

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760450

研究課題名(和文)

欠陥化学的発想によるケイ酸鉄リチウム材料のリチウムイオン電池反応機構の考察

研究課題名(英文)

Defect chemistry for electrochemical Li insertion reaction of Lithium iron silicate

研究代表者

中山 将伸 (NAKAYAMA MASANOBU)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10401530

研究成果の概要(和文)：

リチウムイオン電池の正極材料として、資源豊富性に有利な新規鉄ケイ酸化合物  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  などの材料に注目した。このような材料は電気伝導性に欠けるため、イオン導電性と電子伝導性現象のそれぞれについて格子内欠陥の精密解析を、第一原理計算と電気化学測定によって行った。その結果、この材料系ではリチウムイオン=鉄イオン=空孔の格子内原子配列が充放電中で複雑に変化する反応であり、その欠陥分布がイオン伝導に大きな影響を与えることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

This study have been focused on lithium iron silicates as electrode materials for rechargeable battery due to abundance of mineral resources. It is known that this material suffers from low electronic conductivity, so that special attention has been paid to electronic and ionic conduction mechanism using experimental and computational techniques. The results indicate that arrangement of Li/Fe/Vac changes with state of charge, and the arrangements of ions cause significant effect for ionic conductivity in oxide electrodes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：無機固体科学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス、リチウムイオン電池、電気化学計測、第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

携帯電話等で用いられているリチウムイオン電池の正極材料には、コバルトやニッケルなどの希少金属の酸化物(遷移金属酸化物)が用いられており、資源量の豊富な酸化物材料へのシフトが希求されている。その観点で、安価かつ資源豊富な鉄を用いた次世代

のリチウムイオン電池正極材料として注目されている[1]。しかし、鉄の酸化還元電位は低く、正極としては向かないという欠点がある。具体的には、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元反応をする  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のような酸化物では $\sim 1.5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ の電位しかないため、現行の  $3.7\text{V}$  以上で動作する電池に比べるとエネルギー容量として著しく不利となる。

遷移金属酸化物電極に対して、結晶構造中に  $XO_4$  四面体 ( $X = P, As, S, Mo, W, V, Si$  etc.) を含む遷移金属酸化物は特にポリアニオン系化合物と呼ばれている。現在までにリチウムイオン二次電池の正極候補材料として多種多様なポリアニオン系化合物が報告されている。

ポリアニオン系化合物に共通する特徴として高電位を示すことが挙げられる。例えば鉄系材料の場合、同じ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  の酸化還元反応をする  $Fe_2O_3$  のような酸化物 (~1.5V 動作) に比べて、 $LiFePO_4$  は 3.5V 程度と大きく電位が上回っている。また、先述した  $LiCoO_2$  や  $LiMn_2O_4$  における酸化還元反応は  $Co^{3+}/Co^{4+}$  又は  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  であるが、同じ 3-4V 程度の動作電位範囲では Fig.1.6 に示したポリアニオン系化合物の場合、イオン化エネルギーのやり取りが小さい  $Co^{2+}/Co^{3+}$  又は  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  の反応で起こる。それにも関わらず、ポリアニオン系化合物の電池電位は  $LiCoO_2$  や  $LiMn_2O_4$  に匹敵もしくは上回っている。このような高電位特性の要因として、 $XO_4$  ポリアニオン骨格に由来する inductive (誘起) 効果の影響が考えられている。

このようなポリアニオン系で見られる顕著な高電位動作特性は、X-O 結合が強い共有結合性を示すため、遷移金属 M と酸化物イオンの M-O 結合のイオン性が強くなることに由来する。このように電位を高める効果がある一方で遷移金属の価電子のホッピングを遮り、電子伝導性が低くなるといった短所にも繋がっている。電子伝導性が低いと分極が大きくなり高速充放電には不利となるため、ポリアニオン系化合物電極の逃れ得ない課題であるといえる。また、リチウムイオン電池に共通する課題としてリチウムイオンのイオン導電性が低いという課題も存在する。

このような問題点はあるものの、ポリアニオン系化合物の高電位特性は魅力的であり、有力な代替材料として現在までに多くの研究者によって様々な観点から研究されている。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究ではセラミックス電極中における(1)リチウムイオン導電性と電子導電性の相関を欠陥化学の立場で理解し、(2)ポリアニオン系独特の低い電気導電性に由来する分極を効率的に減少させる技術開発に結び付けることを目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では、下記に述べるように計算と実

験の2つの技術を組み合わせて、3つのステップ(1)~(3)のサイクルで研究目標の達成を目指した。(1) 第一原理計算によって格子欠陥の生成と動力学計算をすることで電気伝導機構を理解し、(2) 得られた知見に基づいて高い電気伝導性を有するサンプルを合成した。更に(3) 合成したサンプルに対して電気化学的測定やメスバウアー分光法を適用し、得られた知見から計算およびサンプル合成のフィードバックを行った。

第一原理計算は、第一原理計算はプログラムコード VASP を用いた。計算は全電子法である PAW 法、交換相互作用の近似には GGA+U 法 (Fe の d 軌道に対して  $U = 4.0$  eV) を適用している。母構造については文献 [1,2] を参照し、Li, Fe, 空孔が四面体サイトに分布するとした。化学式を参照し、拘束条件として Fe は Li, 空孔の総数の 1/2 になるように固定した。CE 法の相互作用パラメータ ECI (Effective Cluster Interaction) を見積もるため、様々な Li/Fe/空孔配列を有する構造について第一原理計算を行い、対応する全電子エネルギーを算出した。得られた ECI を用い、カノニカルアンサンブル条件下でモンテカルロシミュレーションを行なうことで、 $Li_{2-x}FeSiO_4$  相の結晶構造および熱力学情報の抽出を行った。また、リチウムイオンの格子内移動については、比較的結晶構造が単純で、類似のポリアニオン系材料である  $LiMPO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) 材料について、Nudged Elastic Band 法を用いて検討を行った。

$Li_2FeSiO_4$  等のサンプルの合成では、無機固体化学、粉体工学、電気化学の視点から3つのファクター、すなわち(1)バルク組成・結晶構造、(2)粒子サイズ、(3)表面状態を最適化する方法について検討した。これら3つのファクターは、正極コンジット膜における「電子輸送」と「リチウムイオン輸送」に関連すると考えられる。

まず、反応様式を(1)乾式あるいは(2)湿式にすることで正極粒子のサイズを制御した。更に、還元条件を調整することで、表面コートする炭素膜を制御した。更に結晶性を制御するために、合成温度を様々な変化させて合成を試みた。

代表的な電気化学測定のセッティングは下記のとおりである。サンプル正極粉末と導電材のアセチレンブラック、結着材の PTFE を重量比 90:7:3 で混合し作用極電極とした。対極、参照極にリチウム金属を用い、三極セルとした。電解液にはさまざまな電解質濃度に調整した  $LiClO_4$ -PC 系、 $LiClO_4$ -EC+DEC

系を用いている。またセルは気密性のコンテナに封入し、恒温槽で 30~80℃の範囲で温度を一定にした。AC インピーダンス測定は Solartron 1287+1255B (solartron 社) または VMP3 (Bio-logic 社) で行った。

#### 4. 研究成果

(1) 計算結果:  $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$  の相平衡とポリアニオン系化合物におけるリチウムイオン伝導の考察

計算では  $\text{LiFeSiO}_4$ - $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の充放電反応で考えられる二つの反応モデルを考慮した。モデル1では  $\text{FeSiO}_4$  の骨格構造は変化せず、リチウムイオンのみが系を出入りすることを仮定している。一方モデル2では Li の挿入脱離に伴って Fe/Li の再配列反応も許容しているモデルである。

モデル1・モデル2にしたがって数十個のリチウム・鉄・空孔配列を変化させた  $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$  を生成し、第一原理計算によってトータル・エネルギー計算を行った。その結果を図4に示す。図1(赤線)はモデル1の場合、(黒丸)はモデル2の場合をそれぞれ表している。図から明らかなようにモデル1では、定比組成の材料以外は生成エネルギーが負とならず、全相で2相共存反応が進行することが分かった。一方、モデル2においては鉄イオンの配列自由度も加わるため、モデル1に比べて安定な相が多数発生しうるということがわかった。また、生成エネルギーはやはり負になるが、値は非常に低くなることがわかった。

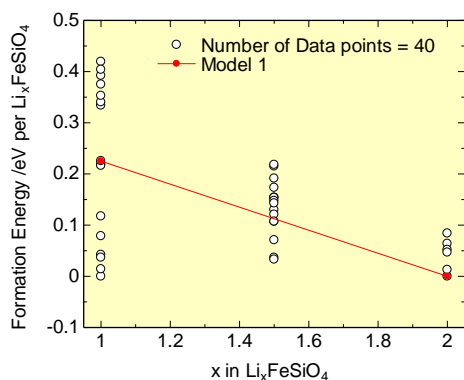


図1 第一原理計算によって算出された  $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$  系の安定性

以上の第一原理計算の結果を用いて、Cluster-Expansion 法によりモンテカルロシミュレーションのための相互作用パラメータ

を抽出した。得られたパラメータを使ってモンテカルロシミュレーションを行い、ギブス関数の変化(300 K)を組成 x に対して導出した (図2:ただし組成 x を  $\text{Li}_{1+x}\text{FeSiO}_4$  として表記している)。グラフより明らかなように、 $\text{Li}_{1.5}\text{FeSiO}_4$  なる組成で急峻な凹上エネルギー曲線が得られており、この組成で Li/Fe/空孔の規則配列による超構造が形成されることを示している。また組成 x が 0.5~1.0 の範囲で僅かに上に凸状の関数となっており、二相共存で反応が進行することが示された。この結果は、Nyten らが実験で得た電圧-組成曲線の結果に一致する。また、充電前に規則配列していた鉄と Li の占有位置(この計算結果も文献[1-2]の XRD 測定結果と一致する)は、充電反応が開始すると同時に無秩序化した。これは、Fe が充放電にともなって再配列することに対して、熱力学的に保証されることになり、Nyten らの報告[1-2]における考察を支持した。

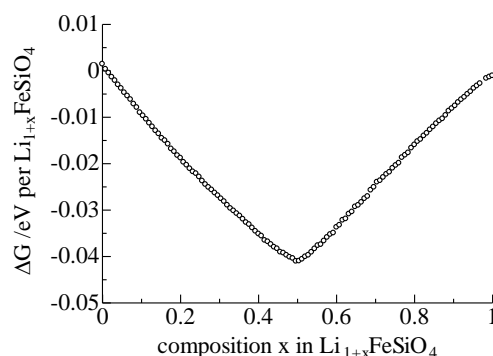


図2 モンテカルロ法によって得られたギブス関数の組成依存性

ギブス関数を組成に対して微分し、Li 金属の化学ポテンシャルと対比することで電位を算出した。実験値と対比した結果を図3に示す。得られた結果から、モデル1では反応全体で一定電位であるのに対し、モデル2を仮定した反応系では、脱離反応初期に2相共存反応プラトー、後期に固溶体反応がつづく反応系であることを確認した。モデル2の結果は実験結果と対応関係があることがわかり、このことから実験で見られる反応過程では鉄イオンの再配列と関連することがわかった。したがって、 $\text{Li}_{1+x}\text{FeSiO}_4$  で特有な低い反応速度論は系内における Fe の拡散機構に由来することが示唆された。

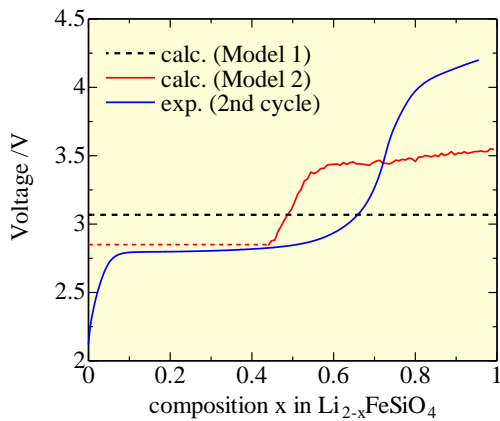


図3 モンテカルロ法と実験的に観測した  $\text{Li}_{1+x}\text{FeSiO}_4$  系の充放電プロファイル。

以上より、セラミックス中のイオン拡散が律速であることが示唆されたため、高速イオン拡散がどのような条件で達成されるのかについて、第一原理計算により検討した。系は比較的シンプルなイオン導電機構を有した類似のポリアニオン系材料である  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) について考察を行った。図4は  $\text{LiMPO}_4$  の計算によって算出された Li イオンの拡散経路を示している。

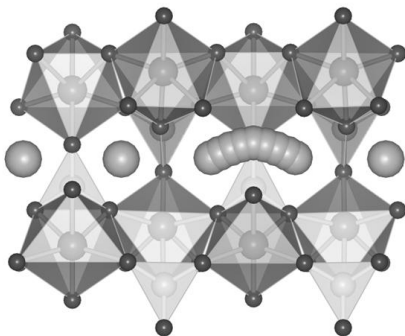


図4  $\text{LiMPO}_4$  材料中におけるリチウムイオンホッピングの軌跡

この系におけるイオンのホッピングの活性化エネルギーは、M イオン種によって 0.2~0.8eV まで大きく変化することがわかった。結晶構造がほとんど変化しないにもかかわらず、0.6eV にもおよぶ大きな活性化エネルギーが発生する理由として、リチウム空孔サイトと電子（ポーラロン）の会合エネルギーが要因であることがわかった。図8は第一原理計算で算出した空孔=ポーラロン会合エネルギーと活性化エネルギーの関係を表したものである。この結果から、ポーラロンと空孔が強く結合している系ではイオン伝導が防がれることが、ポリアニオン系電極で示唆された。

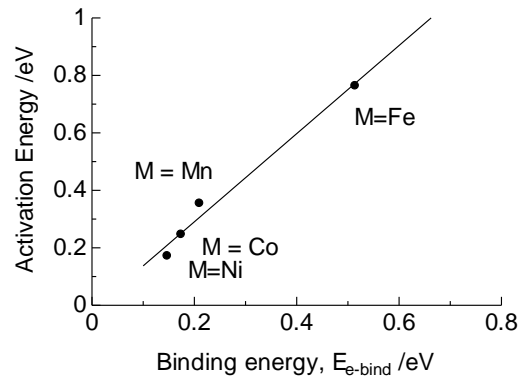


図5 ポーラロンとリチウム空孔の会合エネルギーと活性化エネルギーの関係

(2)実験結果： $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の合成と電気化学特性

計算結果から、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  電極の脱離反応過程では、更にはポーラロンと空孔の結合に由来するイオン輸送能の低下が大きな分極が生起されることが示唆された。これらから、系内の空孔とポーラロンの欠陥制御によって電気化学特性が大きく変化するものと期待される。そこで、様々な還元条件と仕込み原料調整によってサンプルを合成し、欠陥の制御を試みた。具体的には固相反応とゾルゲル合成法により行った。以下、固相反応合成物を SS、ゾルゲル反応合成物を SG とし、その接頭語に反応温度を℃単位で記述することでサンプル略称とする。(例 SS700: 固相反応法 700℃で合成した化合物)

まず、気流制御により還元条件を酸素分圧  $10^{-12}\text{atom}$  以下とすることで、結晶構造が文献 [1] で示すような  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  となることが分かった。この還元条件を以下の固相反応とゾルゲル法に適用している。

SEM および TG 測定・CHN 分析から、固相法による合成は 10 マイクロメートル程度の粒径をもつサンプルが合成され、また表面の炭素コーティングがほとんど形成できていないことが分かった。一方クエン酸を用いたゾルゲル法 (Pechini sol-gel method) を用いることで、粒径が細かく表面の炭素コートが可能となることが分かった。このような炭素コートは系内の欠陥とは直接関連しないと考えられるが、電極材料の電子伝導性を向上させ、粒界等における電子抵抗の分極低減が期待される。湿式法のサンプルについて、合成温度による粒子の変化を検討した。SEM および散乱法による粒度分布計測から粒径は合成温度 700~750℃を境に温度が高くなること

で、サブミクロンサイズからミクロンサイズに増加することが明らかとなった。このような粒形制御は、律速になると考えられるリチウム拡散過程に対して、拡散長を低減し分極を抑制する効果が期待できる。

以上の知見をもとに最適化した粒子（細かい粒径かつ高い結晶性、良好な炭素コート）で充放電した結果を図6、7に示す。ゾルゲル法を適用したサンプルは第一サイクルを除いて、120mAh/g以上の容量で充放電することが可能になり、固相法よりも大幅な充放電特性の改善が示唆された。

このような合成法に由来する大きな電池特性の違いを理由を考察するために、第一サイクルで第二サイクル以降よりも充電容量が少なくなること注目し、合成初期状態から第一サイクル充放電末までのメスbauer測定を実施した（図8）。その結果、初期状態とサイクル末では大きく鉄の酸化状態が異なっていることが明らかになった。これは、合成初期に空気暴露するとリチウムの構造から酸化的脱離反応が室温で進行し、鉄が酸化されてしまうためであると結論付けられた。このような初期の鉄の酸化状態の差異によって、電池特性は大きく変化することから、系中の欠陥制御が重要であることが計算結果と同様に示唆されることとなった。また実験結果からは材料粉体のモルフォロジーおよび表面状態制御も重要であることが示唆された。

以上の計算および実験結果より、合成時の還元性ガスと温度の制御（とくに合成終了時のクエンチ条件）および炭素コーティングによる表面保護が、電池の特性に重要であることが明らかになった。

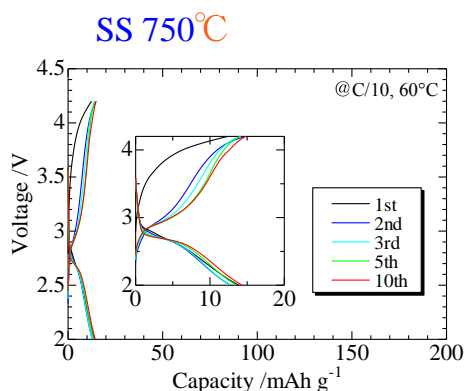


図6 SS750 サンプルの充放電プロファイルのサイクル変化

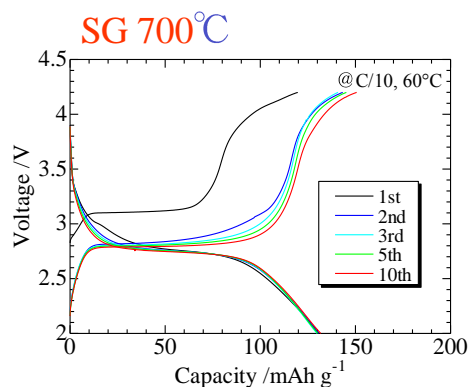


図7 SG700 サンプルの充放電プロファイルのサイクル変化

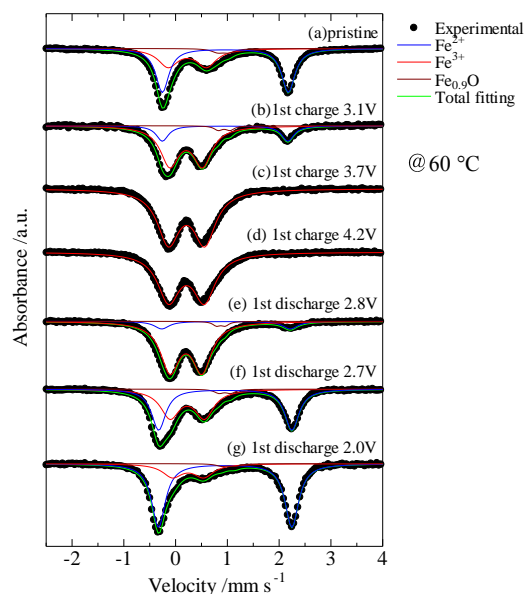


図8 Sol-GeI 法により合成した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の充放電特性

#### 【参考文献】

- [1] Nyten et al. *Electrochem. Commun.* 7, 156 (2005)
- [2] Nyten et al. *J. Mater. Chem.* 16, 2266 (2006)

#### 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7件)

- (1) T. Rajkumar, M. Nakayama, M. Nogami, Ab initio prediction for the ionic conduction of lithium in  $\text{LiInSiO}_4$  and  $\text{LiInGeO}_4$  Olivine Materials, (査読あり) 150, 693 (2010)

- (2) H. Shiiba, M. Nakayama, M. Nogami, Ionic conductivity of Lithium in spinel-type  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ - $\text{LiMg}_{1/2}\text{Ti}_{3/2}\text{O}_4$  solid-solution system, Solid State Ionics,(査読あり) 181, 994 (2010)
- (3) M. Nakayama, M. Nogami, First-Principles Study on Phase Transition Induced by Charge Ordering of  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  in Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Solid State Commun.,(査読あり) 150, 1329, 2010
- (4) M. Nakayama, A. Shirasawa, T. Saito, Arrangement of La and Vacancies in  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  Predicted by First-Principles Density Functional Calculation with Cluster Expansion and Monte Carlo simulation, J. Ceram. Soc. Jpn. (査読あり), 117, 911 (2009)
- (5) W. Cho, W. Ra, T. Kashiwagi, M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Relationship between Electrochemical Behavior and Li/Vacancy Arrangement in Ramsdellite type  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , Electrochim. Acta,(査読あり) 54, 1842 (2009)
- (6) M. Nakayama, M. Wakihara, 第一原理バンド計算によるリチウムイオン電池正極材料  $\text{LiMPO}_4$ ( $M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )のバルク特性の研究, Electrochemistry, (査読あり) 76, 752, (2008)
- (7) M. Nakayama, M. Martin, First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations, Phys. Chem. Chem. Phys.(査読あり) 11, 3756 (2008)

[学会発表] (計4件)

- (1) 中山将伸ほか2名(第一発表者), 第一原理計算による  $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$  リチウムイオン電池正極材料の相平衡に関する研究, 電気化学会, 2009年3月29日 京都
- (2) 中山将伸, Arrangement of Li and vacancies in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  and related compounds as cathode materials, 第48回セラミックス基礎科学討論会, 2010年1月12日, 沖縄

[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]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 将伸 (NAKAYAMA MASANOBU)  
名古屋工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号 : 10401530

### (参考) 研究協力者

Manfred Martin  
RWTH Aachen University, Institute of  
Physical Chemistry, Professor  
研究者番号 : N/A