

# 環境低負荷型プロセスによるリン酸鉄リチウム／導電性高分子 複合微粒子の合成と評価

## Synthesis and Characterization of Lithium Iron Phosphate / Conducting Polymer Composite Fine Particles by Low Environmental Load Process

研究代表者 名古屋大学 エコトピア科学研究所 准教授 坂本 渉  
共同研究者 名古屋大学 エコトピア科学研究所 教授 余語 利信

### 1. はじめに

現在、エネルギー関連材料の中でも今後ますます需要の高まりが見込まれるリチウムイオン二次電池の正極材料には  $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム) が主に用いられているが、コバルトの可採埋蔵量およびコスト高などの問題点がある。このため、将来の自動車などへの応用を含めた大型化、大量消費を考慮する必要もあり、各種リチウム遷移金属酸化物から特に、資源として豊富かつコストの低い鉄を主成分とするため環境負荷が小さく、安全性の観点から有利な  $\text{LiFePO}_4$  (リン酸鉄リチウム) が次世代の正極材料として近年大きな注目を集めている。ここでは、この化合物の有する電池用材料としての特長を活かし、かつ欠点を克服するような材料設計を行い、これを低コストかつ簡便な環境低負荷型プロセスにより実現する研究が重要となる。

$\text{LiFePO}_4$  は主成分が比較的豊富な元素であるばかりでなく、結晶構造中に  $\text{PO}_4$  四面体ネットワークを有する (図 1 参照) ため、過充電状態 (結晶構造からリチウムイオンが脱離した時に起こりうる) での結晶構造安定性に優れ、かつ熱的安定性も高く<sup>1)</sup>、電子機器でしばしば問題となる搭載電池の熱暴走に対する安全性に優れる正極用材料である。<sup>2)</sup>しかし、この化合物自体の導電性が十分でなく、実際の電池の正極内に応用するためには導電剤 (カーボン) 含有量を多くする必要がある。この問題を克服するため、 $\text{LiFePO}_4$ /カーボン複合粒子の研究<sup>3,4)</sup>が行われているが、このような材料の合成には雰囲気制御した高温での加熱処理が必要であり、そのプロセス条件を最適化するのには非常に困難である。

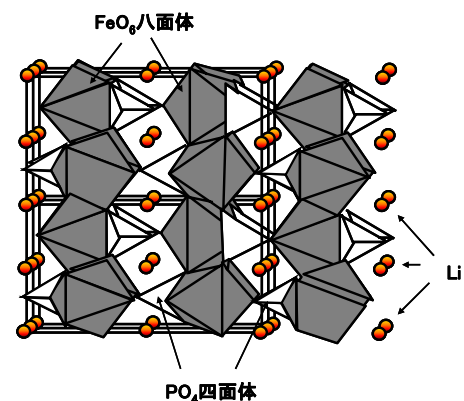


図1 オリビン( $\text{LiFePO}_4$ )構造

本研究では、 $\text{LiFePO}_4$  化合物の低い導電性を克服するため、リチウムイオンの脱挿入に影響がない程度に、化学的安定性のある導電性高分子を常温かつ簡便な手法 (気相からの高分子触媒重合反応) で  $\text{LiFePO}_4$  粒子表面に (ナノ) コーティングすることを目指した。また、オリビン構造を有する  $\text{LiFePO}_4$  微粒子の合成方法としては、環境に優しい水溶液を用いた  $200^\circ\text{C}$  以下の低温プロセスである水熱合成法を採用し、複合体微粒子設計を行い、合成プロセスの制御により目的とする化学組成・結晶構造と形態に関する制御を行い、それらと発現する電気化学的な特性との関連を明らかにすることを目指した。ここでは特に、各プロセス条件が種々の特性に及ぼす影響について調査した結果について述べる。

## 2. 実験方法

出発原料には  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を用いた。 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を蒸留水に溶解して攪拌しながら  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を加え、最後に  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (+ $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液を加えてよく攪拌し、この混合溶液をステンレス製オートクレーブ内に密閉したテフロン容器中 (図 2 参照) に入れ、各条件下で水熱反応を行った (このときの Fe 濃度は  $0.1 \text{ mol/l}$  に統一した)。水熱反応後に得られた生成物をろ過により採取し、蒸留水、アセトンで洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$  で真空下での乾燥を行った。さらに、生成物の結晶性を向上させるため、窒素またはアルゴン雰囲気中でのアニール処理を行った。

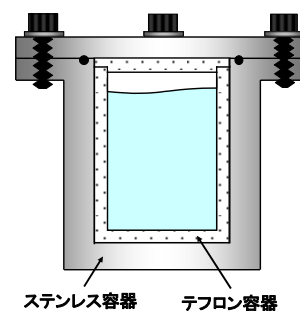


図2 水熱処理用容器の概略図

気相からの触媒重合反応による  $\text{LiFePO}_4$  粒子表面へのポリピロールコーティングについては、 $\text{FeCl}_3$  を触媒として粒子表面にあらかじめコートし、ピロール雰囲気中の密閉容器中に 24 時間静置することにより行った (図 3 参照)。

得られた各生成物については、X 線回折 (XRD) 測定、赤外線吸収スペクトルおよびラマンスペクトル測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、BET 比表面積測定、誘導結合プラズマ (ICP) 法による組成分析、充放電特性 (電池特性) 試験などの評価を行った。

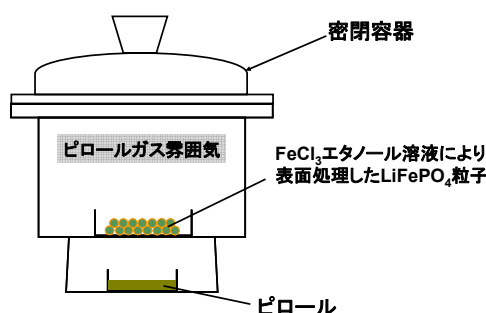


図3 ポリピロールコーティング処理の概略図

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 $\text{LiFePO}_4$ 粒子合成条件の最適化

本研究では、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を原料として用いるプロセスから検討を行った。 $\text{LiFePO}_4$  の水熱合成においては、前駆体溶液がわずかに塩基性～中性条件が好ましいという報告がある。<sup>5)</sup>そこで、以下に示すように仕込みの  $\text{LiOH}$  量を変化させることにより前駆体溶液の pH 値を調整し、 $\text{LiFePO}_4$  の水熱合成 ( $150^\circ\text{C}$ , 15h) を試みた。なお、前駆体溶液の pH 値は  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2.5:1:1$  では約 6.4、 $3:1:1$  では約 8.4、 $3.5:1:1$  では約 9.7 であった。得られたサンプルは  $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2.5:1:1$ ,  $3:1:1$  では薄緑色の粉末で、 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3.5:1:1$  では赤茶色の粉末であった。図 4 に得られたサンプルの XRD 測定結果を示す。 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 3:1:1$  では主に  $\text{LiFePO}_4$  相が得られた。 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 2.5:1:1$ ,  $3.5:1:1$  のときは  $\text{LiFePO}_4$  相も見られたが、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  などの不純物相が多く含まれる結果となった。これより、前駆体溶液の pH 値が生成相に大きく影響していることがわかり、本研究においてもこれまでの報告<sup>5)</sup>と同様、前駆体溶液をわずかに塩基性とする事で  $\text{LiFePO}_4$  を合成することができ

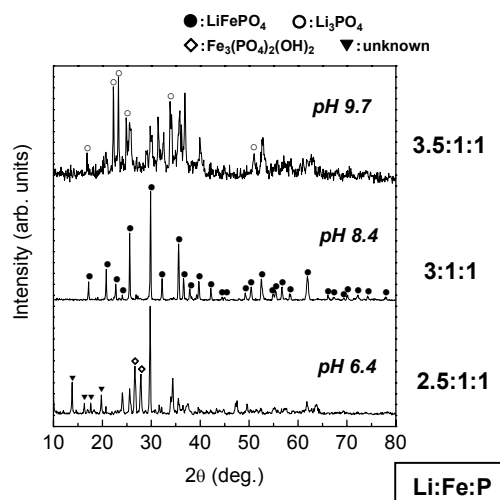
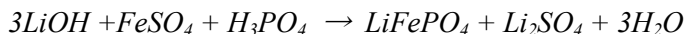


図4 水熱処理前の前駆体溶液の pH 値が処理後の生成相に及ぼす影響

た。すなわち原料比は Li:Fe:P = 3:1:1 が適当であるといえる。以降の水熱処理は基本的にこの混合比で行った。また、このときの水熱反応は理想的には以下のように進行すると考えられる。



次に、水熱処理時間を 24h とし、処理温度を 150°C, 170°C, 190°C と変化させて水熱合成を行い、その影響について調べたところ、得られたサンプルはいずれも薄緑色の粉末であったが、190°C で処理した試料は少し赤みを帯びた色であった。この赤みを帯びた色は構成成分中の鉄イオンの酸化に起因しているのではないかと考えられる。図 5 に得られたサンプルの XRD 測定結果を示す。いずれも主に LiFePO<sub>4</sub> 相が得られたが、処理温度が高くなると Fe<sup>3+</sup> を含む LiFePO<sub>4</sub>(OH) の回折線が明確に見られるようになった。ここでの赤みを帯びた色は鉄イオンの酸化現象に関係していると思われ、高温での処理は先の酸性域条件の時と同様に鉄の酸化数増加をより進行しやすくすると考えられる。得られたサンプルの SEM 像を図 6 に示す。XRD 測定では不純物相が確認されたが SEM 観察では処理温度が変化しても粒子形態にあまり変化はみられず、いずれも平行六面体の整った粒子形状を有していた。このような粒子形状となった理由については粒子の表面エネルギーが関係していると考えられる。斜方晶 LiFePO<sub>4</sub> における表面エネルギーは、(010) 面が他の面よりも低いということが報告されている<sup>6,7)</sup>。結晶成長は粒子の表面エネルギーを減少させるように進行していくため、この十分に結晶成長した平行六面体粒子においては表面エネルギーの小さな (010) 面が最も大きな面として残ったと考えられる。また、粒子サイズはおよそ 7-8 μm と見積もることができた。

ここでさらに、処理温度を 150°C とし、処理時間を 5h, 8h, 15h, 24h, 48h と変化させて水熱合成を行い、その影響について調べたところ、得られたサンプルはいずれも薄緑色の粉末であったが、処理時間が長いサンプル

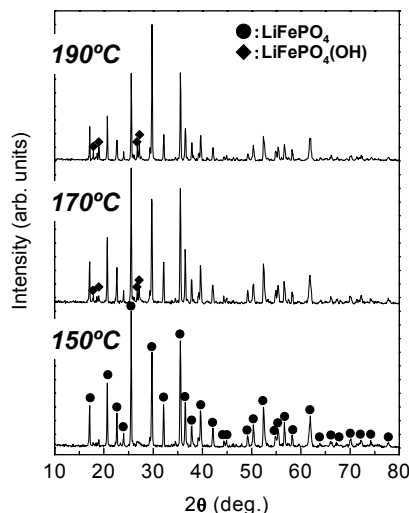


図5 水熱処理後の生成物のX線回折を用いた解析(処理温度による効果, 処理時間24h)

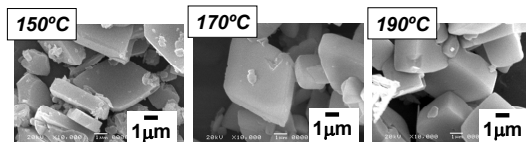


図6 走査型電子顕微鏡を用いた粒子形状観察結果(処理温度による効果, 処理時間24h)

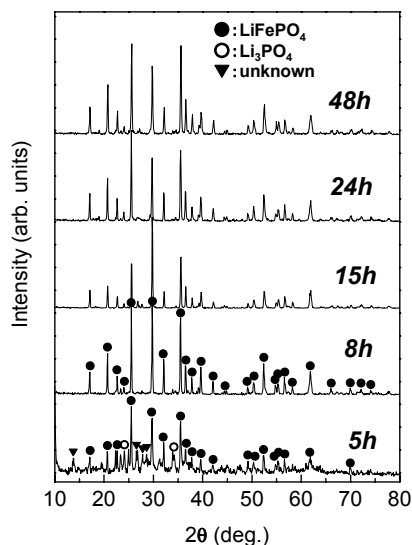


図7 水熱処理後の生成物のX線回折を用いた解析(処理時間による効果, 処理温度150°C)

(48h) では少し赤みを帯びた色となっていた。得られたサンプルの XRD 測定結果を図 7 に示す。処理時間が短い場合には  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  などの不純物相がみられた。これはおそらく原料が完全に反応していないためと考えられる。処理時間が 8h を超えると主に  $\text{LiFePO}_4$  相が得られるようになり、48h という長時間の処理でも  $\text{LiFePO}_4$  相が得られた。図 8 に得られたサンプルの SEM 像を示す。処理時間 15h 以下の場合においては、比較的粒径が小さな粒子の凝集物が見られた一方で、処理時間が 24h を超えると平行六面体の整った形状を有する粒子が再現性よく得られることがわかった。これは処理時間が長くなるにつれて粒成長が進行し、自形を示すようになったためと考えられる。また、処理時間が 24h 以上のサンプルでは粒子サイズにほとんど違いがみられなくなることから、これら平行六面体の粒子はおよそ 7-8  $\mu\text{m}$  で粒成長が限界に達することがわかった。

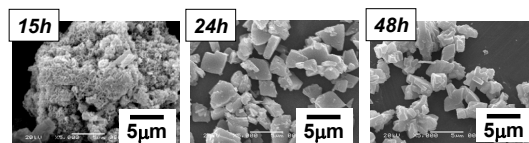


図8 走査型電子顕微鏡を用いた粒子形状観察結果 (処理時間による効果, 処理温度150°C)

以上の結果から、 $\text{LiFePO}_4$  相が得られ、また粒子形態に変化がみられず再現性に優れた 150°C, 24h の水熱処理条件を標準条件と定めた。150°C, 24h の水熱条件で得られたサンプルについて BET 比表面積測定をおこなったところ、比表面積測定結果は約 3  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

水熱合成により得られた  $\text{LiFePO}_4$  中には、一般に水酸基が構造中に取り込まれたアモルファス  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  のような不純物がわずかに存在する可能性がある。<sup>8)</sup>この残留水酸基を完全に取り除き、 $\text{LiFePO}_4$  の結晶化度を高めることを目的として、アニール処理を行い、その効果について調べた。 $\text{LiFePO}_4$  のアニール処理には  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化を防ぐため不活性雰囲気での処理を必要とするため、ここでは処理温度 150°C、処理時間 24h の水熱条件で得られた  $\text{LiFePO}_4$  を用いてアルゴン雰囲気中でのアニール処理をおこなった。アニール処理条件は 400°C で 2 時間とした。

アニール処理をおこなったサンプルの赤外線吸収スペクトル測定結果を図 9 に示す。まずアニール処理前のサンプルのスペクトルには、3200  $\text{cm}^{-1}$  付近に O-H 基によるものと思われる吸収がみられることから、やはり水熱合成した  $\text{LiFePO}_4$  粒子中にはアモルファス  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  のような構造中に水酸基を含んだ不純物が残存していたと考えられる。そしてアニール処理後にはこの吸収が見られ

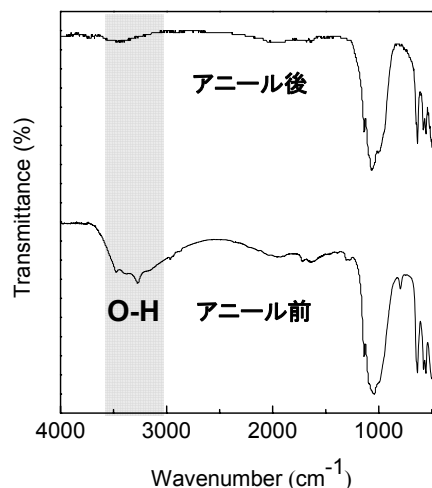


図9 アルゴン中アニール処理(400°C, 2h)前後の  $\text{LiFePO}_4$  の粒子の赤外線吸収スペクトル

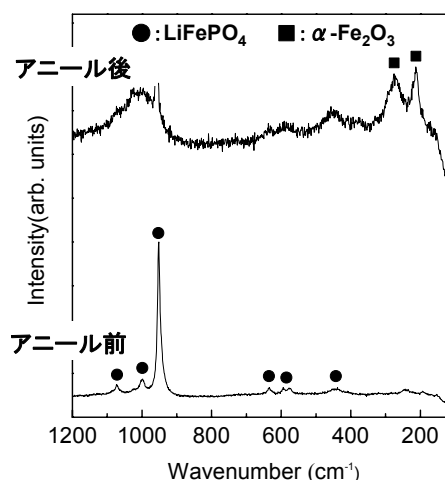


図10  $\text{LiFePO}_4$  粒子のアルゴン中アニール (400°C, 2h) 前後のラマンスペクトル

なくなっていた。よって、アニール処理により  $\text{LiFePO}_4$  粒子中の残留水酸基を取り除くことができたといえる。また、いずれのサンプルもアニール処理前後で X 線回折パターンに変化はなく、 $\text{LiFePO}_4$  相であり、SEM 観察結果からは、粒子形状にアニール処理前と大きな変化は見られなかった。ここではさらに、アニール処理による影響をさらに詳しく調べるためにラマンスペクトル測定を行った。その結果を図 10 に示す。アニール処理を行ったサンプルからは  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と思われるピーク<sup>9)</sup>が出現していた。 $\text{LiFePO}_4$  中の一部の  $\text{Fe}^{2+}$  がアニール処理によって  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化されて  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が生じたと考えられる。XRD 測定ではこのような不純物相は観測されなかったが、実際には  $\text{LiFePO}_4$  粒子表面に結晶性の低い  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$  あるいは  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が存在していたかもしれない。これはラマンスペクトル測定が XRD と比べて物質表面の状態に敏感であるためだと考えられる。

表 1 に  $150^\circ\text{C}$ , 24h の水熱条件により得られたサンプルの ICP 組成分析結果を示す。この表に示すように、 $\text{LiFePO}_4$  中のリチウム含有量が不足していることが明らかとなった。水熱合成により得られた  $\text{LiFePO}_4$  粒子表面がリチウム不足組成になっていた可能性がある。この表面がリチウム不足となっている粒子、つまり表面が鉄過剰組成となっている粒子では、アニール処理によって表面に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が形成しやすい状態となっていたのではないかと考えられる。

表 1 組成分析結果 (組成比)

Li	Fe	P
0.77	1.00	0.91

ここまで合成したサンプルについて充放電特性評価を行ったところ、 $150^\circ\text{C}$ , 24h アニールありのサンプルにおいては充放電挙動が見られたが、アニールなしのサンプルについては充放電挙動が見られなかった。この結果は水熱合成した  $\text{LiFePO}_4$  に対してアニール処理を施すことが有効であったことを示している。おそらくアニール処理前のサンプルには残留水酸基の存在のため結晶性の低い  $\text{LiFePO}_4$  が多く含まれており、これが電気化学的に不活性であったと思われる。アニール処理により残留水酸基等が除去され、 $\text{LiFePO}_4$  の結晶性が向上したことによって充放電挙動が得られるようになったのではないかと考えられる。また、 $150^\circ\text{C}$ , 24h アニールありのサンプルからは、文献で報告されている<sup>1)</sup>ように 3.4V 付近で平坦領域がみられたため、 $\text{LiFePO}_4$  による充放電挙動であることがわかった。しかし充放電時に生ずる分極が大きかったため、かなり粒子の抵抗値が大きいと思われる。また、充放電容量は 10 mAh/g 程度と非常に小さな値であった。この要因としては、ラマンスペクトル測定により粒子表面に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が形成していたことが確認されていることから、 $\text{LiFePO}_4$  粒子表面はリチウム不足組成になっていると思われる。よって、前述の ICP 組成分析結果も合わせると、充放電反応に利用できるリチウム量はかなり少なくなっており、非常に小さな容量しか得られなかったと考えられる。

ここまで述べてきたように、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を原料として、水熱合成によって得られた  $\text{LiFePO}_4$  は、組成分析の結果から粒子中のリチウム含有量が不足していることが明らかとなった。リチウム含有量の不足はアニール処理時の不純物相の形成を誘発しやすくなり、また特性の劣化にもつながると考えられる。そこで、 $\text{LiFePO}_4$  中のリチウム含有量の最適化を目的として、これまでの出発原料 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Li:Fe:P = 3:1:1) に対してさらに別のリチウム源を添加し、前駆体溶液中の

リチウム比を増加させて水熱合成を行い、その効果について調べた。ここでは、これまでの出発原料 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の 3 倍モル量に固定) に  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  をリチウム源としてさらに添加して水熱合成を行った。 $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  は水に対する溶解度が高く、前駆体溶液中に容易に溶解するため、添加量を幅広く調整することができた。ここでは、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  を 4:1:1, 5:1:1, 6:1:1, 8:1:1, 10:1:1 のような Li:Fe:P 比となるように添加した。また同時に、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  を添加しても前駆体溶液の pH 値にほとんど変化はないことを確認した。水熱処理条件はすべて  $150^\circ\text{C}$ , 24h とした。得られたサンプルはいずれも薄緑色の粉末であり、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加する前と変化は見られなかった。

すべての水熱処理後のサンプルにおいて、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加せずに合成したサンプルと同様に  $\text{LiFePO}_4$  相が得られた。また、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の添加量を増加させた場合においても XRD パターンに変化はみられず、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の増加が不純物相の生成を誘発することはなかった。また、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加せずに合成したサンプルと比べて粒子サイズや粒子形状にも大きな変化はみられなかった。さらに、Li:Fe:P = 6:1:1 として合成したサンプルについて粒度分布測定を行ったところ、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加せずに合成した場合と比べて粒子サイズにはほとんど変化はなく、約  $8\ \mu\text{m}$  であることがわかった。ここで得られた各サンプルのリチウム含有量について ICP 組成分析により調べた結果を表 2 に示す。この表に示すように  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の添加によって  $\text{LiFePO}_4$  中のリチウム含有量は増加していることがわかり、水熱処理時の  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の添加は効果的であったといえる。また、前駆体溶液中のリチウム比が多い組成の方が生成物のリン含有量も増加しているという傾向もみられた。

表 2  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  添加系の組成分析結果 (組成比)

	Li	Fe	P
Li:Fe:P=5:1:1	0.84	1.00	0.94
Li:Fe:P=6:1:1	0.91	1.00	0.96
Li:Fe:P=10:1:1	0.95	1.00	1.00
( Li:Fe:P=3:1:1	0.77	1.00	0.91 )

ここでのリチウム含有量の増加は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  などの不純物がアニール処理中に形成することを抑制する効果があると考えられる。そこで、このリチウム含有量の増加がアルゴン雰囲気下でのアニール処理 ( $400^\circ\text{C}$ , 1h) 後の  $\text{LiFePO}_4$  粒子表面の状態に与える影響についてラマンスペクトル測定により詳しく調べた。図 11 にアニール処理後の各サンプルのラマンスペクトルを示す。Li:Fe:P = 4:1:1 として合成したサンプルでは  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加せずに合成したとき (Li:Fe:P = 3:1:1) と同様、はっきりと  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化により生じる  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の形成が確認されたが、前駆体溶液中のリチウム比が増加するにしたがって  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  由来のピークは見られなくなった。この結果を組成分析結果と合わせて考えると、リチウム含有量が比較的少なかった Li:Fe:P = 5:1:1 のサンプルでは  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の形成が確認された一方

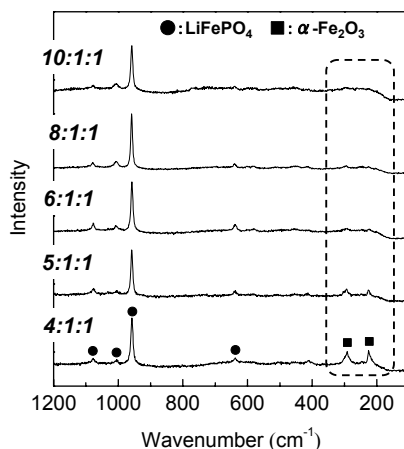


図 11  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  添加系における水熱処理前の Li:Fe:P モル比とアルゴン中アニール ( $400^\circ\text{C}$ , 2h) 後の  $\text{LiFePO}_4$  粒子のラマンスペクトルとの関係



で、リチウム含有量がかなり改善されていた Li:Fe:P = 6:1:1, 10:1:1 のサンプルでは  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成は確認されなかった。よって、アニール処理による  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成には LiFePO<sub>4</sub> 中のリチウム含有量が大きく関わっていると考えられる。つまり、LiFePO<sub>4</sub> 中のリチウム含有量が増加することによって粒子表面がリチウム不足組成となること、すなわち  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成しやすい状態と思われる鉄過剰組成となることを抑制しているのではないかと考えられる。

また、前駆溶液中の混合比を Li:Fe:P = 6:1:1 として合成したサンプルについて 300°C, 400°C, 500°C, 600°C で 1h、アルゴン雰囲気下でアニール処理をおこない、アニール処理温度が LiFePO<sub>4</sub> 粒子表面状態に及ぼす影響について調べた。ラマンスペクトル測定結果を図 12 に示す。処理温度 400°C までは不純物のピークはほとんどみられなかったが 500°C 以上で処理した場合には  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成していることがわかった。高温でのアニール処理を行うと、たとえリチウム含有量が最適化されていても LiFePO<sub>4</sub> 中のリチウムが揮発しやすくなり、LiFePO<sub>4</sub> 粒子の組成においてリチウム不足が生じて  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成が誘発されると考えられる。よって不純物の形成を抑制するためには粒子中のリチウム含有量の最適化だけでなく、アニール処理温度の最適化も非常に重要であるといえる。

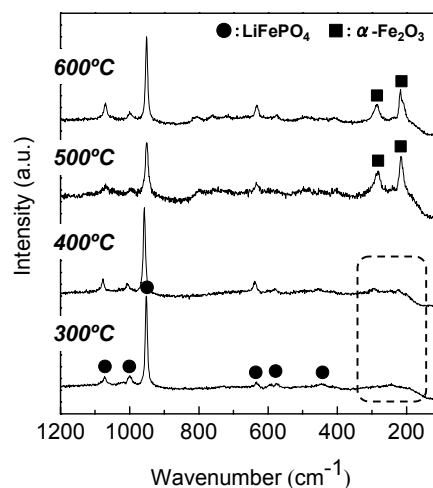


図12 アニール処理温度が処理後のLiFePO<sub>4</sub>粒子のラマンスペクトルに及ぼす影響

水熱処理条件(150°C, 24h)、Li:Fe:P 比(6:1:1) およびアニール処理条件 (400°C, 1h in Ar) で合成したサンプルについて充放電特性評価を行った。このサンプルの充放電曲線を図 13 に示す。充放電容量の値 (約 100-120 mAh/g) は Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加せずに合成したサンプルと比べて大きく改善されていた。この容量改善の要因は LiFePO<sub>4</sub> 中のリチウム含有量の変化によるものと考えられる。LiFePO<sub>4</sub> 粒子表面付近のリチウム量の増加に伴い、充放電反応に利用できるリチウム量も増加し、容量増加につながったと思われる。また、それと同時に粒子表面における不純物相の生成を抑制したことも良い影響を及ぼしていると考えられる。クーロン効率が比較的良好であったことも不純物相の生成が抑制されていることを裏付けている。よって、LiFePO<sub>4</sub> 中の組成比を最適化することは良好な特性を得るための重要な因子であることがわかった。

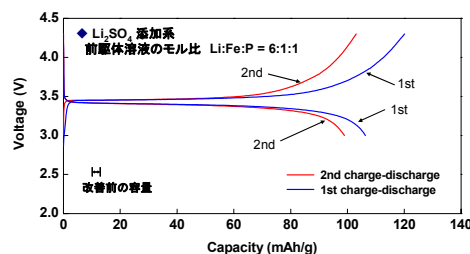


図13 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加系水熱合成LiFePO<sub>4</sub>粒子の充放電特性

### 3.2 LiFePO<sub>4</sub> 粒子表面へのポリピロールコーティング効果

Polypyrrole (PPy)は FeCl<sub>3</sub> のような化学酸化剤を用いて容易に合成することができ、良好な電子伝導性および、高い空気安定性を示す。ここでは、この特性を利用し、LiFePO<sub>4</sub> 粒子表面を PPy コーティングすることによって LiFePO<sub>4</sub> の電子伝導性が低いという問題

を改善することを目的とした。さらに、PPy はリチウムイオンの挿入脱離に対して電気化学的に活性であることも報告されている<sup>10)</sup>。ここでは主に Li 組成を改善した LiFePO<sub>4</sub> 粒子を用い、PPy コーティング処理を行った。PPy コーティング処理の結果、サンプルは黒色に変色していた。この黒色は PPy の色と一致した。

ここで得られたサンプルについてコーティング処理前後に赤外線吸収スペクトル測定を行い、その結果を PPy のスペクトルとともに図 14 に示した。コーティング後のサンプルのスペクトルには 1600~1300 cm<sup>-1</sup> 領域、3400~3000 cm<sup>-1</sup> 領域に新たな吸収が出現していた。これらはそれぞれ PPy の環伸縮振動、N-H 伸縮振動によるものであるため、LiFePO<sub>4</sub> 粒子表面に PPy をコーティングすることができたと考えられる。このとき、ピロールの重合は理想的には以下の式のように進行すると考えられる。塩素原子がピロールの三量体からひとつ電子を受け取り、ドーパントアニオンとなる。このドーパントアニオンが導電性を増加させると考えられている<sup>11)</sup>。

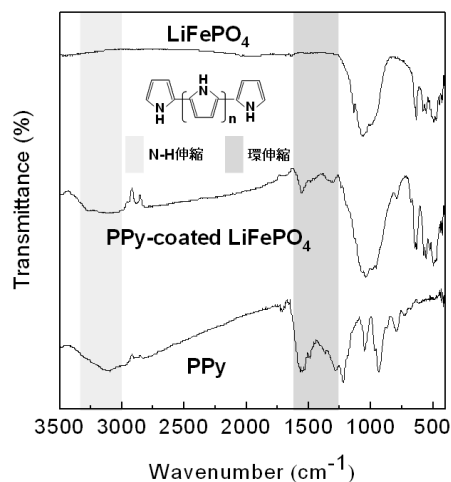
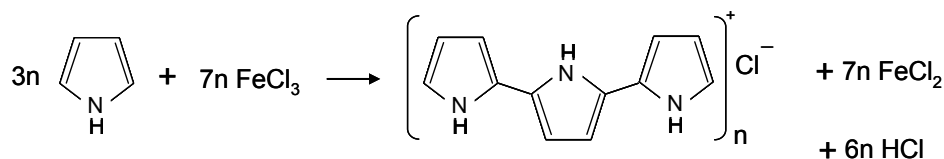


図14 PPyコーティング処理前後のLiFePO<sub>4</sub>粒子およびPPyの赤外線吸収スペクトル



また、PPy コーティング前後で粒子形状にはほとんど変化がみられなかった。これはコーティングされた PPy が非常に微量かつ均一にコートされたためである。次に PPy コーティング量を見積もるために熱分析 (TG 測定) を行った。その結果、およそ 4% の重量減少がみられたため、作製した PPy コート LiFePO<sub>4</sub> 粉末中の PPy 含有量は重量で 4% 程度であると考えられる。

さらに、PPy コーティング処理前後のサンプルについて抵抗率測定をおこない、導電性に及ぼす影響を調べた。その結果を表 3 に示す。PPy コーティング前のサンプルは測定不可能 (導電率  $2 \times 10^{-6}$  S/cm 以下) であった一方で、PPy コーティング後は  $7.7 \times 10^{-3}$  S/cm の値が得られ、かなり導電率が増加していることがわかった。

表 3 PPy コーティングによる導電率の変化

	導電率 (S/cm)
PPy コーティング前	—
PPy コーティング後	$7.7 \times 10^{-3}$

このようにして PPy コーティングした LiFePO<sub>4</sub> 粒子を用い、先に Li 組成を改善したサンプルについて充放電特性評価を行った。充放電曲線の結果を図 15 に示す。容量はわずかに増加した。また、充放電時に生じる分極が小さくなっており、PPy コーティン



グによってLiFePO<sub>4</sub>の電子伝導性が改善された効果と考えられる。また、2サイクル目の充電容量は、コーティング前のサンプルでは容量低下が見られた(図13)一方で、コーティング後のサンプルでは容量低下は見られなかったことも電子伝導性の増加による効果と考えられる。ここで、前述したリチウム不足組成のLiFePO<sub>4</sub>の充放電容量はPPyコーティングを行っても非常に小さい値のままであった。これは得られたLiFePO<sub>4</sub>粒子表面付近のリチウム不足組成が影響しているためと考えられる。本研究では、リチウム源の再検討によりLiFePO<sub>4</sub>中のリチウム含有量を増加させて充放電容量を改善し、さらに、PPyコーティングにより電子伝導性を改善して容量の損失を抑制することに成功したといえる。今後、さらなる精密な組成制御およびPPyコーティングの最適化を図ることが目標とする材料合成のための課題であることがわかった。

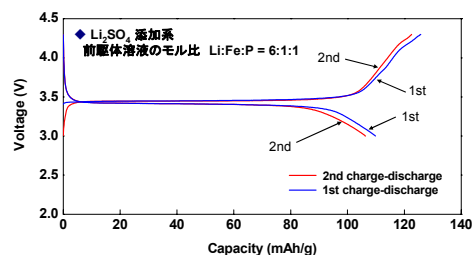


図15 PPyコートLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加系水熱合成LiFePO<sub>4</sub>粒子の充放電特性

#### 4. まとめ

本研究について種々の検討をおこなった結果、以下のことが結論として得られた。

1. リチウム源にLiOH・H<sub>2</sub>O、鉄源にFeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、リン源にH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を用い、出発原料の仕込みのモル比および水熱処理前の前駆体溶液のpH値、水熱処理条件を最適化することにより、LiFePO<sub>4</sub>相の粒子を得ることができた。また、水熱合成したLiFePO<sub>4</sub>粒子内に残存する水酸基等については、不活性雰囲気下でのアニール処理を行うことにより効果的に取り除くことができたことがわかった。ここで得られたLiFePO<sub>4</sub>粒子は平行六面体の形状を有しており、粒子サイズがおおよそ7-8 μmであり、また比表面積も3 m<sup>2</sup>/g程度の値であった。さらに、このLiFePO<sub>4</sub>試料について充放電特性評価を行ったところ、放電容量は非常に小さな値であった。この原因として、ここで用いたLiFePO<sub>4</sub>はICP組成分析によりリチウム不足組成であることがわかり、ラマンスペクトル解析結果よりアニール処理によってLiFePO<sub>4</sub>粒子表面に不純物相(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の生成を生じやすい状態であったことも明らかとなった。
2. リチウム源としてLiOH・H<sub>2</sub>OとともにLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oを適量添加してLiFePO<sub>4</sub>の水熱合成を行うことにより、LiFePO<sub>4</sub>生成物中のリチウム不足を改善することができ、アニール処理後もLiFePO<sub>4</sub>粒子表面に不純物相の生成は見られなかった。このようにして得られた試料の充放電特性を評価したところ、容量は大きく増加して理論値に近くなった。これより、LiFePO<sub>4</sub>粒子中のリチウム含有量が充放電特性に大きく影響を及ぼすことがわかった。
3. LiFePO<sub>4</sub>粒子表面に気相からの触媒重合反応によるポリピロール(PPy)コーティングを試みた結果、赤外線吸収スペクトル測定によりPPyがコーティングされていることを確認することができた。また、抵抗率測定からLiFePO<sub>4</sub>の電子伝導性はPPyコーティングによって大きく改善された。充放電特性を評価したところ、PPyコーティングしたLiFePO<sub>4</sub>試料は容量損失が小さくなることがわかった。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、財団法人 JFE 21 世紀財団技術研究助成のご支援を賜りました。ここに記して深謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1188-1194.
- 2) 菅野了次, “構造からみたりチウム電池電極構造”, *GS Yuasa Technical Report* **3** (1) (2006) 1-11.
- 3) H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A170-A172.
- 4) N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* **97-98** (2001) 503-507.
- 5) K. Dokko, S. Koizumi, K. Shiraishi, K. Kanamura, *J. Power Sources* **165** (2007) 656-659.
- 6) L. Wang, F. Zhou, Y.S. Meng, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 165435.
- 7) K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano, K. Kanamura, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4803-4810.
- 8) C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A352-A355.
- 9) K. Shiraishi, K. Dokko, K. Kanamura, *J. Power Sources* **146** (2005) 555-558.
- 10) G. X. Wang, L. Yang, Y. Chen, J. Z. Wang, S. Bewlay, H. K. Liu, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4649-4654.
- 11) S. Machida, S. Miyata, *Synth. Met.* **31** (1989) 311-318.