

リチウムイオン電池用マンガン置換 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ポリアニオン正極活物質 の合成とその電気化学特性

Synthesis of Polyanion Compound Positive Active Material of Mn Partially Substituted $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ for Lithium-ion Battery and Its Electrochemical Characteristics

藤井 明博* 柏 雄太* 藤野 有希子* 河本 真理子*
田 潤 徹* 稲 益 徳 雄* 村 田 利 雄*

Akihiro Fujii Yuta Kashiwa Yukiko Fujino Mariko Kohmoto
Toru Tabuchi Tokuo Inamasu Toshio Murata

Abstract

As a positive active material of lithium-ion batteries with noble potential than LiFePO_4 , $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ where Fe was partially substituted by Mn has been synthesized by solid phase reaction. The overall discharge capacity decreased with increase in Mn content, while the potential of higher plateau of two steps discharge curve became closed to that of LiMnPO_4 . The capacity of higher plateau region showed maximum value at $x = 0.875$. This composition material of $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ turned out to exhibit both high potential almost same as LiMnPO_4 and larger discharge capacity than that of it. The electric conductivity decreased with increase in Mn content; however, two obtained values for $x = 0.75$ and 0.875 became higher far from one expected from this content dependency. This deviation was suggested to be derived from the existence of carbon synthesized at the heating process. In particular, the discharge capacity of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ synthesized by hydrothermal reaction was found out to be 165 mAh g^{-1} . This higher value of capacity was confirmed in the composition range of $0.8 \leq x \leq 0.95$.

Key words: Manganese substitution; $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ positive; Hydrothermal reaction

1 序論

ポリアニオン正極活物質の一つであるリン酸鉄リチウム " LiFePO_4 " を用いたリチウムイオン電池は、一部

* 研究開発センター 第三開発部

で実用化されている。LiFePO₄は、それ自身の電子伝導性が低いことから、適切な方法でカーボンを担持させることが重要であり¹⁾、この基本技術によって高性能化が可能である。しかしながら、LiFePO₄の理論容量は170 mAh g⁻¹であり、可逆電位は約3.4 V vs. Li/Li⁺と既存のLiCoO₂の場合と比較して卑な値であることから、これらの4 V級活物質よりもエネルギー密度は小さくなる。したがって、エネルギー密度を向上させるためには、さらに貴な可逆電位を有するポリアニオン正極活物質を用いる必要がある。ポリアニオン活物質の電位は遷移金属とポリアニオン部位とのイオン結合性の強さによって変わり、この結合性が強ければ電位は卑に、弱ければ貴になる²⁾。そこで、Feよりも少しだけイオン結合性が弱くなるMnで置換し、LiFePO₄より貴な可逆電位を有するポリアニオン正極活物質の開発を目指した。その結果、LiMn_xFe_(1-x)PO₄のある範囲のMnの置換量においては、LiFePO₄より貴であるLiMnPO₄と同じ可逆電位で大きな容量を示し、高いエネルギー密度を実現できること、および、Feの一部をMnで置換した場合の可逆容量を大きくするためには、その合成方法も重要であることを明らかにすることができた。本報告は、このMn置換ポリアニオン正極活物質の合成方法とその電気化学的特質に焦点をあててのべたものである。

2 実験

2.1 固相法による Mn 置換 LiMn_xFe_(1-x)PO₄ の合成

Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, FeC₂O₄·2H₂O, NH₄H₂PO₄ および Li₂CO₃ を所定の組成比になるように秤量し、直径1 cmのジルコニアボールを入れたボールミル容器に移した後、少量の2-プロパノールを加えて遊星形ボールミルで2時間湿式粉碎した。得られたペースト状の原料混合物をアルミナ製容器に移して、真空ガス置換炉を用い、窒素雰囲気中で700℃で2時間加熱することによりLiMn_xFe_(1-x)PO₄を得た。

2.2 水熱法による Mn 置換 LiMn_xFe_(1-x)PO₄ の合成

MnSO₄·5H₂O, FeSO₄·7H₂O, (NH₄)₂HPO₄, および LiOH·H₂O を所定の組成比になるように秤量し、精製水にアスコルビン酸とともに溶解させ、析出物を含む分散液とした。これを反応槽に移して170℃で15時間水熱合成することによりLiMn_xFe_(1-x)PO₄を得た。

2.3 粉末 X 線回折 (XRD) 分析

合成した各組成の活物質の結晶構造をしらべるために、乳鉢で粉碎したのち、CuKα線を用いてXRD分

析をおこなった。

2.4 粉体抵抗測定

固相法により合成した各組成の活物質の粉体抵抗を測定した。直径6 mmの絶縁体の筒の中に0.05 gの粉末を入れた後、両側からプローブではさみ、ハンドプレス機を用いて22 MPaの圧力を加えた状態の抵抗を二端子法により測定した。

2.5 電気化学特性評価

合成した各組成の活物質にカーボン担持処理を施した後、正極活物質、導電剤であるアセチレンブラックおよびバインダーとしてPVdFを80:8:12の質量比で混合し、NMPを加えてペーストを作製した。このペーストをアルミニウムメッシュ集電体上の両面に塗布したのち、80℃で乾燥してNMPを除去してから、プレスをおこなった。その後、150℃で5時間以上の真空乾燥をおこない、極板中の水分を除去して正極とした。負極には、厚さ300 μmのリチウム金属箔をSUS316製のメッシュ集電体に貼り付けたものを使用した。また、電解液には1 mol dm⁻³ LiPF₆ EC/EMC/DMC 混合溶液を使用した。電気化学特性評価は、参照極としてリチウム金属箔を用いた三電極式の試験セルで、フラッドド条件下でおこなった。その充放電容量確認試験は、つぎの条件でおこなった。

温度：20℃

充電：0.01 CmA で4.5 V vs. Li/Li⁺まで、その後、定電圧充電を合計150 h おこなった。

放電：0.01 CmA で2.0 Vまで。

3 結果および考察

まず、固相法によって得られた活物質のXRD分析結果をFig. 1に示す。Mnの置換量にかかわらず、いずれの組成回折ピークもLiFePO₄およびLiMnPO₄に帰属されることから、斜方晶系のPnmaに分類される結晶であることが明らかになった。また、回折ピークは、Mnの置換量が増加するにつれてLiFePO₄のピーク位置からLiMnPO₄のピーク位置に向かって低角度側にシフトしていることがわかる。このことは、結晶の格子体積がMnの置換量とともに増大していることを意味している。すなわち、添加したMnがFeとは別の相を形成することなく、結晶内でMnとFeとの固溶体を形成しているものと考えられる。

つづいて、LiMn_xFe_(1-x)PO₄の電気化学特性を検討するために充放電試験をおこなった。LiMn_xFe_(1-x)PO₄に占めるMnの置換量と放電容量との関係をFig. 2に

示す。各組成での放電容量は、組成中の Mn の置換量が増加するにつれて減少する傾向を示した。また、このときの放電特性を Fig. 3 に示す。LiMn_xFe_(1-x)PO₄ の放電特性は二段階に分かれることがわかる。一段目のプラトーの電位は Mn 置換量の増加とともに上昇し、LiMnPO₄ に近づく傾向も認められる。この領域の容量は x = 0.875 の組成において最大となり、それ以上 Mn 置換量を増加させても増えることはなかった。この組成は LiMnPO₄ と同じ放電電位で、これよりも大きな放電容量が得られていることから、LiFePO₄ に代わるより貴な電位のポリアニオン正極活物質として有望な組成であるといえる。

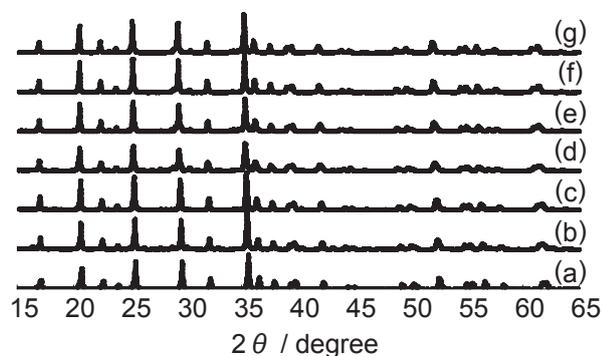


Fig. 1 XRD patterns of various pulverized samples of LiMn_xFe_(1-x)PO₄ synthesized by solid phase reaction. (a) x = 0.125, (b) x = 0.25, (c) x = 0.375, (d) x = 0.5, (e) x = 0.625, (f) x = 0.75, (g) x = 0.875.

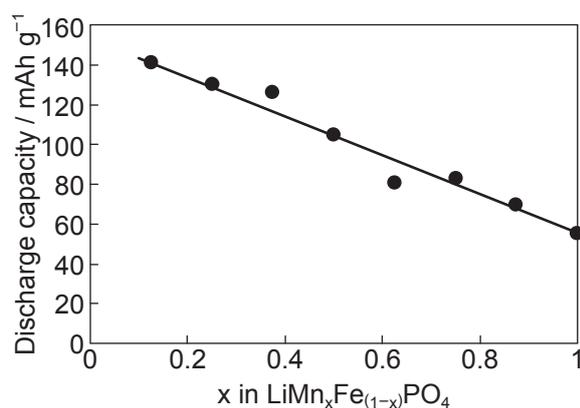


Fig. 2 Change in discharge capacity for positive electrode as a function of Mn content for LiMn_xFe_(1-x)PO₄ active materials synthesized by solid phase reaction.

Temperature: 20 °C.

Charge: 0.01 CmA to 4.5 V vs. Li/Li⁺ followed by constant voltage for total 150 hours.

Discharge: 0.01 CmA to 2.0 V vs. Li/Li⁺.

また、LiMn_xFe_(1-x)PO₄ 粉末の電気伝導度を評価するために粉体抵抗を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。LiMn_xFe_(1-x)PO₄ の Mn 置換量の増加にともなって電気伝導度は低下する傾向を示した。しかしながら、LiMn_{0.875}Fe_{0.125}PO₄ (x = 0.875) の組成では、この傾向に反して他の組成よりも高い電気伝導度が得られた。なお、LiMnPO₄ (x = 1) は粉体抵抗が高く、同一条件では抵抗計の測定限界を超えるために測定することができなかった。その値としては、10⁻¹⁰ S cm⁻¹ 以下との報告例もあり³⁾、他の LiMn_xFe_(1-x)PO₄ よりも抵抗が高いといえる。この LiMn_{0.875}Fe_{0.125}PO₄ の高い電気伝導

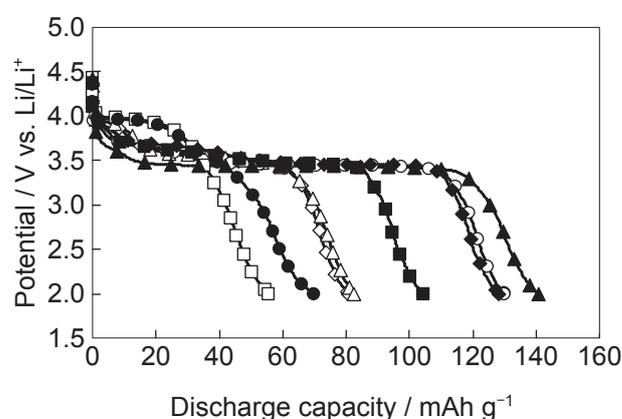


Fig. 3 Discharge characteristics of positive electrode with active materials of LiMn_xFe_(1-x)PO₄ synthesized by solid phase reaction.

▲ x = 0.125, ○ x = 0.25, ◆ x = 0.375, ■ x = 0.50, ◇ x = 0.625, △ x = 0.75, ● x = 0.875, □ x = 1. Temperature: 20 °C.

Charge: 0.01 CmA to 4.5 V vs. Li/Li⁺ followed by constant voltage for total 150 hours.

Discharge: 0.01 CmA to 2.0 V vs. Li/Li⁺.

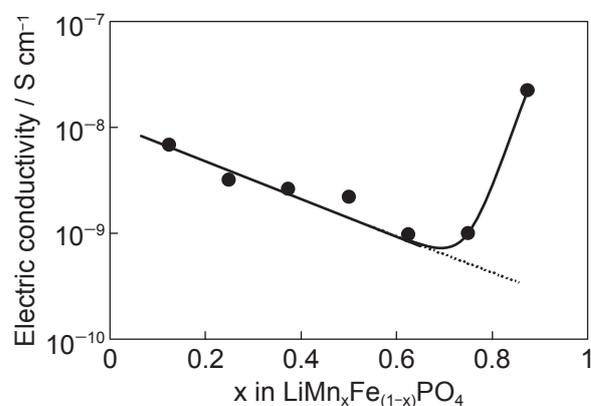


Fig. 4 Change in electrical conductivity as a function of Mn content for LiMn_xFe_(1-x)PO₄ active material synthesized by solid phase reaction.

度の原因を調査するために、カーボン含有量の測定をおこなった。その結果を Table 1 に示す。多くの組成においてカーボンが検出されない中で、 $x = 0.75, 0.875$ の組成のみカーボンの存在が認められた。このカーボンは、酢酸マンガンおよび、シユウ酸鉄の熱分解物がカーボン源になっていると考えられ、少量の Fe の存在によって、焼成段階においてカーボンが生成しやすい環境になっているものと推察される。このカーボンにより $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ の電気伝導度が高い値を示しているものと考えられる。 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ も、少量のカーボンの存在により、その電気伝導度は、Fig. 4 に破線で示す Mn 置換量の増大にともなう直線的な低下の傾向から外れて高い値を示している。このことから、 $0.75 < x < 1$ の領域においては、 $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ のように、カーボン含有量が多く、電気伝導度が高く、電気化学的特性にすぐれた組成が存在する可能性があると考えられる。

ポリアニオン正極活物質の特性に影響をおよぼす因子として、カーボンコート手法¹⁾の他に一次粒子の大きさをあげることができる。固相法においては合成後の粉体の一次粒子が大きくなりやすいために、ポリアニオン正極活物質の特性をひきだすことが困難である。そこで、 $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ をはじめとして、Mn 置換量が多い領域のいくつかの組成について微小な一次粒子を合成することが可能な水熱法による合成をおこない、それらの放電試験を実施した。

水熱法により合成した $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ の放電曲線を Fig. 5 に示す。なお、比較のために、固相法により合成したものも合わせて示す。水熱法により合成したものは約 140 mAh g^{-1} という固相法のものよりはるかに大きい放電容量が得られた。これは、水熱法で合成した粒子が小さいことに加えて、前駆体溶液の酸化防止のために加えているアスコルビン酸がカーボン源となることで粒子表面を均一にカーボンコートできているためと考えられる。また、 $x = 0.8, 0.85, 0.9, 0.95$ の組成の放電容量を Fig. 6 に示す。いずれの組成においても $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ と同様に大きな放電容量が得られることがわかった。特に、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ においては、 165 mAh g^{-1} という理論容量に近い値が得られた。したがって、 $0.8 \leq x \leq 0.95$ の組成において、 LiFePO_4 より貴である LiMnPO_4 と同じ可逆電位で大きな容量を示し、高いエネルギー密度を実現できる。また、その合成方法を適切にすることによって、その電気化学的特性を大幅に改善できるようになるといえる。

Table 1 Carbon content in positive active materials of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ synthesized by solid phase reaction.

x in $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$	Carbon content / mass %
0.125	Undetected
0.25	Undetected
0.375	Undetected
0.50	Undetected
0.625	Undetected
0.75	0.28
0.875	0.61
1	Undetected

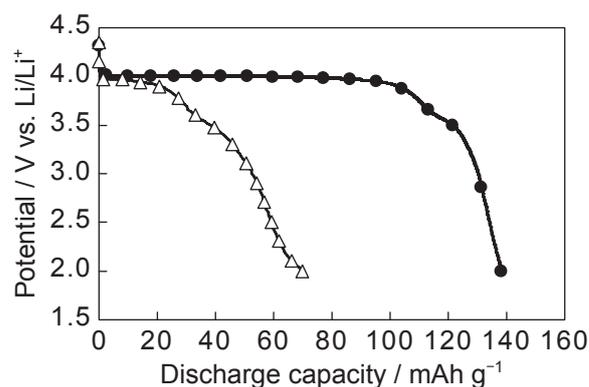


Fig. 5 Discharge characteristics of positive electrode with active materials of $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ (●) synthesized by hydrothermal reaction and $\text{LiMn}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{PO}_4$ (△) by solid phase reaction.

Temperature: 20°C .

Charge: 0.01 CmA to $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ followed by constant voltage for total 150 hours.

Discharge: 0.01 CmA to $2.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

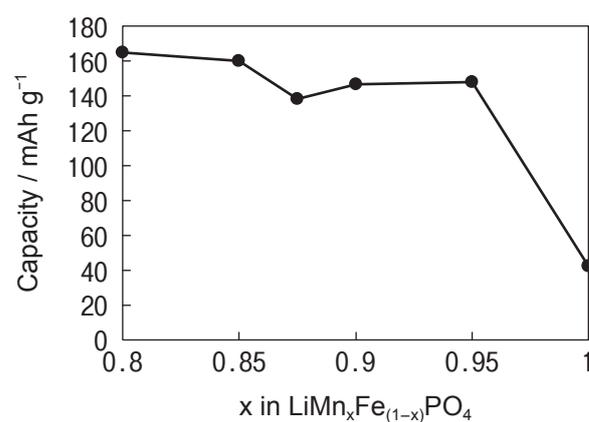


Fig. 6 Discharge capacity as a function of Mn content for $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($0.8 \leq x \leq 1$) positive active materials synthesized by hydrothermal reaction.

Temperature: 20°C .

Charge: 0.01 CmA to $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ followed by constant voltage for total 150 hours.

Discharge: 0.01 CmA to $2.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

4 結論

ポリアニオン正極活物質 LiFePO_4 よりも貴な可逆電位を有する Mn 置換ポリアニオン正極活物質の合成方法を検討した。その結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) 固相法により合成した $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ における $x = 0.75, 0.875$ の組成は、他の組成が示す電気伝導度の傾向とは異なり、高い電子伝導度を示すとともに、活物質中にカーボンの存在が認められる。
- (2) 水熱法により合成した $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ は、約 165 mAh g^{-1} の大きな放電容量が得られる。
- (3) Mn 置換ポリアニオン正極活物質においては、 $0.8 \leq x \leq 0.95$ の組成において、高いエネルギー密度を実現できるとともに、その合成方法を適切にすることによって、その電気化学的特性を大幅に改善できる。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO 技術開発機構) 委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」により実施したものである。

文 献

- 1) Y. Yasunaga, T. Egawa, H. Nakagawa, T. Inamasu, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 27 (2008).
- 2) A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (3), A224 (2001).
- 3) C. Delacout, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon and C. Masquelier, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (5), A913 (2005).