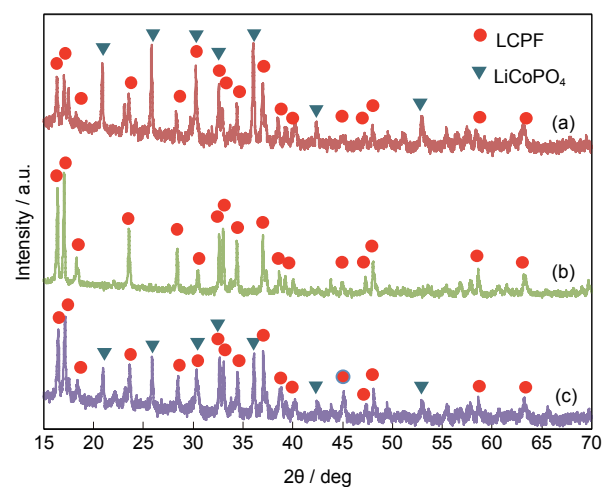


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ treated in tube furnace at 600°C for (a) 30 min (—), (b) 1 h (—), and (c) 2 h (—).

つぎに、粉碎前の LCPF, 未コート-LCPF, LCPF/C (1.54), および LCPF/C (17.5) の SEM 観察結果を Fig. 4 に示す。粉碎前の LCPF は粒子同士が接合し粗大な粒子になっていた。一方、炭素コーティングされた LCPF は焼成後も微細な粒子であることがわかった。また、これらのラマンスペクトルを Fig. 5 に示す。いずれの試料も 1300 cm^{-1} に炭素の欠陥構造に由来するピーク (D-バンド), および 1550 cm^{-1} に炭素の六員環構造に由来するピーク (G-バンド) が観測された。さらに、未コート-LCPF では $400\sim 600$

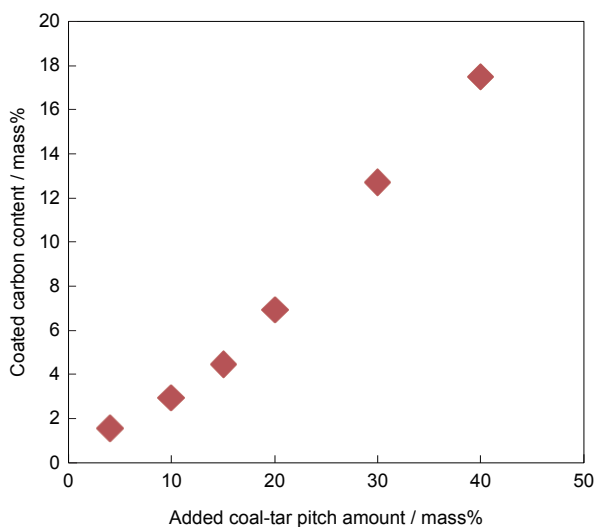


Fig. 3 Relationships added coal-tar pitch amount and coated carbon content.

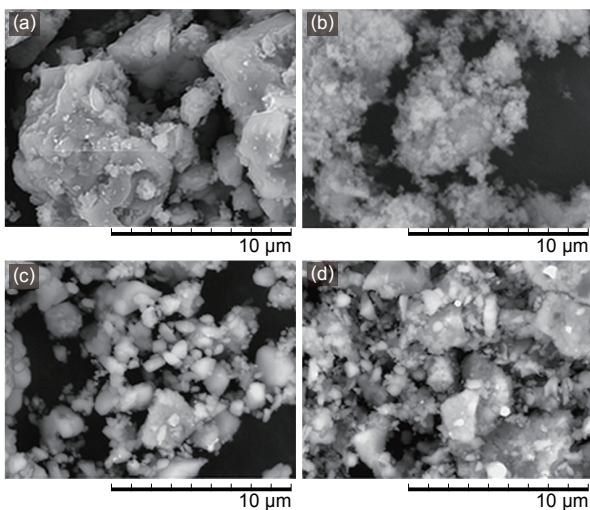


Fig. 4 SEM images of (a) no carbon coated LCPF before pulverizing, (b) no carbon coated LCPF after pulverizing, (c) LCPF/C (1.54) and (d) LCPF/C (17.5).

cm^{-1} にコバルトと酸素の結合に由来するピークが観測されたが、LCPF/C (1.54) および LCPF/C (17.5) では観測されなかった。また、Fig. 5 (b) と (c) を比較すると炭素コーティングされた量が多くなるにしたがい 900 cm^{-1} にある PO_4 基由来のピーク⁵ は観測されなくなることがわかった。これまでに、 PO_4 基を含む LiFePO_4 や LiCoPO_4 では粒子表面に炭素コーティングがされた場合、 900 cm^{-1} 近傍のピーク強度が減少し⁵, $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークも観測されないことが知られている⁶。今回合成した LCPF についても同様に PO_4 基由来のピークが観測されなかった原因として、ピッチの添加量の増加に伴い炭素コーティングされた量が増加したことが考えられる。

また、Fig. 4 に示した (b), (c) および (d) の比較から、ピッチをもちいて炭素コーティングされた LCPF/C は未コート-LCPF に比べて粒子成長していないことがわかる。ピッチには、縮合多環芳香族化合物や遊離炭素が含まれている⁷。この遊離炭素には、熱分解による炭化を経ることなく、LCPF 粒子表面に残留すると考えられる。一方、縮合多環芳香族化合物は加熱によって流動・縮環し、LCPF の一次粒子間に存在することで粒子成長を抑制し、さらにイオン伝導経路の短縮と電子伝導性の付与に寄与していると推測している。

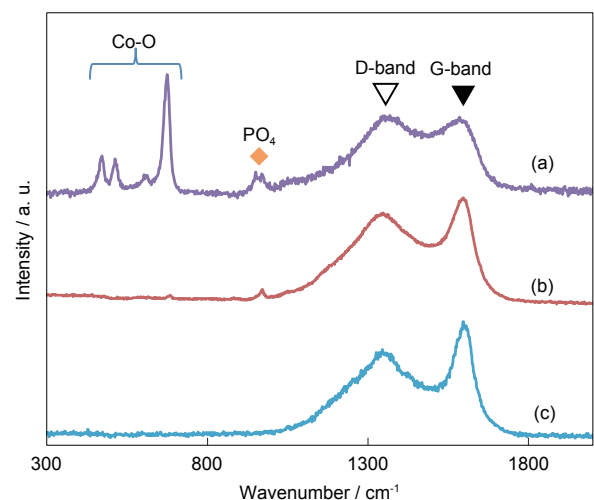


Fig. 5 Raman spectra of (a) no carbon coated LCPF (—), (b) LCPF/C (1.54) (—), and (c) LCPF/C (17.5) (—).

3.3 充放電特性

3.3.1 炭素添加方法の異なる LCPF の充放電特性

炭素添加方法の異なる LCPF の放電曲線を Fig. 6 に示す。いずれも LCPF 特有の 5.0 V vs. Li/Li⁺ 近傍にプラトーをもつ放電曲線¹⁻³が得られた。未コート-LCPF (68.7 mAh g⁻¹) や導電助剤混合-LCPF (101.9 mAh g⁻¹) に比べて、LCPF/C (1.54) (131.2 mAh g⁻¹) はより大きな放電容量が得られた。これは、炭素コーティングにより分極抵抗が減少し、同じ充電電位においてより多くの Li⁺ イオンが脱離したためと考えられる。

3.3.2 ピッチ添加量が異なる LCPF の充放電特性

まず、充放電時の電流値を 28.4 mA g⁻¹, 142 mA g⁻¹, 284 mA g⁻¹ として測定した LCPF/C (1.54) および LCPF/C (17.5) の放電曲線を Fig. 7 に示す。放電電流が 284 mA g⁻¹ の場合、91.7 mAh g⁻¹ (LCPF/C (1.54)) および 101.2 mAh g⁻¹ (LCPF/C (17.5)) と炭素コーティングされた量が増加するにしたがい、放電容量も増加することがわかった。

つぎに、これらの充放電サイクル特性を Fig. 8 に示す。また、LCPF に炭素コーティングされた量と、30 サイクル後の放電容量維持率との関係を Fig. 9 に示す。これらの結果から、炭素コーティングされた量が増加するにしたがい 30 サイクル後の放電容量維持率も増加し、LCPF/C (1.54) の 35% に対して LCPF/C (17.5) は 76% と大幅に改善することがわかった。

既報によると、LiPF₆ を含む有機系電解液をもちい

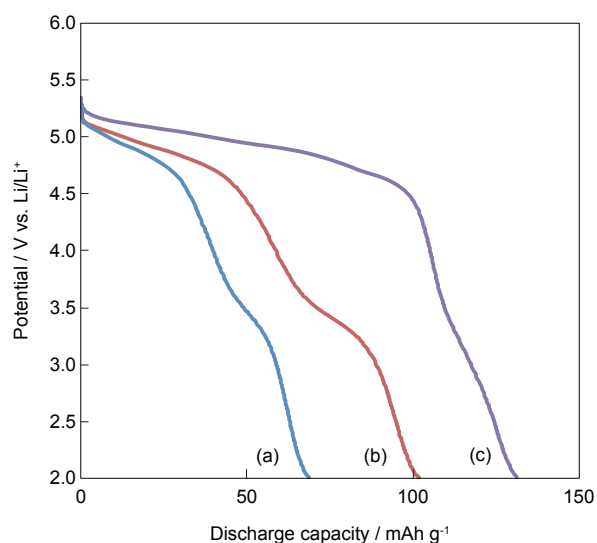


Fig. 6 Discharge capacity of (a) no carbon coated LCPF (—), (b) conductive additive mixed LCPF (—), and (c) LCPF/C (1.54) (—).

て LiCoPO₄ を 5.2 V vs. Li/Li⁺ まで充電した場合、LiCoPO₄ 粒子表面の PO₄ 基が、電解液中の PF₆⁻ と H₂O とが反応して生成する HF と反応し、PO_{4-x}F_x 基に変化することが報告されている⁸。PO₄ 基が PO_{4-x}F_x 基となると、同時に H₂O が発生し、これがさらに PF₆⁻ と反応するため、HF が生成する反応が継続的に起こる。同様に、5.4 V vs. Li/Li⁺ まで充電した時も粒子表面の PO₄ 基と HF との反応が継続的に進むことになると考えられる。

LCPF も PO₄ 基を含むため、充電時には、LiCoPO₄ と同様の反応が進むと考えられるが、3.2 で述べたように炭素コーティングされた量が増加すると粒子表面の PO₄ 基の露出も減少するため、充放電サイクルに

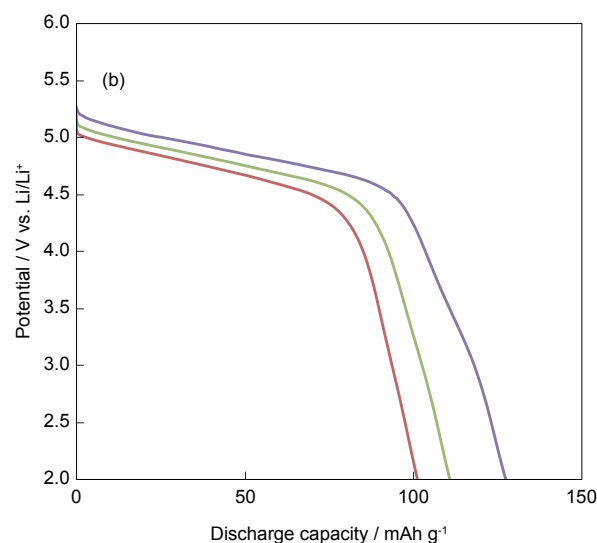
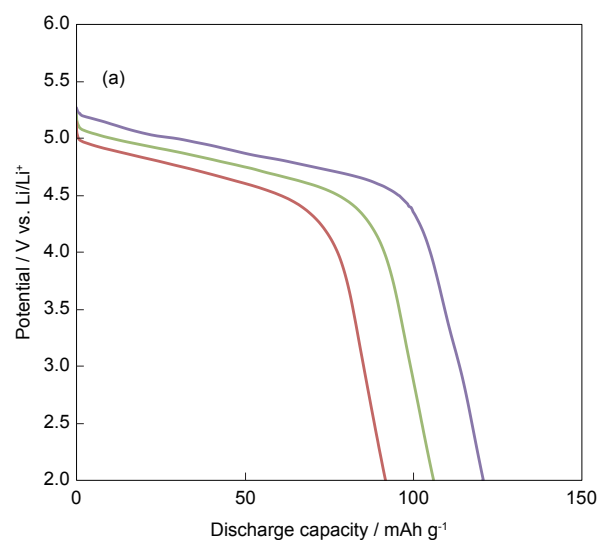


Fig. 7 Discharge capacity of (a) LCPF/C (1.54%) and (b) LCPF/C (17.5). Discharge current is 28.4 mA g⁻¹ (—), 142 mA g⁻¹ (—), and 284 mA g⁻¹ (—).

伴う PO₄ 基と HF との反応が抑制され、放電容量維持率が大幅に改善したと考えられる。

3.3.3 LCPFの充電電位に対する充放電特性の比較

28.4 mA g⁻¹ の電流値で 5.4 V vs. Li/Li⁺ または 5.6 V vs. Li/Li⁺ まで充電した LCPF/C (1.54) および LCPF/C (17.5) を、28.4 mA g⁻¹ の電流値で 2.0 V vs. Li/Li⁺ まで放電したときの放電曲線を Fig. 10-1 および Fig. 10-2 に示す。5.4 V vs. Li/Li⁺ まで充電した場合、炭素コーティングされた量にかかわらず LCPF/

C の放電容量は同等であったが、5.6 V vs. Li/Li⁺ まで充電した場合、LCPF/C (17.5) の放電容量は、1 電子反応分 (142 mAh g⁻¹) を超える 171.6 mAh g⁻¹ が得られた。これは、LCPF がより貴な電位まで充電されることにより、より多くの Li⁺ イオンが充放電反応に関与し、さらに炭素コーティングされた量が増えることによって充電時の LCPF 表面における電解液中の HF との反応が抑制された結果、放電容量が増加したと推測している。

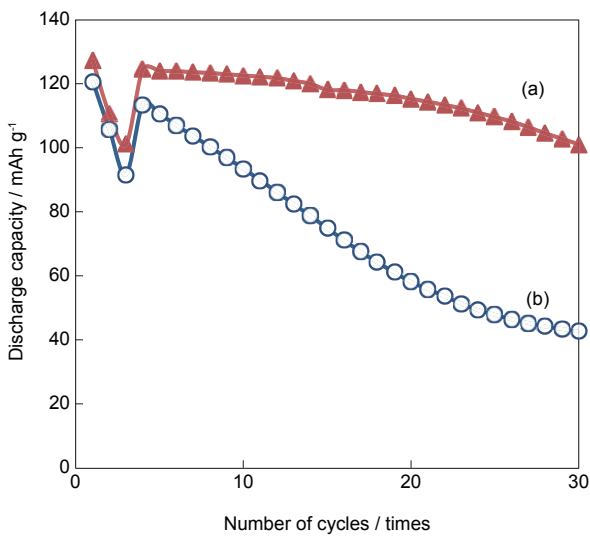


Fig. 8 Cycle life performance of (a) LCPF/C (1.54) (○) and (b) LCPF/C (17.5) (▲).

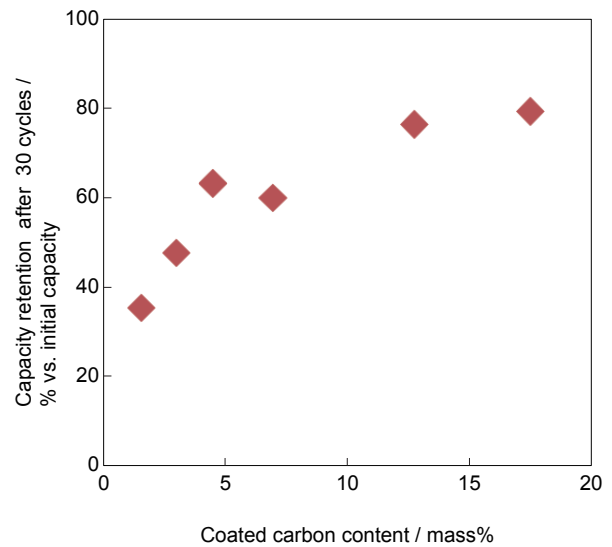


Fig. 9 Capacity retention after 30 cycles of LCPF/C with different carbon content.

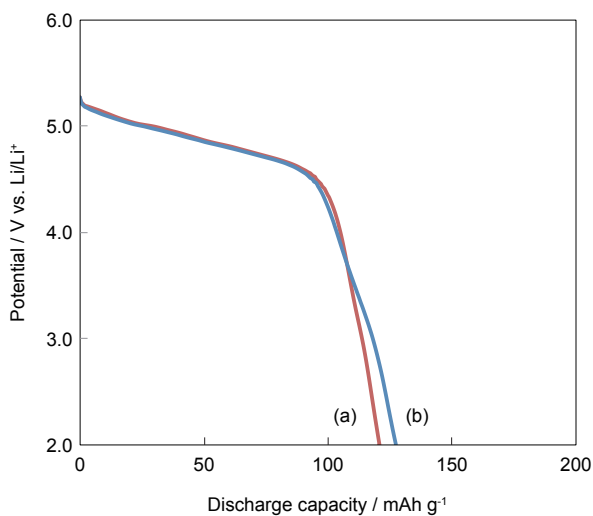


Fig. 10-1 Discharge capacity when charged at 5.4 V vs. Li/Li⁺ of (a) LCPF/C (1.54) (—) and (b) LCPF/C (17.5) (—).

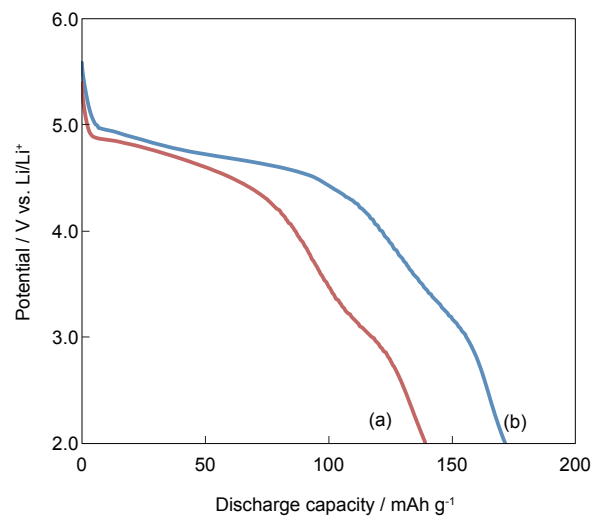


Fig. 10-2 Discharge capacity when charged at 5.6 V vs. Li/Li⁺ of (a) LCPF/C (1.54) (—) and (b) LCPF/C (17.5) (—).

なお, グラファイトは, アニオンインターカレーションにより 90 mAh g^{-1} 程度の放電容量を示すこと⁹や, 大きな比表面積を持つ導電助剤は $5.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで充電した時, アニオン吸着により 50 mAh g^{-1} 程度の放電容量を示すことが報告されている¹⁰. LCPF/C (17.5) にコーティングされた炭素をグラファイト相当として, アニオンインターカレーションの放電容量およびアニオン吸着容量を計算すると, それぞれ 15.8 および 10 mAh g^{-1} 程度となる. 今回 LCPF/C (17.5) で得られた放電容量から, これらを差し引いても 142 mAh g^{-1} を超えており, 1 電子反応以上の Li イオンが動作していることが示唆される.

4 結言

LCPF の合成条件を検討し, 簡便な固相法で単一相の LCPF を合成する条件を見出した. また, 炭素コーティングするための原料にピッチをもちい, 添加量を最適化した結果, 粒子成長が抑制され, かつ表面露出の少ない炭素コーティングができた. さらに, ピッチ添加量を増加させると LCPF 粒子表面に炭素コーティングされた量が増加し, 充放電サイクル特性が大幅に改善した. このとき, $5.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで充電することで, 従来報告されていなかった 1 電子反応を超えた Li⁺ イオンの動作を示唆する 171.6 mAh g^{-1} の放電容量が得られた.

参考文献

1. S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, and J. Yamaki, *J. Power Source*, **140**, 565 (2005).
2. N. R. Khasanova, A. N. Gavrilov, E. V. Antipov, K. G. Bramnik and H. Hibst, *J. Power Sources*, **196**, 355 (2011).
3. X. Wu, Z. Gong, S. Tan, and Y. Yang, *Power Sources*, **220**, 122 (2012).
4. Q. D. Truong, M. K. Devaraju, Y. Ganbe, T. Tomai, and I. Honma, *Electrochim. Acta*, **127**, 245 (2014).
5. Y. Wang, Z. Liu, and S. Zhou, *Electrochim. Acta*, **58**, 359 (2011).
6. E. Markevich, R. Sharabi, O. Haik, V. Borgel, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, N. Schall, and C. Stinner, *Power Sources*, **196**, 6433 (2011).
7. H. Akamatu and H. Takahashi, *Tanso*, **3**, 95 (1951).
8. E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, N. Schall, and C. Bruenig, *Electrochem. Commun.*, **15**, 22 (2012).
9. H. Fan, L. Qi, M. Toshio, and H. Wang, *Solid State Ionics*, **304**, 107 (2017).
10. D. Wang, J. Xiao, W. Xu, Z. Nie, C. Wang, G. Graff, and J. Zhang, *Power Sources*, **196**, 2241 (2011).