

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420722

研究課題名(和文) 遷移金属フッ化物の開発・評価と正極活物質への応用

研究課題名(英文) Development and characterization of transition metal fluoride, and its application to cathode active materials

研究代表者

富田 靖正 (TOMITA, Yasumasa)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50303532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池のフッ化物系新規正極材料の開発および評価を行った。フッ化リチウムと遷移金属酸化物とのメカニカルミリングにより、コンポジット体を得た。このコンポジット体は、固溶体を形成しており、Liイオンを脱離挿入可能であった。充放電測定の結果、ニッケル酸化物において、最大で250mAh/g程度の放電容量を有しており、さらに、原料にLi含有酸化物を用いることで、300mAh/gを超える放電容量を得た。これは既存正極の1.5～2倍以上の性能向上である。また、これら一連のコンポジットでは、充放電において、リチウムイオンの脱離挿入に伴い、遷移金属イオンの酸化還元が起きていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have developed and characterized new fluoride based cathode materials for lithium ion secondary batteries. Composites were prepared by the mechanical milling of lithium fluoride and some transition metal oxides. The composites of LiF and MO formed a solid solution, and Li⁺ ion could be desorbed and inserted. The discharge capacity was about 250 mAh/g for the LiF-NiO composite, and the discharge capacity exceeding 300 mAh/g was obtained for the composite using the Li-containing oxide as the source material. These capacities are 1.5 to 2 times or more the capacity of the existing cathode active materials. In these series of composites, it was found that the oxidation and reduction of transition metal ions in the prepared composites occurred with charge-discharge process accompanying the desorption and insertion of Li⁺ ions.

研究分野：無機固体化学

キーワード：正極活物質 フッ化物 固溶体 メカニカルミリング リチウムイオン二次電池 高容量

1. 研究開始当初の背景

Li イオン二次電池は、高電圧・高放電容量を示し、小型電子機器の電源として広く普及しているが、電気自動車用電池といった汎用的な大型電源としての必要性から、さらなる高容量化が望まれている。現在、Li イオン二次電池の正極活物質には、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等の化合物が使用され、その容量は 110 ~ 170mAh/g 前後である。

フッ化鉄 FeF_3 や LiF-MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$; $x = 2, 3$) のような遷移金属フッ化物は、高い放電容量を達成できる化合物として有望視されている¹⁾。 FeF_3 は Li^+ や Na^+ イオンを可逆的に脱離挿入でき、約 240 mAh/g の放電容量が得られている。しかし、フッ化物であるが故、電子伝導性に乏しく、導電性カーボンとの複合化等により、0.1 C (10 時間で充電 or 放電が完了する電流密度) 以下で、理論放電容量を得ている²⁾。また、カーボン複合化に加え、結晶性を改善することで 2 C での充放電が可能になったという報告がある³⁾。研究代表者の富田は、その FeF_3 について、 FeF_3 を表面酸化し、 FeF_3 を数 nm の厚さの Fe_2O_3 で覆うことで、カーボンとのコンポジット化をすることなく、理論容量と同等の放電容量を達成し、この系の材料では比較的高いレートである 3 C でも充放電可能という結果を得ている^{4,5)}。

一方、 MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) や FeF_3 はその物質中に Li イオンを含まず、Li イオン二次電池の正極活物質材料として扱うには、負極に Li 含有化合物を用いるか、あるいは、Li イオンをプリドープする必要がある。そこで、 MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$; $x = 2, 3$) と LiF の複合フッ化物を合成することで、既存の負極材料を使用でき、さらに、充放電時に M(II) M(IV) の反応を利用することで、400 mAh/g 程度の非常に大きな放電容量が見込まれるため、電気自動車用電源や発電システム用大型蓄電池の正極活物質として非常に有用な材料となり得る。予備実験では、 LiMnF_4 で 4 V、80 mAh/g の値を得ている。

2. 研究の目的

本研究では、高容量を実現している FeF_3 系化合物に対し、Li イオンを含む化合物の探索・評価、および、高起電力が期待できる MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$; $x = 2, 3$) と LiF の複合フッ化物の合成・評価、を行い、高いエネルギー密度を示す正極活物質を開発し、その修飾法と電池特性との関連性の解明を目指している。特に、 LiF-MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$; $x = 2, 3$) 系化合物では、理論計算によって安定な構造・組成とその起電力を求め、有望な化合物について、合成を試み、計算結果と実験結果をすり合わせながら、優れた活物質を探索する。

3. 研究の方法

本研究では、高容量が期待できる遷移金属フ

ッ化物 (MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$; $x = 2, 3$)) 関連化合物の探索・合成・評価と合成した化合物の微粒子化・異種化合物被覆を行い、それらの試料を用いた電池を作製・評価した。

化合物合成では、 FeF_3 の関連化合物である LiF-FeF_2 系化合物の合成および MF_x ($M = \text{Mn, Ni, Co}$; $x = 2, 3$) と LiF との複合フッ化物の合成を行った。化合物の修飾では、微粒子化・他元素置換・化合物被覆の条件検討およびその影響を評価し、理論容量を実際の放電容量として得るための条件・方法を最適化した。

さらに、導電性の向上を目的として、原料の一部に NiO 、 MnO 、 NiMn_2O_4 などの遷移金属の酸化物を用いた合成を試み、種々のコンポジットを作製・評価した。評価には、XRD、充放電、サイクリックボルタメトリー、SEM、TEM、XPS などの測定法を用いた。

4. 研究成果

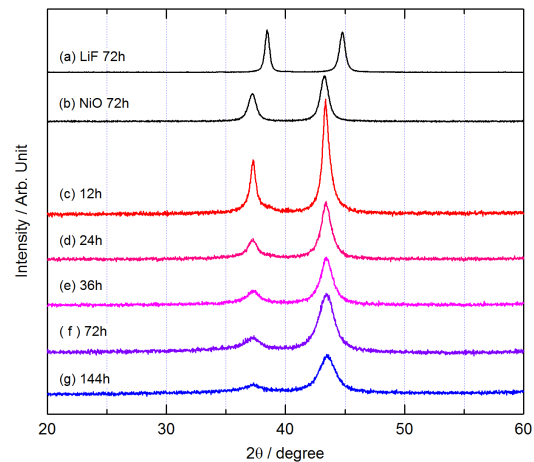


図1 ミリング時間を変化させて得られた LiF-NiO コンポジットおよび原料単体 (LiF, NiO) の 72 h ミリング後の XRD パターン

図 1 に、ミリング時間を变化させた時の XRD パターンを原料のパターンとともに示す。原料については、それぞれ単独で 72h ミリングした後の測定結果である。原料の LiF と NiO は、どちらも岩塩型構造であり、 $2\theta = 36 \sim 39$ 度および $43 \sim 45$ 度付近に (111) および (200) 面の回折ピークが観測された。これらのパターンに関しては、ミリングによってピークがブロードになる以外に大きな変化はなかった。LiF-NiO コンポジットの XRD パターンでは、12 h のミリング後にはすでに LiF の回折ピークが消失しており、さらにミリング時間を長くすることにより、NiO のピークが徐々にブロードになり、わずかに高角度側にシフトしていることが確認された。また、ミリングによる新たなピークは観測されていない。SEM 測定の結果、ミリング時間の増加とともに試料粒子が小さくなっており、XRD ピークがブロードになっていくこと一致していた。また、回折ピークの強度比に関して、ミリング時間を長くすることによって、

(111)/(200)が小さくなる傾向が確認された。これは、NiO 中へのLi ドープにおいても観測されている変化であり、格子定数の変化と回折強度比の変化から、LiF-NiO コンポジットにおいて、NiO 中へLiF が固溶していることが示唆された。

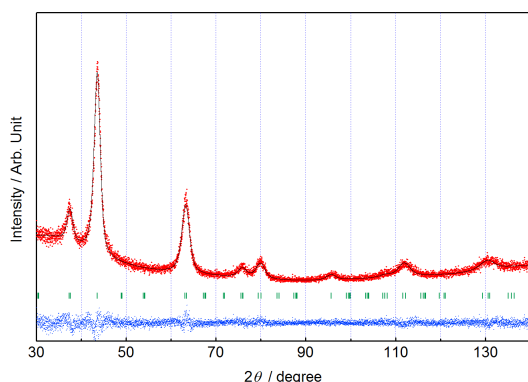


図2 144 h ミリングにより得られた LiF-NiO コンポジットの XRD パターンの Rietveld 解析

図2に、例として、ミリング時間 144 h の LiF-NiO コンポジットについて、XRD パターンの Rietveld 解析を行った結果を示す。ピークがブロードではあるが、フィッティングは問題なく、 R 因子は、 $R_{wp} = 11.1$, $R_B = 2.73$, $S = 1.06$ の値を得た。格子定数を比較すると、ミリング前の NiO は、 $a = 5.911 \text{ \AA}$ and $c = 7.225 \text{ \AA}$ であるのに対し、144 h ミリング後の格子定数は、 $a = 5.86(7) \text{ \AA}$ and $c = 7.23(9) \text{ \AA}$ となっており、解析結果からも格子がわずかに小さくなったことが示された。XRD からは F と O の区別がつかないが、Ni サイトに Li が固溶(ドープ)すると回折強度に変化が生じることから、Ni サイトの Ni と Li の占有率をフィッティングパラメータとして解析を行った。NiO はやや歪んだ岩塩型構造であり、カチオンは(0, 0, 0)と(0.5, 0.5, 0)の2つのサイトを占める。解析では、この2つのサイトの占有率を同じ値とした。その結果、36 h のミリング後の試料では、カチオンサイトにおける Li⁺イオンの占有率が 42 %であり、72 h および 144 h ミリング後では、50 %の値となった。したがって、本実験のミリングにより LiF と NiO が固溶体を形成すること、および、72 h 以上のミリングにより、加えた LiF と NiO が過不足なく固溶体となっていることが明らかとなった。新たなピークの出現もないことから、固溶体中の Li⁺イオンと Ni²⁺イオンの配列に規則性はなく、無秩序にカチオンサイトに位置していると考えられる。

12, 24, 36, 72, 144 h のミリングによって得られた LiF-NiO コンポジットを正極に用いて電池を作製し、レート 0.05C、電圧範囲 2.0 - 5.0 V の条件において測定した初回充放電曲線を図3に示す。ミリングの時間の増加に伴い、充電容量、放電容量ともに増加しており、12 h では 116 mAh/g、72 h、144 h では、

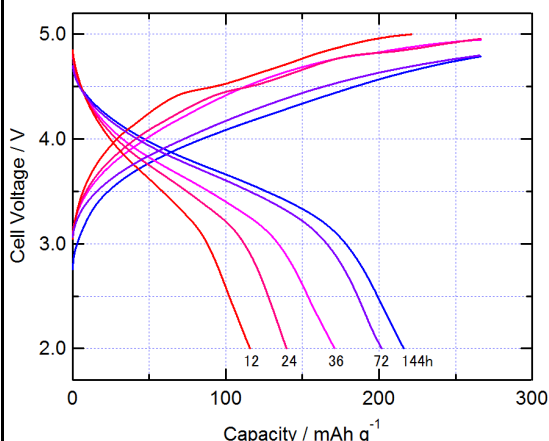


図3 LiF-NiO コンポジットの充放電曲線のミリング時間依存性

それぞれ 202 mAh/g、216 mAh/g の値を得た。LiF または NiO を単独でミリングした試料では顕著な放電容量が確認されておらず、LiF と NiO を混合してミリングすることによって、このような高い放電容量が得られたものである。上述の Rietveld 解析では、72 h 以上の試料において、LiF と NiO がほぼ完全に固溶体を形成していることが示されているが、得られた放電容量は 144 h の試料の方が大きく、固溶体の形成に加え、試料粉体の微粒子化が放電容量に影響を与えたと考えている。さらにミリング時間を長くして、192 h および 288 h の試料も合成したが、放電容量は 200 mAh/g 以下の値であった。ミリング時間は長ければ良いわけではなく、最適値が存在することを示唆している。また、図3の充電過程においては、電圧範囲の他に、充電容量の上限を理論容量に設定しているため、充電電圧が 5.0 V になる前に充電過程が終了している。充電電圧が 4.8 V 以上では、電解液の分解の影響が大きく、それによる電池特性の悪化を防ぐためである。理論容量は、試料中のすべての Li⁺イオンが充放電に寄与したときの値としており、これらの試料では、266 mAh/g となる。144 h の試料で得られた放電容量は、この理論容量の 81 %に相当する。

サイクル特性とレート特性

72 h および 144 h ミリングした試料を用いた電池のサイクル特性の測定結果では、100th サイクル後の充電容量保持率が、72 h、144 h の試料において、それぞれ、63 %、42 %であった。20th サイクルまでを見ると、144 h の試料における保持率が、72 h の試料の保持率と比較して急速に減少しており、それ以降のサイクルでは現象の傾きが同程度であった。5.0 V までの充電では、電解液の分解が起きており、144 h の試料は SEM で見られるように 72 h の試料より微粒子化していることから、電解液の分解が促進されてしまい、容量保持率の急激な低下につながったものと考えられる。レート特性の測定結果からは、72 h の試料が高いレート特性を示した。

そのレート特性は、フッ化物系活物質にしては優れており、1Cにおいて87%、3Cでは、73%の値であった。

XPSによるNiの酸化数評価

72 h ミリングした試料において、充放電前後の XPS スペクトルを測定したところ、充放電測定前の試料では、Ni イオンの酸化数が +II であり、LiF と NiO とをミリングすることによって酸化数は変化していないことが分かった。初回放電後のスペクトルでは、Ni³⁺ イオンに帰属されるピークが観測され、充電過程において Ni²⁺ イオンが Ni³⁺ イオンに酸化されたことが示された。この時の充電容量は 267 mAh/g であり、理論容量と同じ値であった。しかし、この充電過程において酸化されずに残っている Ni²⁺ イオンが存在していることから、充電電流が他の不可逆反応(たとえば電解液の分解や SEI の形成)に使われていることが分かった。Ni²⁺ イオンが残っていることは、上述の充放電測定において、放電容量が理論容量を下回っていることと一致する。初回放電後のスペクトルでは、Ni³⁺ イオンに帰属されるピークはほぼ消失し、おおよそ充放電前のスペクトルに戻っていることから、放電過程において Ni³⁺ イオンが Ni²⁺ イオンに還元されていることが分かった。よって、このコンポジットの充放電では、Ni イオンが酸化還元種となっていることが明らかとなった。

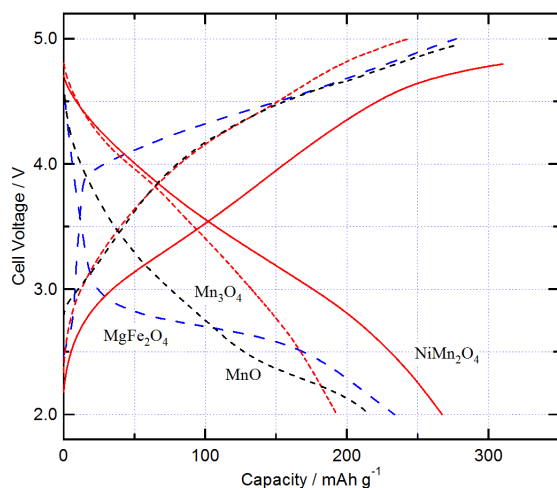


図4 LiF と遷移金属酸化物とをミリングして得られたコンポジット試料の充放電曲線

遷移金属酸化物を用いたコンポジット正極 LiF とのコンポジット化による充放電特性の発現については、NiO の代わりに MnO や NiMn₂O₄ 等の遷移金属酸化物を用いた場合にも観測されている(10, 11)。その一例を図4に示す。LiF-MnO コンポジットに関しては、LiF-NiO と同様に合成が可能であったが、放電電位が大きく低下した。XPS からは、充放電前後において Mn() Mn() の酸化還元反応が確認されており、今電位の違いによって、放電容量が低下したものと考えられる。

Mn() Mn() の酸化還元反応を利用する LiF-Mn₃O₄ コンポジットでは、LiF-MnO と比較して高い放電電位が得られている。この LiF-Mn₃O₄ コンポジットは粉碎が不十分な可能性があり、粉碎条件の最適化によりさらに放電特性が向上することが期待できる。LiF-NiMn₂O₄ コンポジットに関しては、粉碎時間や導電助剤の量の最適化を行った結果、260 mAh/g を超える容量を得ている。この化合物の充放電過程においては、Ni() Ni() および Mn() Mn() の酸化還元反応が起きていることが示されている。高電位での安定的な充電が可能であれば、Ni() Ni(IV) により、さらに大きな放電容量を示すことも期待できる。酸化物としてマグネシウムフェライトを用いた LiF-MgFe₂O₄ コンポジットにおいても、ミリングにより放電特性を示すようになる。図に示すように、充電電位が高く 4 V 以上であるのに対し、放電電位は 3 V 以下であった。他の化合物にはない明確な放電プラトーも観測されるなど、Fe を含む化合物はそれ以外の化合物と異なる傾向を示している。

[参考文献]

- 1) H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, J. Power Sources, 68, (1997) 716
- 2) F. Badway, N. Pereira et al, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A1209
- 3) N. Yabuuchi, M. Sugano, Y. Yamakawa et al, J. Mater. Chem., 21 (2011) 10035
- 4) Y. Tomita et al, Key Eng. Mater., in press (2012)
- 5) Y. Tomita et al, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., in press (2012)
- 6) M. Nishijima, I. D. Gocheva, S. Okada et al, J. Power Sources, 190 (2009) 558
- 7) K. H. Wandner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 546 (1987) 113

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 4 件)

Yasumasa Tomita, Noritaka Kimura, Hiromasa Nasu, Yusuke Izumi, Juichi Arai, Yohei Yamane, Koji Yamada, Yoshiumi Kohno, and Kenkichiro Kobayashi, Effects of Li-doped NiO on the charge-discharge properties of LiF-NiO composites used as cathode materials for Li-ion batteries, Journal of Applied Electrochemistry, 査読有, Accepted

Yasumasa Tomita, Noritaka Kimura, Yusuke Izumi, Juichi Arai, Yoshiumi Kohno, Kenkichiro Kobayashi, Synthesis and electrochemical properties of 4LiF-NiMn₂O₄ composite

as a cathode material for Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 査読有, 354, 34-40 (2017)

Yasumasa Tomita, Hiromasa Nasu, Yusuke Izumi, Juichi Arai, Satoshi Otsuka, Yohei Yamane, Koji Yamada, Yoshiumi Kohno, Kenkichiro Kobayashi, Synthesis and charge-discharge properties of LiF-NiO composite as a cathode material for Li-ion batteries, Journal of Power Source, 査読有, 329, 406-411 (2016)

Yasumasa Tomita, Jinta Kato, Naoki Kamiya, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda and Kenkichiro Kobayashi, Effect of Oxidation on Charge-Discharge Property of Iron Fluoride for Li-ion Secondary Battery, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, 41, 375-378 (2016)

〔学会発表〕(計 10 件)

齋藤 亮, 木村 憲尚, 河野 芳海, 小林 健吉郎, 冨田 靖正, Synthesis and charge-discharge properties of LiF-NiF₂ composite and Li₂NiF₄ as a cathode material for Li-ion batteries., 第 26 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜情報文化センター(神奈川県横浜市), 2016/12/21

冨田 靖正, 和泉 佑甫, 中根 聡志, 新井 寿一, 小林 健吉郎, 遷移金属酸化物を用いたコンポジット正極の作製と電池特性評価, 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市), 2016/11/29

和泉 佑甫, 那須 大将, 新井 寿一, 小林 健吉郎, 冨田 靖正, フッ化リチウム-スピネル型酸化物コンポジット正極の開発と電池特性評価, 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市), 2016/11/29

中根聡志・和泉佑甫・冨田靖正・小林健吉郎, LiF-遷移金属酸化物コンポジット正極の合成と評価, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋技術科学大学(愛知県豊橋市), 2016/11/6

冨田 靖正, 和泉 佑甫, 那須 大将, 新井 寿一, 小林 健吉郎, LiF-MO(M=Ni, Mn)コンポジットにおける構造と充放電特性, 第 10 回分子科学討論会, 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市), 2016/09/13

冨田 靖正, 和泉 佑甫, 那須 大将, 新井 寿一, 小林 健吉郎, LiF-遷移金属酸化物正極の開発と電池特性評価, 第 56 回電池討論会, ウィンク愛知(愛知県名古屋市), 2015/11/13

那須 大将, 和泉 佑甫, 新井 寿一, 小林 健吉郎, 冨田 靖正, LiF-NiO 正極活物質の開発と電池特性評価, 第 56 回電池

討論会, ウィンク愛知(愛知県名古屋市), 2015/11/13

和泉 佑甫, 那須 大将, 新井 寿一, 小林 健吉郎, 冨田 靖正, 遷移金属酸化物を用いたコンポジット正極の作製と充放電特性, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学(神奈川県横浜市), 2015/03/15

冨田 靖正, 和泉 佑甫, 那須 大将, 新井 寿一, 小林 健吉郎, LiF-NiO コンポジット正極の作製と充放電特性, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学(神奈川県横浜市), 2015/03/15

那須 大将, 冨田靖正, 小林健吉郎, フッ化物系正極活物質の合成と二次電池特性, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 中部大学春日井キャンパス(愛知県春日井市), 2014/11/30

〔図書〕(計 1 件)

冨田 靖正, 全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発, 技術情報教会, 2017 年 2 月, 第 6 章 8 節

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 非水電解液二次電池用正極活物質およびその製造方法、前記正極活物質を含む電池、ならびに電池の充放電方法

発明者: 新井 寿一, 冨田 靖正

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/056293

出願年月日: 2016/1/18

国内外の別: 国外

名称: 非水電解液二次電池用正極活物質およびその製造方法、前記正極活物質を含む電池、ならびに電池の充放電方法

発明者: 新井 寿一, 冨田 靖正

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-051398

出願年月日: 2015/3/13

国内外の別: 国内

取得状況(計 1 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田 靖正 (TOMITA, Yasumasa)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50303532

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

山田 康治 (YAMADA, Koji)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：10166704

小林 健吉郎 (KOBAYASHI, Kenkichi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20153603

(4) 研究協力者

()