

機関番号:11301

研究種目:基盤研究(B)

研究期間:2008~2010

課題番号:20360288

研究課題名(和文) 低温合成によるりん酸鉄基リチウムイオン伝導体のナノスケール構造評価

研究課題名(英文) Structural Characterization of LiFePO<sub>4</sub> based Ionic Conductivity Synthesized at Low temperatures

研究代表者

早稲田 嘉夫 (WASEDA YOSHIO)

東北大学・多元物質科学研究所・教育研究支援者

研究者番号:00006058

研究成果の概要(和文):

リチウムイオン電池用正極材の候補として、オリビン型 LiFePO<sub>4</sub> が注目されている。しかし、その電気化学的特性と構造変化との関係等については不明な点が多い。本研究では液相法と比較的低温の固相反応法を組み合わせ、LiFePO<sub>4</sub> 粒子を合成し、その充放電特性や Fe の化学状態等について検討した。LiFePO<sub>4</sub> 中の Fe の化学状態は、放射光による Fe K 吸収端の X 線吸収スペクトルのその場測定により、繰り返し充放電特性と Fe の化学状態とが相関をもつことを明らかにした。また、ポリオール法で合成した LiFePO<sub>4</sub> 粒子の構造や充放電特性に及ぼす還元性雰囲気下における熱処理の効果等についても調べ、適切な熱処理により試料の X 線回折ピーク位置の変化が確認され、格子歪の緩和が起こることを示唆する結果が得られた。熱処理により充放電容量も増大し、適切な熱処理が試料特性を向上させるのに有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文):

Olivine-type LiFePO<sub>4</sub> is one of the promising cathode materials for Li-ion batteries, but the relationship between its electrochemical properties and structure is unclear. In this study, LiFePO<sub>4</sub> particles were synthesized through liquid and solid processes, and their charging/discharging properties and the Fe chemical state were investigated *In-situ* X-ray absorption spectroscopy at the Fe-K edge for obtaining the chemical variation of LiFePO<sub>4</sub> particles during charge/discharge cycles. The chemical state of Fe in LiFePO<sub>4</sub> particles has been found to correlate with the charging and discharging process. The effect of heat treatment was examined with respect to the structure and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> particles prepared by the polyol process. The appropriate heat treatment showed the improvement of their charging and discharging capacity.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野: 工学

科研費の分科・細目: 材料工学・金属物性

キーワード: リン酸鉄リチウム、酸化還元、構造解析、X線吸収分光法

## 1. 研究開始当初の背景

高効率のエネルギー貯蔵および利用のために、二次電池等に用いる新しい材料の創製が求められている。最近では、オリビン型構造の  $\text{LiFePO}_4$  が二次電池用の正極材 (Padhi ら: J. Electrochem., Soc., 144(1997), 1188 等) として提案されて以来、 $\text{LiFePO}_4$  系正極材の性能向上や合成方法の確立に向けて国内外で多くの研究が行われている。たとえば、Li イオンの移動を制御するために、Fe の一部を Mn で置き換えた多成分系の電極材料 (Rios ら: Electrochem. Acta, 47(2001), 559) に関する研究、P の一部を As で置き換えた材料 (Goni ら: J. Solid State. Chem., 179(2006), 81) 等の研究が行われてきた。 $\text{LiFePO}_4$  正極材における充電/放電に伴う構造の変化も調べられてきた。しかし、ナノレベルの構造や化学状態とイオン伝導性の相関等については未解明な点が多い。このため、 $\text{LiFePO}_4$  正極材の構造と電気化学的特性との関係の解明が、特性を制御する上で不可欠な課題となっている。

二次電池用正極材の中で、 $\text{LiFePO}_4$  正極材では異なる原子価をもつ鉄イオン [Fe(II) と Fe(III)] の化学状態変化が、特性発現において重要な役割を演じていると考えられる。当研究グループでは、Fe(II) と Fe(III) からなる Green Rust が水溶液中で Fe(III) からなるオキシ水酸化鉄等への変化の過程を系統的に明らかにしてきた。 $\text{LiFePO}_4$  [Li-Fe- $\text{PO}_4$ ] も Fe(II) と Fe(III) からなる酸化鉄の一つであり、Li イオンの  $\text{LiFePO}_4$  粒子へのインターカレーションが Fe の酸化還元と関係していると思われる。しかし、電気化学的ポテンシャル下での原子価や局所構造等の変化を明らかにする方法は、まだ確立していなかった。

## 2. 研究の目的

$\text{LiFePO}_4$  系粒子における Li イオン伝導性は、粒子の合成方法に大きく依存する。したがって、その結晶性、原子価 [Fe(II) と Fe(III)]、構造不均一性との関係を明らかにするため、液相法および低温プロセスにより  $\text{LiFePO}_4$  粒子を合成した。その電気化学的特性を調べるとともに、その場 X 線吸収分光法 (XAS) により、電気化学特性と化学状態等の対応を系統的に調査する実験を行った。これらの知見に基づき、優れた特性を持つ  $\text{LiFePO}_4$  系粒子を作製するための因子について検討した。

また、 $\text{LiFePO}_4$  系のイオン伝導体と同様に、Fe(II)-Fe(III) の酸化還元反応が重要な酸化物に、Green Rust がある。本研究では、 $\text{LiFePO}_4$

粒子における Fe(II) と Fe(III) の化学状態変化をその場測定する予備的な実験として、Green Rust の酸化に伴う化学状態変化や構造変化についても検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料合成

本研究では、液相 (水溶液) 法またはポリオール (多価アルコール) 法と固相法とを組み合わせた方法により、試料を比較的低温で合成した。前者の方法では、水溶液中で合成した  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (リン酸三リチウム) とを固相反応させて、 $\text{LiFePO}_4$  の粒子状試料を合成した。 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  粒子は、水溶液中で硫酸第一鉄とリン酸から作製し、次にそれとリン酸三リチウムと混合して、還元性ガス中での熱処理により  $\text{LiFePO}_4$  粒子を合成した。

一方、ポリオール法による  $\text{LiFePO}_4$  粒子の合成においては、エチレングリコールに硫酸第一鉄およびリン酸を溶解し、それと水酸化リチウムを溶解した溶液を混合した後に、加熱反応させて固相生成物を得た。また、合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子を、アルゴンと水素の混合ガス雰囲気下で加熱することにより、特性を向上させることを試みた。粒子は 773 K 以下で熱処理を施した後も単相状態であったが、この熱処理により結晶定数に僅かな変化が生じることが判明した。

なお、Green Rust は Fe(II) と Fe(III) からなる酸化鉄の一つであり、X 線吸収分光測定では重要な参照試料となる。このため、それらの試料 (当グループで作製方法は確立) も作製し、参照試料とした。

### (2) 測定

各方法で合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の結晶構造を明らかにするために、X 線回折測定 (主に X 線源に  $\text{MoK}\alpha$  使用) を行った。一部の試料については、X 線回折パターンから干渉関数を求め、リバースモンテカルロ法 (RMC) により試料中の原子配列の乱れを検討した。合成した試料の粒子の形態観察には、走査電子顕微鏡も用いた。

また、ナノレベルの局所構造や化学状態解析には、X 線吸収分光法を用いた。特に、合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子を電極にして、繰り返し充電・放電を起こさせて、Fe が関係する化学状態と Li イオン伝導特性との関係を調べる実験を実施した。この実験のために、試料に電気化学的ポテンシャルをかけた状態で、その場 X 線吸収分光スペクトルを測定するセル

を自作した。セルの正極には Carbon Black を加えた  $\text{LiFePO}_4$  を、負極には金属 Li を用いた。その場 X 線吸収分光測定は、SPRing-8 の BL14B2 を利用して実施した。

#### 4. 研究成果

(1) 水溶液-固相法で合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の構造評価

Fig. 1 に、水溶液法と固相法とを組み合わせで合成した試料の X 線回折パターンを示す。この結果から、合成した粒子は、ほぼ単相の  $\text{LiFePO}_4$  で構成されていると判定した。また、X 線吸収分光測定により、この  $\text{LiFePO}_4$  粒子における Fe は、2 価の状態であることを確認した。さらに、充放電特性の測定結果より、合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の容量は理論容量よりも小さかったが、動作電位はほぼ  $\text{LiFePO}_4$  の電位であった。この試料粒子の充放電容量が低い主な原因としては、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の電気伝導度が低いことや粒子粗大化等により Li イオンの移動が低下していること等が考えられる。この課題を改善するには Carbon 被覆等による導電性の向上、あるいは粒子径の制御することが重要であると考えられる。

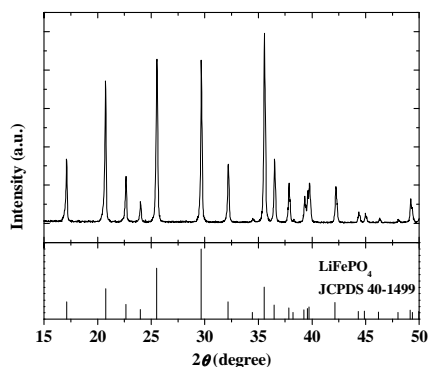


Fig. 1 XRD patterns from a synthesized sample together with the reference lines for the olivine type  $\text{LiFePO}_4$  provided in the JCPDS database.

(2) 水溶液-固相法で合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の充放電容量とその場化学状態解析

$\text{LiFePO}_4$  粒子の特徴の一つは、Fe が Fe(II) と Fe(III) と 2 つの化学状態を取ることができ、粒子への Li イオンのインターカレーションと密接に関係していることである。本研究では、水溶液-固相法により合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子について、充放電特性と Fe の化学状態変化との関係について調べた。

Fig. 2 は、合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の第一サイクル目の充放電曲線を示しており、これらの結果は充電・放電のサイクルの過程に不可逆的成分があることを示唆している。また、

充電容量は、約  $100 \text{ mAhg}^{-1}$  であった。X 線吸収分光法により、合成したままの  $\text{LiFePO}_4$  粒子中の Fe はほぼ 2 価であることを確認した。さらに、本研究では、充放電曲線に縦線でマークした各容量のところで、その場 X 線吸収分光測定を行った。

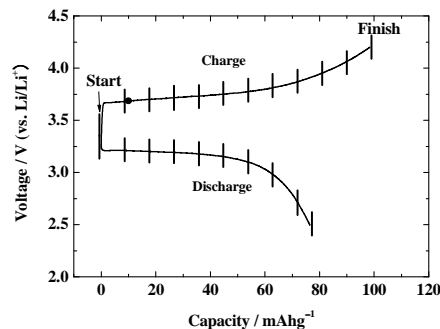


Fig. 2 The initial charging curves for  $\text{LiFePO}_4$  at  $85 \text{ mAhg}^{-1}$ . The marks show the points at which *in-situ* XAS measurements were carried out.

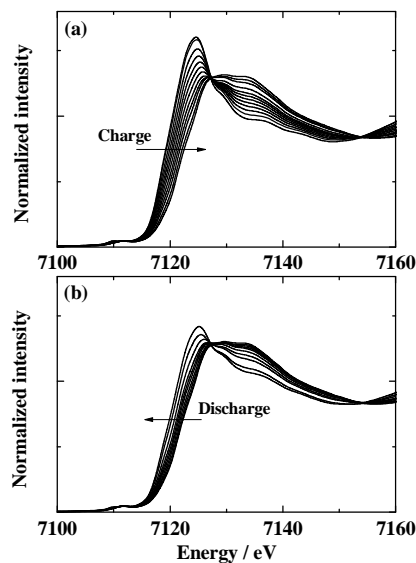


Fig. 3 Normalized XANES spectra of  $\text{LiFePO}_4$  at Fe K-edge during the initial charging. The spectra were measured at the points denoted by marks in Fig. 2.

Fig. 3 は、合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子に対して、各充放電の条件下で測定した Fe K 吸収端の X 線吸収スペクトルである。充放電に伴う系統的なスペクトルの変化が観察された。この変化は、 $\text{LiFePO}_4$  粒子中において部分的な  $\text{FePO}_4$  が形成していることを示唆している。すなわち、Li イオンのデインターカレーション/インターカレーションに対応して、 $\text{FePO}_4$  と  $\text{LiFePO}_4$  との間で局所的な構造変化が起きて

いると考えることで理解可能である。

さらにこれらの Fe の化学状態の実験結果を、X 線吸収係数  $\mu(E)$  を用いて、充放電特性の結果との対応付けを行った。ここでは、充電による  $\text{LiFePO}_4$  粒子中において生成する  $\text{FePO}_4$  の相対量を次のようにして見積もった。

$$\mu(E)_{(i)} = f_{(\text{Start})} \mu(E)_{(\text{Start})} + f_{(\text{Finish})} \mu(E)_{(\text{Finish})}$$

(ここで、 $f_{(\text{Start})} + f_{(\text{Finish})} = 1$ )

この式を用いれば、第一サイクルの  $\text{FePO}_4$  の相対量  $f$  を 100% として、放電時の相対的变化量を見積もることができる。得られた結果を **Fig. 4** に示す。スペクトルから見積もられる相対的な  $\text{FePO}_4$  量は、充電過程ではほぼ容量に対して直線的に変化するが、放電過程では直線関係からずれる。これらの結果は、Li イオンのインターカレーションのサイクルで、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の組織に変化が生じていることを示すと考えられる。

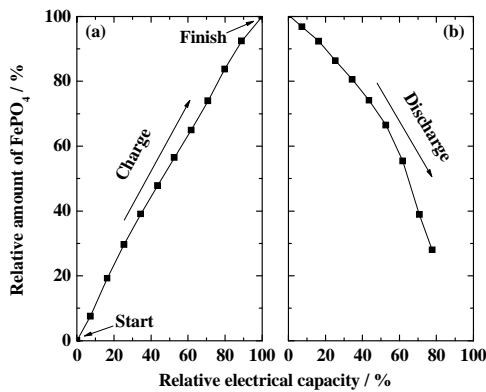


Fig.4 Relative amount of  $\text{FePO}_4$  as a function of relative electrical capacity during the initial charging.

また、ここで合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の充放電容量は理論容量よりも小さかったが、この点も  $\text{LiFePO}_4$  粒子の組織や形態の不均一性等が関係しているものと考えられる。したがって、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の特性改善のためには、粒子そのものの導電性向上以外に、熱処理等を工夫して、粒子のサイズや形態の制御することによって、粒子の特性を最適化することが重要と考えられる。

### (3) 合成した $\text{LiFePO}_4$ 粒子の RMC による精密構造解析

合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の結晶格子の乱れを評価するために、実測の X 線回折データにリバースモンテカルロ (RMC) シミュレーション

法を組み合わせる手法で、原子配列情報の算出を試みた。具体的には、 $\text{LiFePO}_4$  粒子について実験的に得られた干渉関数  $Q_i(Q)$  を、理想的な結晶構造の  $Q_i(Q)$  と比較することにより、実際の  $\text{LiFePO}_4$  粒子における原子配列の乱れを推定した。シミュレーションに用いた原子の個数は、全部 2520 atoms (Fe: 420 個、O: 1680 個、P: 420 個) であり、原子配列は、乱れた構造を表わすのに適する二体分布関数等を用いた。シミュレーションでは、オリビン型  $\text{LiFePO}_4$  の理想的な結晶構造を出発点に、原子位置をランダムに変化させては干渉関数を算出・実測の干渉関数を比較し、科学的に合理性が認められる範囲で一致するまで、このプロセスを繰り返した。一致した場合の原子配列を解とした。

**Fig. 5** は、RMC により見積もった  $\text{LiFePO}_4$  粒子中の Fe-Fe, Fe-O, Fe-P, O-O, O-P および P-P 部分二体分布関数を示す。Fe 原子の周囲の Fe-O の配置は、 $\text{FeO}_6$  八面体ユニットによるものであり、これらの八面体構造が  $\text{LiFePO}_4$  粒子中でも、ほぼ維持されていることが示唆される。

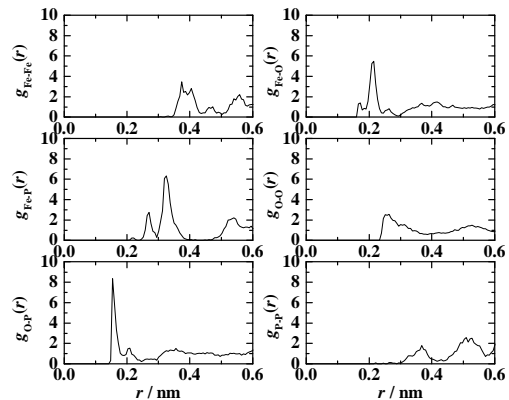


Fig.5 Partial pair distribution functions of Fe-Fe, Fe-O, Fe-P, O-O, O-P and P-P pairs in  $\text{LiFePO}_4$  estimated by RMC simulation.

さらに、RMC で見積もった  $\text{LiFePO}_4$  粒子における原子配列を、 $\text{FeO}_6$  八面体ユニット、および  $\text{PO}_4$  四面体ユニットで表した結果を **Fig. 6** に示す。この結果は、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の原子配列では、基本的にオリビン型の構造が保たれていることを示している。ここでは、本研究の目標達成に関連する時間的な制約もあり、RMC を応用する詳細解析は、限定した試料のみについて行った。しかし、本研究結果から、この手法と X 線異常散乱法を組み合わせ、充放電過程における  $\text{LiFePO}_4$  粒子の構造変化を系統的に検出することができれば、複雑な

構造を持つ粒子の特性と構造変化との対応説明が、十分期待できることが判明した。

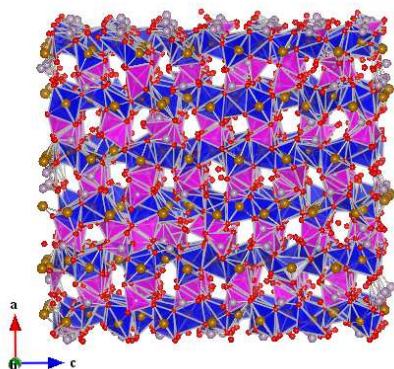


Fig. 6 Atomic arrangements of  $\text{LiFePO}_4$  using the  $\text{FeO}_6$  octahedral structural units and the  $\text{PO}_4$  tetrahedral structural units estimated by RMC simulation.

#### (4) ポリオール法-固相法による $\text{LiFePO}_4$ 粒子の合成と充放電特性

水溶液法と固相法により合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の粒径はミクロンオーダーであった。大きな粒子では  $\text{Li}$  イオンの移動に時間を要するため、粒子を微細化することで充放電特性が向上することが期待できる。そこで、ポリオール法により  $\text{LiFePO}_4$  粒子の合成も行い、その構造や電気化学的特性についても評価した。Fig. 7 はポリオール法で得られた  $\text{LiFePO}_4$  粒子の走査電子顕微鏡写真である。粒径が数十 nm 程度の微粒子からなる凝集体であった。また、X 線回折測定によりこれらの粒子もほぼ単相のオリビン型の  $\text{LiFePO}_4$  であることが確認された。リン酸鉄水和物とリン酸三リチウムの固相反応により作製した  $\text{LiFePO}_4$  粒子と比較すると、このポリオール法で作製した  $\text{LiFePO}_4$  粒子における a 軸と b 軸の格子定数は大きく、一方 c 軸は小さく、格

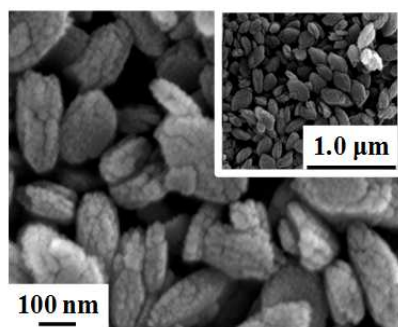


Fig. 7 SEM image of  $\text{LiFePO}_4$  fine particles synthesized by the polyol process.

子が歪んでいることが分かった。

Fig. 8 はポリオール法で合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の充放電曲線を示す。Fig. 2 に示すリン酸鉄水和物とリン酸三リチウムの固相反応で合成した  $\text{LiFePO}_4$  と比較すると、粒径が小さいにもかかわらず、充放電容量は同程度の 110 mAh/g 程度である。この特性をさらに向上させるために、アルゴンと水素の混合ガス雰囲気下で加熱し、その構造や電気化学的特性を調べた。773 K 以下で加熱した粒子でも単相状態は保持されたが、僅かではあるが X 線回折ピークのシフトが認められた。リートベルト解析の結果、この方法で合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子の格子定数 a、b および c は、いずれも加熱により固相法で合成した  $\text{LiFePO}_4$  の値に近づき、格子歪の緩和が示唆された。さらに、熱処理を施した試料では、Fe の K 吸収端の吸収スペクトルは低エネルギー側にシフトし、熱処理前よりも大きい 150 mAh/g 程度の充放電容量 (0.1 C での測定) に達することが判明した。すなわち、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の充放電容量は、粒径だけでなく格子歪や Fe の化学状態等の影響を受けることが明らかになった。

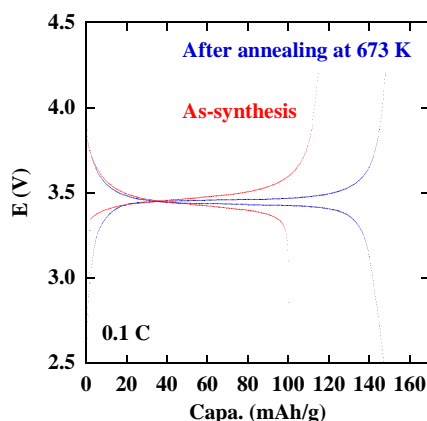


Fig. 8 Initial charge and discharge curves at 0.1 C for  $\text{LiFePO}_4$  before and after annealing at 673 K of.

本研究において、Fe の化学状態は充放電特性と対応しており、安定な充放電サイクルを得るには、粒子の構造制御が重要因子であることを明らかにできた。今後は、これらの知見を活用することによって  $\text{LiFePO}_4$  系粒子の原子レベルの構造情報に基づく充放電特性の制御に関する新たな展開が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5件)

- ① K. Inoue, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, Y. Waseda, Chemical State of Iron of  $\text{LiFePO}_4$  during Charge-Discharge Cycles Studied by In-Situ X-ray Absorption Spectroscopy. *Materials Transactions*, **51**, 2220-2224 (2010). (査読有)
- ② S. Suzuki, K. Shinoda, M. Sato, S. Fujimoto, M. Yamashita, H. Konishi, T. Doi, T. Kamimura, K. Inoue, Y. Waseda, Changes in Chemical State and Local Structure of Green Rust by Addition of Copper Sulphate Ions. *Corrosion Science*, **50**, 1761-1765 (2008). (査読有)
- ③ K. Inoue, K. Shinoda, S. Suzuki, Y. Waseda, Reduction of Copper Ions in Green Rust Suspension and Oxidation of Green Rust Containing Metallic Copper. *Materials Transactions*, **49**, 1941-1946 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 7件)

- ① S. Suzuki, K. Inoue, S. Fujieda, K. Shinoda, Y. Waseda, In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopy of  $\text{LiFePO}_4$  under Different Electrochemical Conditions, *Materials Science Engineering 2010*, Germany, Darmstadt, (2010. 8. 26-28)
- ② K. Inoue, K. Shinoda, S. Suzuki and Y. Waseda, Structural and Chemical-state Analysis of  $\text{LiFePO}_4$  for Cathode Material by *In-situ X-ray* Absorption, *Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII 2009*, Japan, Sendai, (2009. 12. 12-14)
- ③ K. Inoue, K. Shinoda, S. Suzuki and Y. Waseda, Structural and Chemical State Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  for Cathode Material, *Atomic Level Characterization 2009*, USA, Hawaii, (2009. 12. 6-11)
- ④ 井之上勝哉, 篠田弘造, 鈴木茂, 早稲田嘉夫,  $\text{LiFePO}_4$ における充放電に伴うFeの化学状態変化の評価、材料と環境討論会, 堺市, (2009. 9. 29)
- ⑤ 井之上勝哉, 篠田弘造, 鈴木茂, 早稲田嘉夫, 水溶液中での Green Rust の酸化による酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の形成の評価、日本鉄鋼協会秋季大会, 京都市, (2009. 9. 15-2009. 9. 17)
- ⑥ 井之上勝哉, 篠田弘造, 鈴木茂, 早稲田嘉夫,  $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ の酸化過程に及ぼす異種元素添加の影響の評価、日本金属学会春期大会, 東京, (2009. 3. 28-2009. 3. 30)

- ⑦ 井之上勝哉, 篠田弘造, 鈴木茂, 早稲田嘉夫, 水溶液中における Green Rust から酸化鉄・オキシ水酸化鉄への構造変化の解析、日本鉄鋼協会, 熊本, (2008. 9. 24)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

早稲田 嘉夫 (WASEDA YOSHIO)  
東北大学・多元物質科学研究所・教育研究  
支援者  
研究者番号：00006058

### (2) 研究分担者

鈴木 茂 (SUZUKI SHIGERU)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：40143028

### 研究分担者

篠田 弘造 (SHINODA KOZO)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：40143028

### 研究分担者

藤枝 俊 (FUJIEDA SHUN)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：60551893

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：