

リチウムイオン電池用 $\text{Li}_{2-x}\text{M}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) 正極活物質の水熱反応による合成と その電気化学特性

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Li}_{2-x}\text{M}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) Positive Active Materials by Hydrothermal Process for Li-ion Cells

安 富 実 希* 遠 藤 大 輔* 片 山 禎 弘*
温 田 敏 之* 村 田 利 雄*

Miki Yasutomi Daisuke Endo Yoshihiro Katayama
Toshiyuki Nukuda Toshio Murata

Abstract

Polyanionic Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) positive active materials are expected to be suitable for the application to advanced Li-ion cells because of their higher theoretical capacity of ca. 330 mAh g^{-1} by two electrons reaction change in addition to their superior thermal stability. However, their poor electrochemical reactivity must be improved by enhancing their electronic and lithium ion conductivity. As for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ material in this work, the partially substituted materials for Mn with Fe or for SiO_4 with PO_4 have been synthesized by hydrothermal process. In particular, it was found that $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$ positive electrode shows large discharge capacity of 202 mAh g^{-1} at 0.025 mA cm^{-2} . The substitution for SiO_4 with PO_4 was also found to enhance the high rate capability of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; for example, the discharge capacity of $\text{Li}_{1.9}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{0.9}(\text{PO}_4)_{0.1}$ at current density of 0.25 mA cm^{-2} reaches the value of 59% of that at 0.025 mA cm^{-2} in contrast with the low value of 23% in the case of absence of its substitution. Furthermore, the partially substituted materials for Mn with Fe or for SiO_4 with PO_4 of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ allows the improvement of reversible charge-discharge reaction.

Key words: Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$); Hydrothermal process; Partially substituted materials

1 緒言

近年, LiCoO_2 , LiNiO_2 および LiMn_2O_4 の正極活物質とカーボンの負極活物質とを組み合わせた既存のり

* 研究開発センター 第二開発部

チウムイオン電池に代わる高出力用途の中大形リチウムイオン電池の研究開発が精力的に進められている。ポリアニオン構造の正極活物質の一つであるオリビン構造の LiMPO_4 ¹⁾ (M: 遷移金属) は、すぐれた熱安定性をもつという特長があり、大形リチウムイオン電池用の正極活物質として、その技術開発が進められている^{2,3)}。同じくポリアニオン構造の $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は、2電子反応が可能な組成式をもち、その理論放電容量が 333 mAh g^{-1} と大きく、低コスト化および高い安全性が期待できるために、次世代の高容量正極活物質として注目されている。しかしながら、この活物質には、電子およびリチウムイオンの伝導性が低いという問題がある⁴⁾。また、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は、2電子反応による充放電が期待できる正極活物質であるが、1電子反応以上のLiを脱離すると結晶構造が崩壊して、繰り返し充放電をおこなうことができない⁴⁾。これを改善する方法の一つとして、Mnの一部を他の遷移金属で置換した $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{SiO}_4$ の検討がおこなわれている⁵⁾。これまでに、われわれは、 $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ を固相反応にて合成して、その電気化学的特性を調べたところ、 $x = 0.1$ において、 $x = 0$ の約2倍のすぐれた高率放電性能が得られることを明らかにした⁶⁾。また、活物質粒子を微粒化するこは、電子の伝導経路およびリチウムイオンの拡散経路が短縮されることによって、高率放電性能が改善されるものと考えられる。本研究では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の伝導性の改善を目的として、ナノサイズの SiO_2 を用いた水熱反応による微粒子の $\text{Li}_{2-x}\text{M}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ (M = Fe, Mn) 正極活物質の合成をおこない、その物性と電気化学的特性との関係調べたので、その結果を報告する。

2 実験

2.1 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ ($y = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 活物質の合成

0.2 mol の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ および 0.05 mol の 10 nm サイズの SiO_2 を 100 cm^3 のイオン交換水と混合した。その後、超音波洗浄器にて分散したものを、0.0033 mol の L-アスコルビン酸ならびに 0.05, 0.0375, 0.025, 0.0125 または 0 mol の $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 0, 0.0125, 0.025, 0.0375 または 0.05 mol の $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解した 50 cm^3 のイオン交換水と混合した。その後、耐压容器に投入して、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ で 16 h 保持して水熱反応をおこなった。これを蒸留水でろ過・水洗後、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥して $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ ($y = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 粉末を得た。

さらに、つぎの方法で、カーボン担持をおこなった。得られた粉末、ポリビニルアルコール (PVA)、シヨ糖およびポリエチレングリコール (PEG) を混合した後に、蒸留水を滴下しながら十分に混練してペースト状にした。これをセラミック容器に移し、電気炉で N_2 雰囲気下、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 h の熱処理をおこなった。

2.2 $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 活物質の合成

0.2 mol の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 0.05, 0.049, 0.0475, 0.045, 0.0425 または 0.04 mol の 10 nm サイズの SiO_2 , 0, 0.001, 0.0025, 0.005, 0.0075 または 0.01 mol の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を 100 cm^3 のイオン交換水と混合した後に超音波洗浄器にて分散したものを、0.0033 mol の L-アスコルビン酸を溶解した 50 cm^3 のイオン交換水に 0.05 mol の $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解したものと混合した。その後、耐压容器に投入して、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ で 16 h 保持して水熱反応をおこなった。これを蒸留水でろ過・水洗後、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥して $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 粉末を得た。得られた粉末は、上記と同じ方法で、カーボン担持をおこなった。

2.3 活物質の特性調査

得られた粉末の結晶構造は XRD で、表面状態は SEM で調べた。また、その電気化学的特性はつぎのようにして調べた。まず、活物質と、導電材としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとの混合物 (質量比 80 : 10 : 10) に NMP を加えてペーストを得た。さらに、そのペーストを、Al 箔集電体に塗布した後、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥して、定圧でプレスして、厚さを調整することによって電極を作製した。作製した電極を作用極、金属リチウム箔を対極、エチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) 混合溶媒に 1.2 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解したものを電解液として、ラミネートセルにて、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ で、 0.025 mA cm^{-2} の定電流にて $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで充電した後に、同じ大きさの定電流にて $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで放電して初期の充放電特性を調べた。また、その高率放電性能は、作製した電極を作用極、金属リチウム箔を対極および参照極、EC / DEC 混合溶媒に 1.2 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解したものを電解液として、3 電極式のビーカーセルにて、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で、 0.025 および 0.25 mA cm^{-2} の定電流にて $4.9 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで充電した後に、同じ大きさの定電流にて $2.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで放電して調べた。

3 結果および考察

3.1 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ ($y = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 活物質の合成と特性評価

水熱反応により合成した $y = 1$ の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の粒子の形態を SEM にて観察したものを Fig. 1 に示す。0.1 μm よりも小さい一次粒子が凝集して 0.1 ~ 1 μm 程度の二次粒子を形成している。このことから、ナノサイズの SiO_2 を用いた水熱反応により、微粒子の活物質を合成できることがわかる。水熱反応により合成した後にカーボン担持した $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ ($y = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 活物質の結晶構造を XRD で調べた結果を Fig. 2 に示す。いずれも、不純物は形成されておらず、空間群 $Pmn2_1$ に帰属される Li_3PO_4 構造をもつ。これらの格子定数の変化を $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ の y の値に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。a 軸長および b 軸長は、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ の y の値が大きくなるほど、小さくなる傾向を示す。c 軸長は、 $y = 0.25$ の場合に最も小さい値を示すが、それ以上の組成では、 y の値が大きくなるほど、大きくなる傾向を示す。これらの結果から、 y が 0 から 1 に変化した場合にも $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ は単一相を示し、Fe と Mn とが固溶しているものと考えられる。これらの 1 サイクル目の充放電挙動を Fig. 4 に、その放電容量を y の値に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。 y の値が 0.5 以下では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ と同様になだらかな放電曲線を示す。一方、 y の値が 0.75 の場合は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ に観察されるプラトーと $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のなだらかな放電曲線との 2 段階の放電曲線を示す。その放電容量は、 $y = 0.5$ の場合に最も大きな値である 202 mAh g^{-1} を示す。これは、式量あたり 1.2 電子反応に相当して、Fe および Mn の価数が (+2) から (+3) に酸化される反応だけでなく、

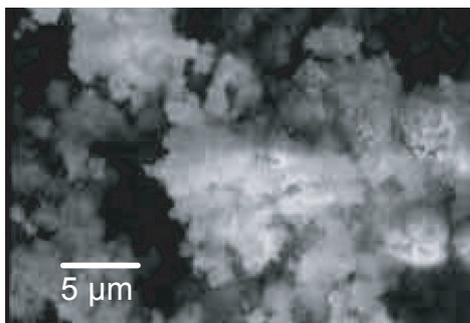


Fig. 1 SEM image of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ powder synthesized by hydrothermal process.

(+3) からさらに (+4) に酸化される反応もおきていることがわかる。 y の値に対する放電容量の変化の傾向は、 y の値が 0 から 0.5 まで増加すると、これにともなって放電容量が増加するが、 y の値が 0.5 よりも増加すると放電容量が減少する。その理由として、 y の増加にともなって、電子伝導度が $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ よりも約 2 桁高い $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の性質の寄与の増大によって、

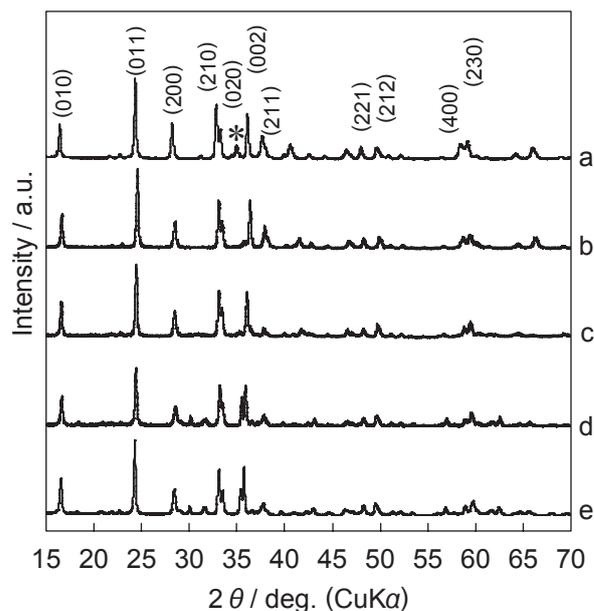


Fig. 2 XRD patterns of carbon-loaded $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ powders. a, $y = 0$; b, $y = 0.25$; c, $y = 0.5$; d, $y = 0.75$; e, $y = 1$. * Unindexable.

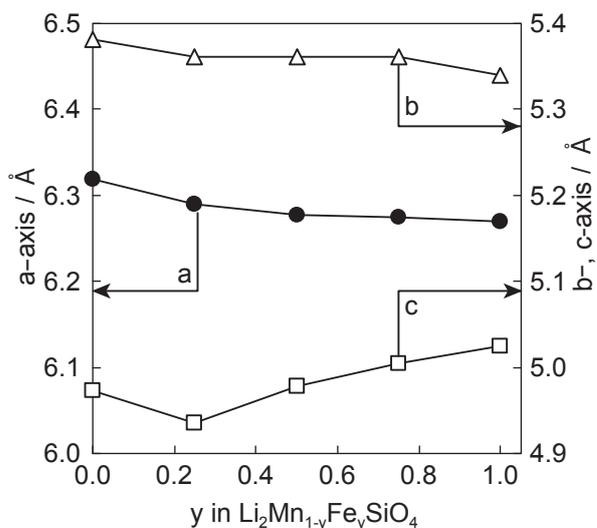


Fig. 3 Change in lattice parameters as a function of y for carbon-loaded $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$. a-axis ●, b-axis △, c-axis □.

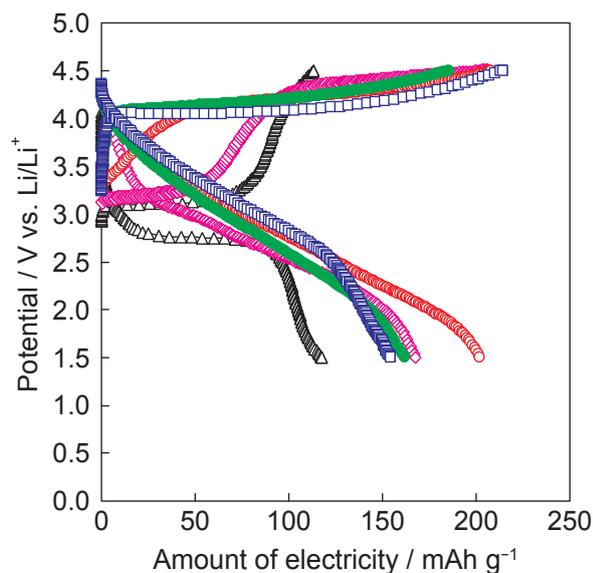


Fig. 4 Initial charge-discharge characteristics of carbon-loaded $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ positive electrode at 60°C . \square $y = 0$, \bullet $y = 0.25$, \circ $y = 0.5$, \diamond $y = 0.75$, and \triangle $y = 1$.

Electrolyte: $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC/DEC} = 3/7$ in volume.

Counter and reference electrodes: Metallic Li.

Charge: Constant current density of 0.025 mA cm^{-2} to $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

Discharge: Constant current density of 0.025 mA cm^{-2} to $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

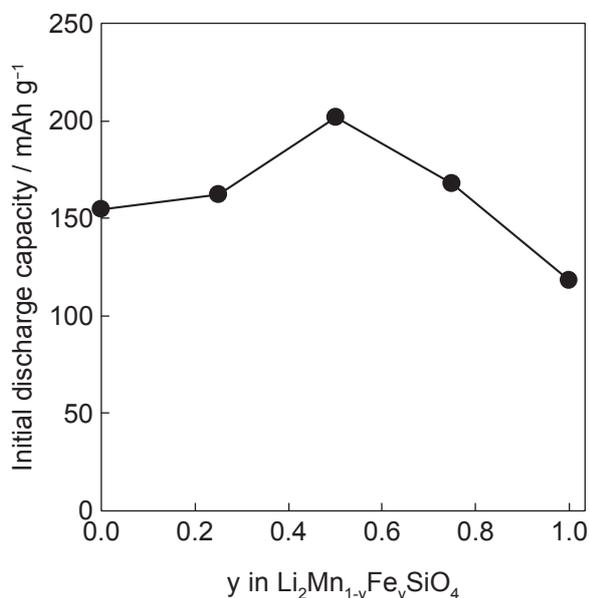


Fig. 5 Change in initial discharge capacity as a function of y for carbon-loaded $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ electrodes at 60°C .

Electrolyte: $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC/DEC} = 3/7$ in volume.

Counter and reference electrodes: Metallic Li.

Charge: 0.025 mA cm^{-2} to $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

Discharge: 0.025 mA cm^{-2} to $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

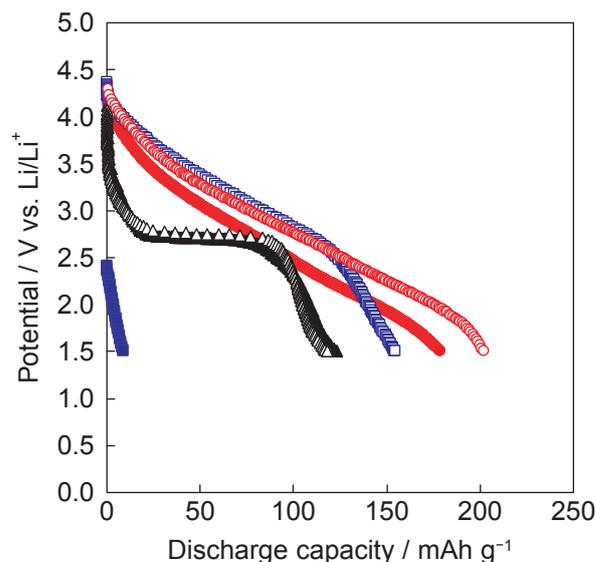


Fig. 6 Discharge characteristics of carbon-loaded $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ positive electrodes at 1st (\square $y = 0$, \circ $y = 0.5$, \triangle $y = 1$) and 3rd (\blacksquare $y = 0$, \bullet $y = 0.5$, \blacktriangle $y = 1$) cycles at 60°C .

Electrolyte: $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC/DEC} = 3/7$ in volume.

Counter and reference electrodes: Metallic Li.

Charge: 0.025 mA cm^{-2} to $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

Discharge: 0.025 mA cm^{-2} to $1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は Mn の $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ および $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の 2 電子反応の挙動が顕著になるが、 y が 0.5 を超えると、Fe の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の 1 電子反応に従う $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ⁷⁾ の挙動が顕著になることに起因することが考えられる。 $y = 0, 0.5$ および 1 の $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ の 1 および 3 サイクル目の放電挙動を Fig. 6 に示す。その 3 サイクル目の放電挙動は、 $y = 0$ では、ほとんど容量が得られないのに対して、 $y = 1$ では、その放電挙動にほとんど変化はなく、 $y = 0.5$ では、放電容量がやや低下するものの、放電挙動は 1 サイクル目と同様である。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は Li の引抜により結晶構造が崩壊して、繰り返し充放電をおこなうことができないが⁶⁾、Mn の一部を Fe で置換することにより、このように繰り返し充放電が可能となることが明らかになった。

3.2 $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 活物質の合成と特性評価

水熱反応により合成した後にカーボン担持した $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 活物質の結晶構造を XRD で調べた結果を Fig. 7 に示す。いずれも、主相は空間群 $Pmn2_1$ に帰属され、 Li_3PO_4 構造をもち、 x が 0.15 以上では、 LiMnPO_4 相が顕著に

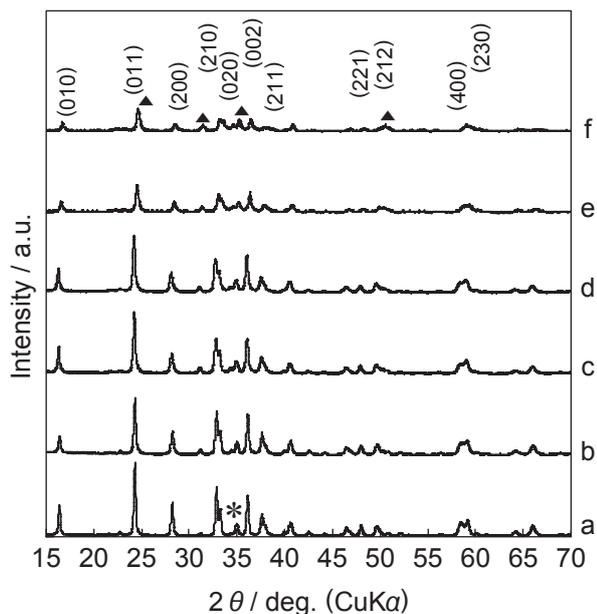


Fig. 7 XRD patterns of carbon-loaded $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ powders. a, $x = 0$; b, $x = 0.02$; c, $x = 0.05$; d, $x = 0.1$; e, $x = 0.15$; and f, $x = 0.2$.
▲ LiMnPO_4 , * Unindex-able.

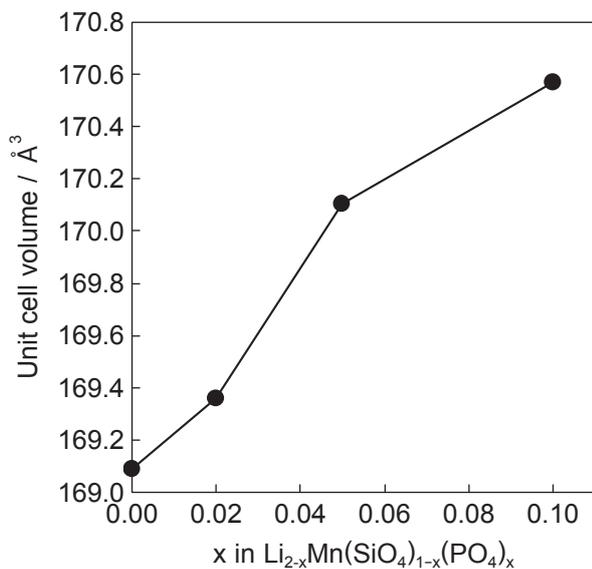


Fig. 8 Change in unit cell volume as a function of x for carbon-loaded $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ powders.

検出される。これらの格子体積の変化を x の値に対してプロットした図を Fig. 8 に示す。 x の値が大きくなると、格子体積は、大きくなる傾向を示す。(011)面のピーク位置の変化を Fig. 9 に示す。 x の値が0から0.1まで大きくなると、(011)面のピーク位置は低角度側にシフトし、 x の値が0.1より大きくなるとピー

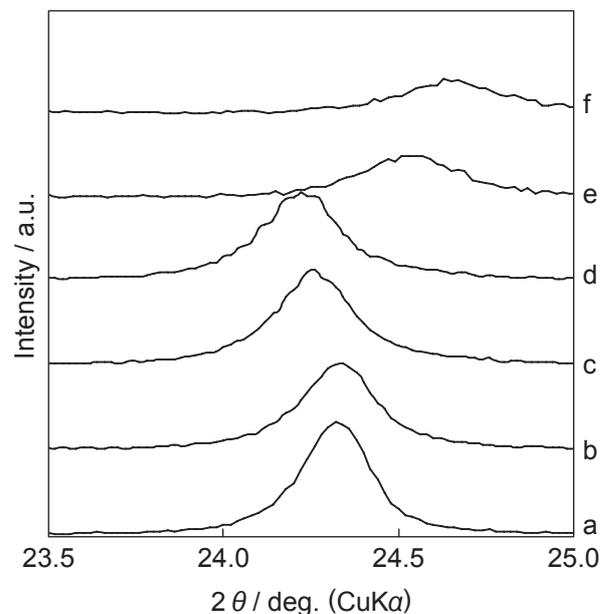


Fig. 9 XRD patterns of carbon-loaded $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ powders. a, $x = 0$; b, $x = 0.02$; c, $x = 0.05$; d, $x = 0.1$; e, $x = 0.15$; f, $x = 0.2$.

ク位置は高角度側にシフトしている。これらの結果から、水熱反応により合成した後にカーボン担持した x が0.1以下の $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ は単一相を示し、 SiO_4 と PO_4 とが均一に固溶しているものと考えられる。つぎに、これらを使用したピーカーセルにて充放電性能を調べた。0.025に対する 0.25 mA cm^{-2} の放電容量保持率の変化を Fig. 10 に示す。放電容量保持率は $x = 0$ では23%であるが、 $x = 0.02$ では53%で、さらに x が大きくなって $x = 0.1$ で59%になり、 x の値が大きくなると、保持率が高くなる傾向を示す。 $x = 0$ および0.05の $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ の 60°C での1および3サイクル目の放電挙動を Fig. 11 に示す。その3サイクル目の放電挙動は、 $x = 0$ では、ほとんど放電容量を得られないのに対して、 $x = 0.05$ では、放電容量がやや小さくなるものの、放電挙動は1サイクル目と同様である。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の SiO_4 の一部を PO_4 で置換することにより、高率放電性能が改善するだけでなく、 Mn の一部を Fe で置換する場合と同様に、繰り返し充放電が可能となることが明らかになった。

4 結言

本研究では、高容量が期待できる $\text{Li}_{2-x}\text{M}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) 正極活物質を水熱反応により合成して、その結晶構造および充放電性能を調査した。

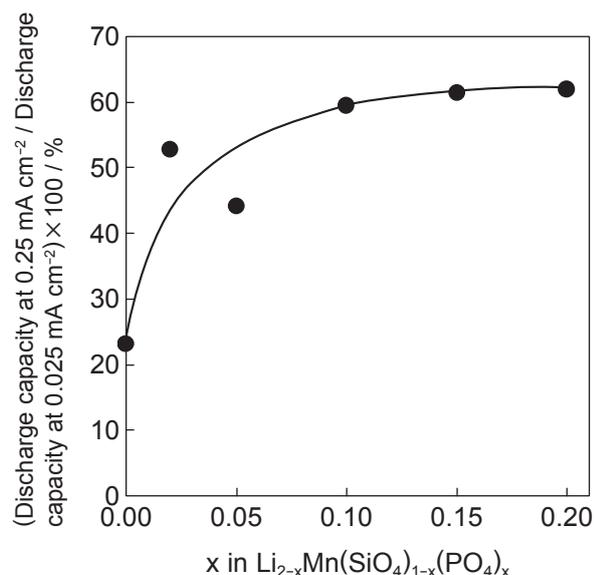


Fig. 10 High rate discharge capability of carbon-loaded $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ positive electrodes at 25 °C.

Electrolyte: 1.2 mol dm⁻³ LiPF₆EC/DEC = 3/7 in volume.

Counter and reference electrodes: Metallic Li.

Charge: 0.25 and 0.025 mA cm⁻² to 4.9 V vs. Li/Li⁺.

Discharge: 0.25 and 0.025 mA cm⁻² to 2.0 V vs. Li/Li⁺.

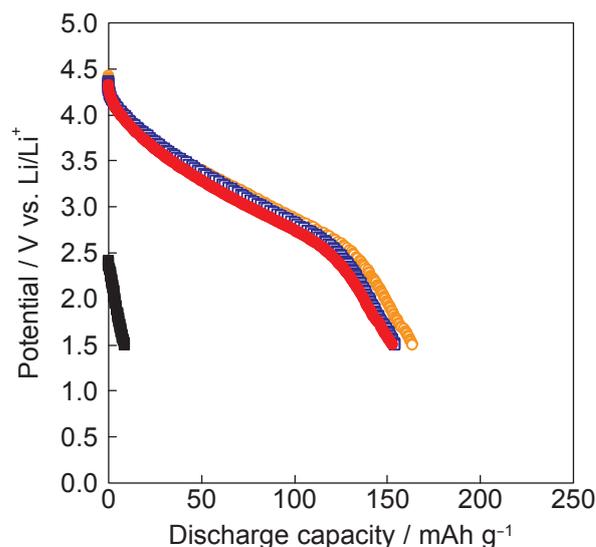


Fig. 11 Discharge characteristics of carbon-loaded $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ electrodes at 1st (□ x = 0, ○ x = 0.05) and 3rd (■ x = 0, ● x = 0.05) cycles at 60 °C.

Electrolyte: 1.2 mol dm⁻³ LiPF₆ EC/DEC = 3/7 in volume.

Counter and reference electrodes: Metallic Li.

Charge: 0.025 mA cm⁻² to 4.5 V vs. Li/Li⁺.

Discharge: 0.025 mA cm⁻² to 1.5 V vs. Li/Li⁺.

その結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) ナノサイズの SiO₂ を用いた水熱反応により、二次粒子サイズが 0.1 ~ 1 μm の微粒子の $\text{Li}_{2-x}\text{M}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ (M = Fe, Mn) 正極活物質を合成することができる。
- (2) $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ (a = 0, 0.25, 0.5, 0.75 および 1) の結晶構造は、y が 0 から 1 に変化した場合にも空間群 $Pmn2_1$ に帰属され、 Li_3PO_4 構造である。その放電容量は、y = 0.5 の場合に 1.2 電子反応に相当する 202 mAh g⁻¹ である。
- (3) $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ (x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15 および 0.2) の結晶構造は、いずれも、空間群 $Pmn2_1$ に帰属され、 Li_3PO_4 構造である。これらの高率放電性能は、0.025 mA cm⁻² に対する 0.25 mA cm⁻² の 25 °C での放電容量保持率が x = 0 では 23% であるが、x = 0.1 では 59% で、x の値が大きくなると、高くなる傾向を示す。
- (4) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は Li の引抜により結晶構造が崩壊して、繰り返し充放電をおこなうことができないが、Mn の一部を Fe で置換、または、SiO₄ の一部を PO₄ で置換することにより、繰り返し充放電が可能となる。

文献

- 1) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188, (1997).
- 2) Y. Yasunaga, T. Egawa, H. Nakagawa, T. Inamasu, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 27 (2008).
- 3) T. Mochizuki, T. Nakamoto, I. Suzuki, K. Nishiyama, and T. Sonoda, *The 49th Battery Symposium in Japan*, p.80 (2008).
- 4) A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek, and J. Jamnik, *Chem. Mater.*, **19**, 3633, (2007).
- 5) Z.L. Gong, Y. X. Li, and Y. Yang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, A542, (2006).
- 6) M. Yasutomi, D. Endo, Y. Katayama, T. Nukuda, and T. Murata, *The 49th Battery Symposium in Japan*, p.461 (2008).
- 7) R. Dominko, *J. Power Sources*, **184**, 462, (2008).