

高電位・高容量フッ化リン酸塩系正極材料の 充放電過程における結晶構造解析

Crystal Structural Analysis of High-voltage Fluorophosphate Positive Electrodes during Charge-discharge Processes

奥村 豊旗, 鹿野 昌弘, 小林 弘典

Toyoki Okumura, Masahiro Shikano, Hironori Kobayashi

産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Sciences and Technology (AIST)

高エネルギー密度化を実現しうる次世代蓄電池の開発に向けて、コバルトフッ化リン酸塩系正極材料群(Li₂CoPO₄F)の高性能化に取り組んでいる。本課題では、1) シリカとの複合化による本正極材料の放電容量増大の要因や 2) Na イオン置換体での充放電サイクル時の構造変化の特色、をそれぞれ明らかにするために、放射光 XRD 測定によりその結晶構造解析を行った。その結果、1) Li₂CoPO₄F 活物質の充放電過程での複雑な構造変化が明らかとなり、シリカとの複合化に伴う放電特性向上に関して、その結晶構造変化から考察できた。また、2) Na イオン置換体である Li_{1.5}Na_{0.5}CoPO₄F や LiNaCoPO₄F では、初期サイクルでの構造変化が乏しいがサイクルを重ねることで Li₂CoPO₄F 類似の XRD プロファイルに変化していることがわかった。このことから、Na⁺イオンがサイクル時に脱離していることが明らかになった。

キーワード： 高電位正極材料、酸素酸塩正極材料、粉末 X 線回折

背景と研究目的：

次世代型のエネルギー利用社会の構築に向けて、電気自動車・プラグインハイブリッド自動車等のエネルギー革新技術の実現は極めて重要な産業化課題であると位置づけられており、そのためのキーデバイスの一つである蓄電池においては高エネルギー密度化の実現が求められている。著者らは、高エネルギー密度化実現に向けて重要な、高電位・高容量正極材料の開発に取り組んでいる。特に、数多い正極材料候補の中でも活物質あたり 1000 Wh/kg 以上のエネルギー密度達成が見込める、高電位(4.5 V vs Li/Li⁺以上)で充放電可能なコバルトフッ化リン酸塩系正極材料群(Li₂CoPO₄F)に着目している。このような魅力から Li₂CoPO₄F を用いた電池系における充放電特性は近年数多く報告されてきているが[1]、その充放電過程における結晶構造変化は理解されていない。一般的に既報の正極材料(例えば LiMn₂O₄ や LiFePO₄)では充放電特性のプロファイルからある程度の構造変化を推定することが可能である。しかしながら、Li₂CoPO₄F のような高電位において充電反応を示す正極材料の場合、有機電解液の分解が避けられないため、充放電特性プロファイルからの構造変化を推定することを困難にしており、その構造変化を放射光 XRD 測定により解明することが特に重要である。本課題ではこのような背景とこれまでの充放電特性等の研究成果を踏まえて、1) Li₂CoPO₄F の充放電反応(Li⁺イオン挿入・脱離)過程における結晶構造変化とシリカとの複合化の影響と 2) 新たに合成した Li_{2-x}Na_xCoPO₄F 正極材料での充放電反応過程における結晶構造変化の 2 点に関して測定を行った。

実験：

LiNO₃ と Co(NO₃)₂·6H₂O、NH₄H₂PO₄、ショ糖を蒸留水に溶解した後、400°C で数時間加熱することで紫色粉末を得た。そして Ar 雰囲気下において 600°C で焼成することで LiCoPO₄ 微粉末を合成した。次に合成した LiCoPO₄ 微粉末を LiF、NaF と化学両論比で秤量し、遊星ボールミルにて湿式粉碎混合の後に、Ar 雰囲気下において 650°C で焼成することで目的とする Li_{2-x}Na_xCoPO₄F(x = 0, 0.5, 1.0)をそれぞれ合成した。電池試験は、正極活物質、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を 60 : 32 : 8 の重量比で混合した電極、負極に金属リチウム箔、電解液に 0.5 M

LiPF₆-フルオロエチレンカーボネート : ジメチルカーボネート(FEC:DMC) (1:4) で構成されたコイン型セルを用いて、電位範囲 5.4-2.0 V vs. Li/Li⁺、室温、0.08 mA/cm²にて行った。また、電極作製時にシリカと混合することで、シリカ複合化電極を作製した。各充放電途中で終了させた試料を少量 0.4 mm 径のガラスキャピラリーに充填し測定用試料とした。水分や二酸化炭素の影響を排除するため、取り扱いには Ar グローブボックス内にて行った。キャピラリーは SPring-8/BL19B2 に備えつけの自動交換機にセットし、放射光 XRD 測定を行った。

結果および考察 :

1) Li₂CoPO₄F の充放電反応過程における結晶構造変化とシリカとの複合化の影響

Li₂CoPO₄F は高電位において Li⁺イオンの挿入・脱離が進行するため、充電過程における有機電解液の分解を避けることが難しい。近年では、この副反応による HF の生成が電極表面状態に影響を与えると考えられている[2]。そこで、シリカと複合化することにより HF の電極表面への影響を抑制できるのではないかと予想した。実際に充放電測定を行うと、充電容量は大きく変化せずに、放電容量のみが増大していることが確認された。これは、充電反応における副反応が抑制され、より多くの Li⁺イオンの脱離反応が円滑に進行したことに伴って、放電時の逆反応においてより多くの Li⁺イオンが挿入できたためと予想される。

Fig. 1 及び Fig. 2 には、Li₂CoPO₄F とシリカと複合化した Li₂CoPO₄F の充放電過程における放射光 XRD プロファイルを示す。まず各々の充電過程における結晶構造変化に着目すると、Li⁺イオン脱離量の違いによって反応機構が異なることがわかった。具体的には、充電後 2h 程度の反応初期では、ピーク全体が低角度側にシフトしており、Li⁺イオンに伴い格子が膨張する固溶体反応が生じていることが確認された。さらに充電反応が進行すると、充電後 4h 程度から低角度側に新たなピークが表れていることがわかった。これは、反応に伴い初期の一相目と共に新たな二相目が出現する二相共存反応が進行しているためと考えられる。また、シリカと複合化した試料(Fig. 2)に関しても、同様の反応機構が進行していることがわかった。しかし、満充電時の二相の割合を Li₂CoPO₄F とシリカと複合化した Li₂CoPO₄F とで比較すると、シリカを複合化させることにより新たな二相目の割合が増大していることが確認された。これは、シリカ複合化に伴い副反応が抑制され、より多くの Li⁺イオンが脱離したためと考えられる。

つまり、今回の放射光 XRD 測定により、Li₂CoPO₄F 活物質の充放電過程での構造変化が明らかとなり、さらにシリカとの複合化に伴う充放電特性向上に関して、その結晶構造変化から考察することが可能になった。今後さらに、リートベルト解析を行うことで、各充放電反応過程における二相の割合を定量的に求め、より詳細な構造変化を取りまとめたいと考えている。

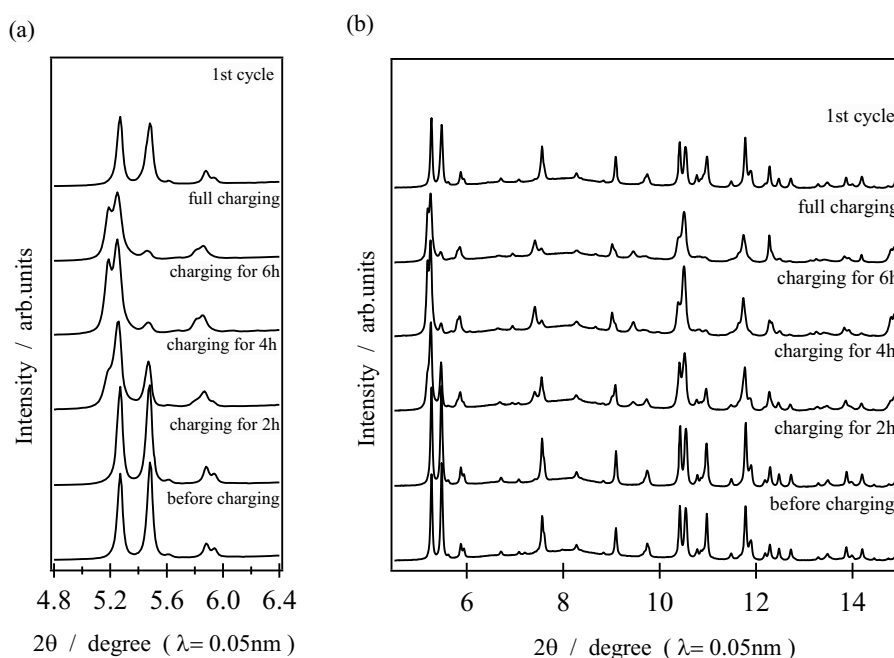


Fig. 1. Synchrotron XRD profiles of Li₂CoPO₄F during charging-discharging processes.

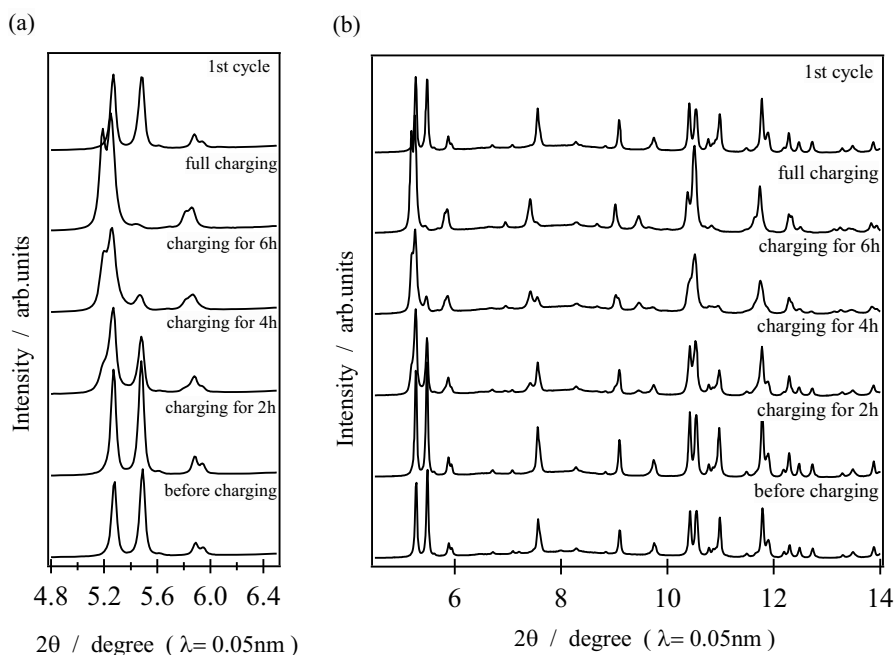


Fig. 2. Synchrotron XRD profiles of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ combined with SiO_2 during charging-discharging processes.

2) 新たに合成した $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{CoPO}_4\text{F}$ 正極材料での充放電反応過程における結晶構造変化[3]

新規 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{CoPO}_4\text{F}$ 正極材料に関して充放電反応(Li^+ イオン挿入・脱離)過程での結晶構造を放射光 XRD 測定により解析することで、合成時に置換された Na^+ イオンがその充放電過程における結晶構造変化にどのような影響を与えるかを考察した。Fig. 3 と Fig. 4 には、充放電サイクル時における $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoPO}_4\text{F}$ や $\text{LiNaCoPO}_4\text{F}$ の放射光 XRD プロファイルをそれぞれ示す。

充放電測定試験結果からは、初期充放電サイクルでは構造中の Na^+ イオンによって Li^+ イオン挿入・脱離パスの障害することに伴い、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ に比べてその充放電容量が小さい。しかしながら、サイクルを繰り返すことによりその放電容量が増大することがわかっていた。放射光 XRD 測定からも、初期の数サイクルでは、Fig. 1 や Fig. 2 に示した $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ での結晶構造変化に比べて

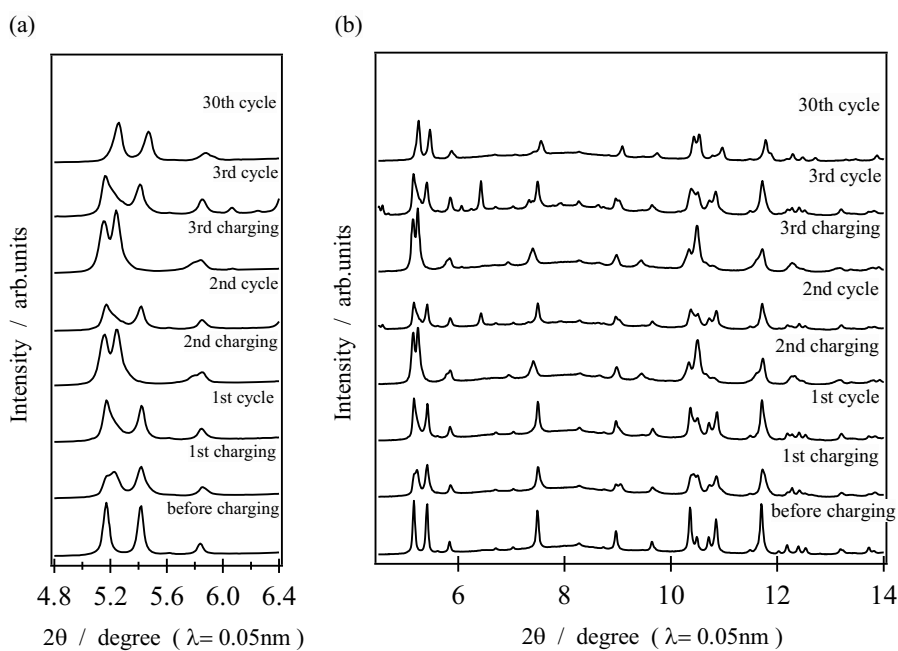


Fig. 3. Synchrotron XRD profiles of $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoPO}_4\text{F}$ combined with SiO_2 during charging-discharging processes.

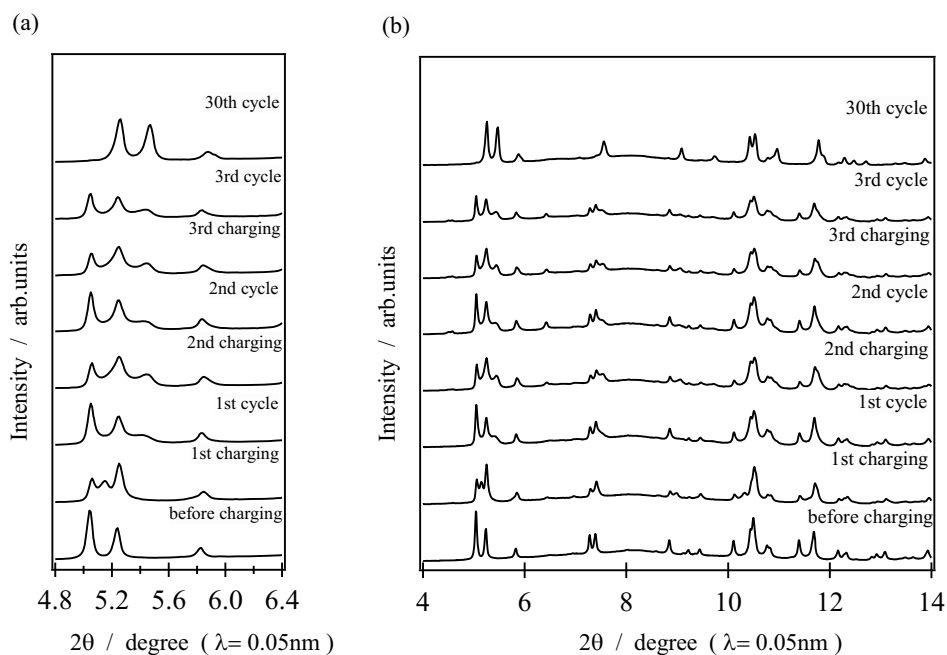


Fig. 4. Synchrotron XRD profiles of $\text{LiNaCoPO}_4\text{F}$ combined with SiO_2 during charging-discharging processes.

ピークシフトの大きさや二相目の割合が小さいことが確認され、このことは充放電容量が小さいことと対応している。一方、30 サイクル後の試料では大きく結晶構造が変化しており $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ に類似したプロファイルにそれぞれのピークがシフトしていることがわかった。これは、充放電サイクル反応時に Na^+ イオンが脱離したためと考えられる。今後、リートベルト解析を行うことで、特に各充放電反応過程における構造中の Na^+ イオン量を定量的に求め、より詳細な構造変化を取りまとめたいと考えている。

参考文献：

- [1] S. Okada et al., *J. Power Sources*, **146**, 565, (2005).
- [2] E. Markevich et al., *Electrochem. Commun.*, **15**, 22, (2012).
- [3] H. Ben Yahia et al., *Inorg. Chem.*, **51**, 8729, (2012).