

第一原理計算を活用した長寿命リチウムイオン電池用独自正極材料の開発

Design of Novel Substituted LiFePO₄ Materials by First-Principle Calculation for Long-Cycle Life Lithium Ion Batteries

西島 主明*¹ 大谷 拓也*¹ 江崎 正悟*¹ 松山 貴洋*¹ 吉江 智寿*¹ 西村 直人*¹

Motoaki Nishijima Takuya Ootani Shogo Esaki Takahiro Matsuyama Tomohisa Yoshie Naoto Nishimura

柿本 誠三*¹ 村井 俊介*² 藤田 晃司*² 田中 勝久*² 小山 幸典*³ 田中 功*³

Seizo Kakimoto Shunsuke Murai Koji Fujita Katsuhisa Tanaka Yukinori Koyama Isao Tanaka

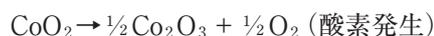
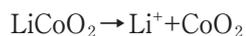
リチウムイオン電池の新しい正極材料であるオリビン型構造を有するLiFePO₄ (以下LFP) は、携帯機器用に用いられているLiCoO₂と比較するとエネルギー密度的には劣るが、レアメタルを使用しておらずまた安全性も高いことから、非常に魅力的な電池材料です。しかし、LFPは充放電に伴う体積変化が大きく、充放電を繰り返すことによりその体積変化に起因して材料や電極板が劣化して、容量劣化を引き起こすという問題点があります。我々は京都大学との共同研究により、体積変化を抑制したLFPの開発を行いましたので本稿にて解説します。

We designed substituted LiFePO₄ materials having olivine-type structure by first-principle calculation for long-cycle life lithium-ion batteries. The newly designed material of Li (Fe_{1-x}Zr_x) (P_{1-2x}Si_{2x}) O₄ is expected to have much lower volume change (3.2%) than LiFePO₄. We synthesized (Fe_{0.875}Zr_{0.125})(P_{0.75}Si_{0.25}) O₄ by the sol-gel process. The volume change of synthesized (Fe_{0.875}Zr_{0.125})(P_{0.75}Si_{0.25}) O₄ shows good agreement with the calculated one. Moreover, the Li-ion battery using (Fe_{0.875}Zr_{0.125})(P_{0.75}Si_{0.25}) O₄ as the cathode shows excellent cycle performance. We experimentally found the smaller volume-change in (Fe_{0.875}Zr_{0.125})(P_{0.75}Si_{0.25}) O₄ than one in LiFePO₄ is due to the suppression of the shrinking FeO₆ octahedra.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は高い動作電圧とエネルギー密度の高さから、小型機器の電源などに多く用いられている。

このリチウムイオン二次電池の正極材料として、商業的に広く用いられているものとしてLiCoO₂に代表される層状酸化物がある。これらの層状酸化物は埋蔵量が少ないCoやNi等を使用しているために高価であると同時に、電池の異常時に酸素が発生し、発生した酸素が電解液と反応して熱暴走を引き起こす可能性がある。



一方Goodenoughらによって近年発見されたオリビン構造(図1)を有するリン酸鉄リチウムLiFePO₄(LFP)は、燐と酸素が強固に結合しているために異常時における酸素発生がなく、また安価な鉄を用いているため、極めて有望な電池材料といえる。しかし、LFPはリチウム

の脱離(充電)に伴い、結晶格子が大きく変化し、その体積変化は約7%となる。充放電に伴う体積変化の繰り返しは

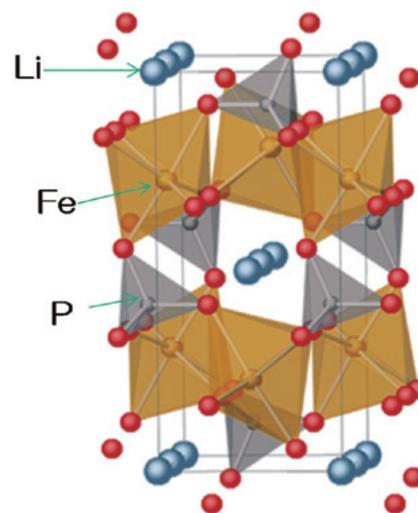


図1 リン酸鉄リチウムの結晶構造
Fig.1 Crystal structure of LiFePO₄

*¹ 研究開発本部 材料・エネルギー技術研究所

*² 京都大学 工学研究科 材料化学専攻 *³ 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻

- ① 正極粒子そのものの破壊
- ② 正極材料への電子導電経路の破壊

を生じるので、内部抵抗が増加したり、有効に使用できなくなる部分が生じる。その結果電池の容量が低下したり、電圧降下が大きくなる。

我々はこれらの課題を解決するために、従来のトライアンドエラーによる材料合成ではなく、第一原理計算を用いたコンピュータシミュレーションにより材料設計を行い、また新規の合成方法を用いることにより体積変化の少ないLFPを開発することに成功した。

2. 実験方法

2.1 第一原理計算

第一原理計算とは、固体中の電子の振る舞いを量子力学（第一原理）に基づいて、非経験的にコンピュータ上で計算を行い物質の物性を計算する手法である。

我々は第一原理計算プログラムとしてウーン大学の開発したVASPを用いてLFPの各元素（Li, Fe, P）を他の元素で置換することで、充放電に伴う体積変化がどのように変わるかを計算により求めた。

計算は以下の手順で行った。

- ① Li, Fe, Pサイトを一部別の元素で置換した場合の構造計算
(Liサイトへは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属, Feサイトへは、第4, 第5周期の遷移金属, PサイトへはAl, Si, Sが置換可能と考え、これらの中の考えられるすべての組み合わせを計算した。)
- ② ①で計算した構造からLiを脱離させた構造を計算
- ③ ①と②の計算結果より体積変化率を計算し候補となる組成を決定。

計算結果の一部を図2に示す。

Feの一部のみを別の元素で置換した場合は体積変化を大きく抑制できる組成は無いことが分かった。一方Pの一部をAlあるいはSiで置換した場合は、いくつかの組成で体積変化が大きく抑制できる組成があり、その中でも特にPの一部をSiで、Feの一部を4価の元素で置換した組成が体積変の予稿性効果が高いことを見出した。

2.2 試料合成

上記の計算で求めた組成の合成検討を行った。LFPは非常に安定した化合物であるため、通常の合成手法での合成は極めて難しいことが分かり、我々は原子レベルでの混合が容易なゾルゲル法に着目して、新しい合成方法を開発した。

通常のセラミックス合成では固体粉末同士を反応させる固相法が一般的であるが、原子レベルでの混合が難し

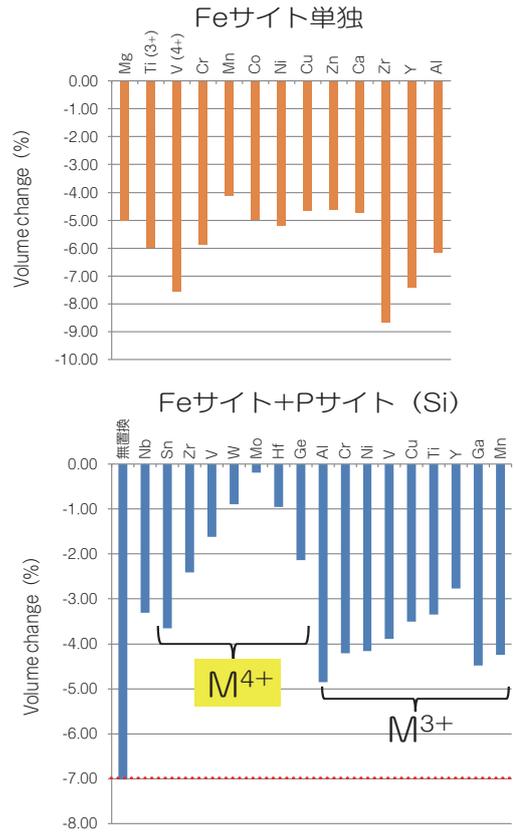


図2 第一原理に基づく計算結果
Fig.2 Estimated volume change by first principle calculation.

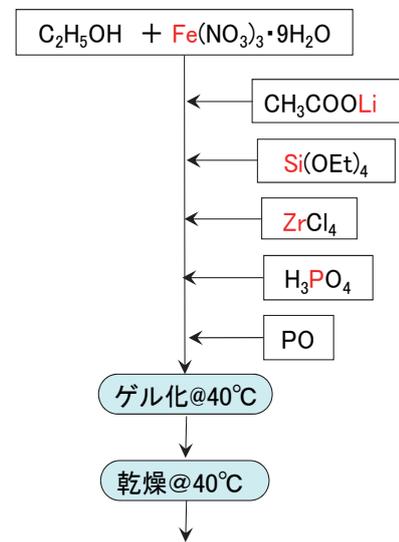


図3 合成のフローチャート
Fig.3 Flow chart of sol-gel synthesis.

く、固溶範囲が狭くなるという問題点がある。一方ゾルゲル法は、原料を溶液中に溶解させ原子レベルで均一に分散させた状態で固体化（ゲル化）させるため、固相法では合成困難な組成の物質でも合成することが可能である。我々はLFPがFe-O-P結合を有することに着目して、

プロピレンオキシド (PO) をプロトン捕捉剤とするゾル-ゲル法により Zr-Si 置換 LiFePO_4 の作製を試みた。本方法は PO の開裂反応を利用し、 H^+ を引き抜くことにより、pH 値および pH の時間変化を制御可能であり、その結果 OH 基の生成反応や脱水重縮合反応を制御できるので、多成分系のゲル作製に有効な方法である。

具体的には以下の方法で合成を行った。まず硝酸鉄をエタノール中に溶解し、酢酸リチウム、シリコンテトラエトキシド、塩化ジルコニウム、リン酸を添加し、よく攪拌したのちにプロピレンオキシド (PO) を混合した。PO を添加することで、溶液は反固体のゲルへと変化する。各原料の添加順序によっては白色の沈殿を生じたり、ゲルが二相に分離するなど、均一なゲルが出来ない場合があることが分かった。

PO を添加することで生じたゲルは、溶媒の蒸発を防ぐために容器を密封した状態で 40°C にて 24 時間保持することにより、M-O-M ネットワークの形成を促進させた。その後、ゲルの入った容器を開放して加熱を行うことにより、溶媒であるエタノールを除去して粉末のゲルを得た。

得られたゲル粉末は窒素気流中 $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成を行い、目的とする LFP 置換体を得た。

2.3 評価方法

得られた試料を正極、Li 金属を負極とし、 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解した EC+DEC (vol %, 2:1) 溶液を電解液とし、3 極式ビーカーセルにより充放電評価を行った。リチウムの脱離挿入に伴う結晶構造変化は、CuK α 線を用いた X 線回折測定結果をリートベルト法による精密化を行うことにより、解析を行った。

また、天然黒鉛を負極に用いたラミネートセルを作成し、サイクル試験を行った。測定条件として、充放電レートを 1C とし、電位範囲を 2.0~3.8V とした。ここで、1C とは疑似電池の電流容量に等しい電流値を、1 サイクルとはいったん充電を行い、その後放電を行う一周期を、それぞれ意味する。

3. 結果と考察

3.1 試料合成結果

得られた資料は CuK α 線を用いた X 線回折測定により相の同定を行った。

図 4 に試料の X 線回折測定結果を示す。横軸が回折角 (2θ) で、縦軸が強度である。得られた X 線回折パターンのデータから、リートベルト法により構造解析を行った。その結果、得られた試料は不純物のない単一相であることが確認できた。

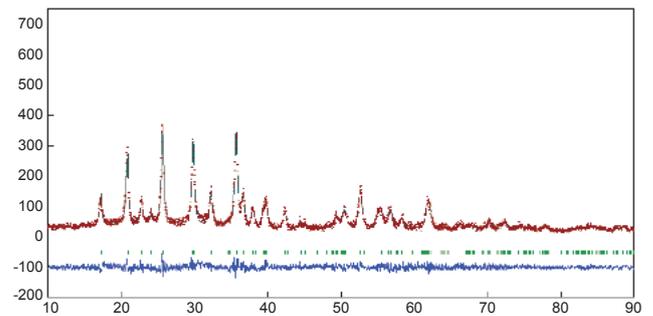


図4 得られた試料のX線回折パターン
Fig. 4 XRD patterns for substituted sample.

3.2 充放電特性

Zr=12.5%, Si=25% の置換試料について、金属リチウムを対極とした充放電評価を行った。充放電曲線を図 5 に示す。

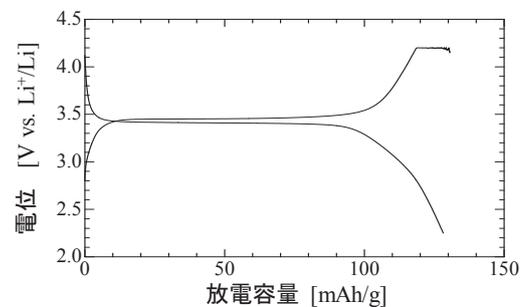


図5 初回の充放電曲線
Fig. 5 Charge and discharge curves for substituted sample.

本サンプルでは Fe の一部を Zr で置換しているため、理論容量は無置換の LFP に比べて 12.5% 減少する。無置換の LFP の理論容量は約 170 mAh/g であるので、Fe の 12.5% を置換した本サンプルの理論容量は 149 mAh/g となる。実際に充放電評価によって、約 128 mAh/g の容量が得られることが分かり、理論値の約 85% のリチウムが脱離可能であることが分かった。

また充放電の電位は無置換の LFP とほぼ同じであることもわかった。このことは置換した Zr および Si が、Fe の電子状態に対して大きな影響を与えていないことを示唆している。

3.3 合成した資料の格子定数の変化

Zr および Si の置換量を変化させた場合の、格子定数の変化を図 6 に示す。

図中の赤は実測値、黒は第一原理計算で求めた計算値である。この図より、Zr 置換量に伴う第一原理計算で求めた格子定数の値と、実測の格子定数の値の変化に様子は、非常によい一致を示した。このことは第一原理計算による材料設計の有効性を実証するものである。

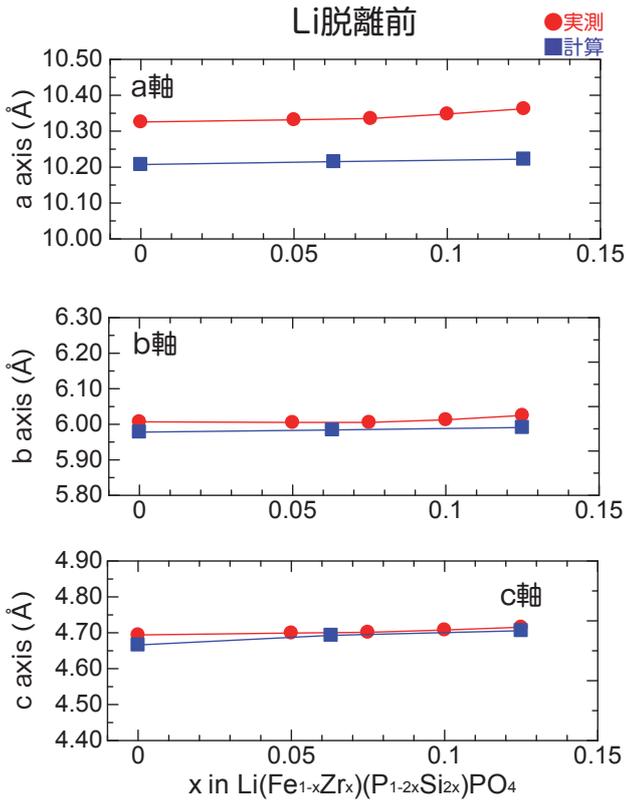


図6 Li脱離前の格子定数の変化
Fig.6 Variation of lattice parameters before Lithium de-intercalation.

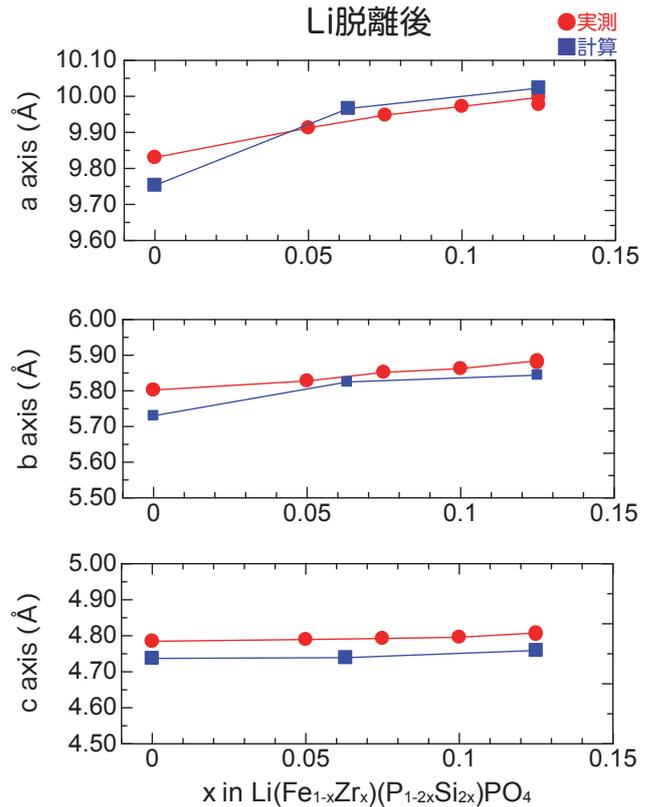


図7 Li脱離後の格子定数の変化
Fig.7 Variation of lattice parameters after Lithium de-intercalation.

3.4 Li脱離後の格子定数変化

Zr-Si置換量を変化させた資料に対して、電気化学的にLiを脱離させたX線回折測定を行い、Li脱離後の格子定数を測定した。Li脱離後の格子定数の変化を図7に示す。

これらの値についても、第一原理計算による計算値と実測値の間できわめてよい一致が見られた。

このことは第一原理計算による材料設計の有効性を実証するものである。

3.5 体積変化

図8に3.3および3.4で求めた格子定数より計算した結晶格子の体積変化率を示す。なお体積変化率は以下の式により求めた

$$\text{体積変化率} = \frac{\text{Li脱離後の体積} - \text{Li脱離前の体積}}{\text{Li脱離前の体積}}$$

体積変化率はZrの置換量に伴い減少し、無置換のLFPで7%であった体積変化率が、Zr=12.5%の組成においては、実測値で3.2%まで低下し、第一原理計算の結果ともよく一致した。

3.6 体積変化の抑制のメカニズムについて

これまでのように第一原理計算により導き出した組成

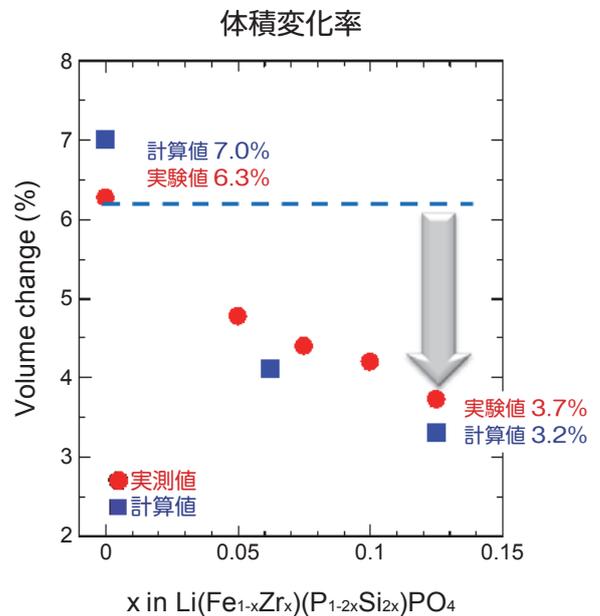


図8 体積変化率の変化
Fig.8 Variation of volume change.

にて、体積変化を抑制できることは分かった。以下に体積変化抑制のメカニズムについて考察する。図1に示したようにLFPはFe-O₆八面体とLiO₆八面体およびPO₄四面体から構成されている。

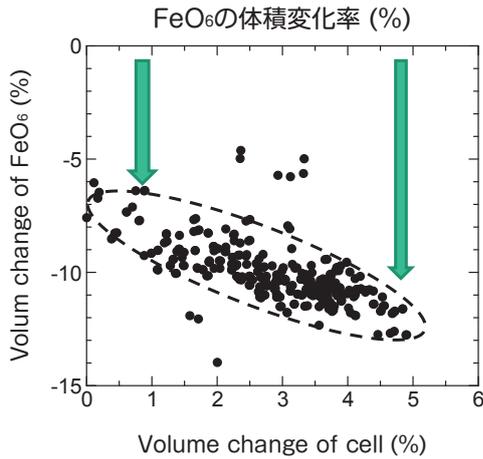


図9 FeO₆の変化の様子
Fig.9 Variation of FeO₆ octahedron.

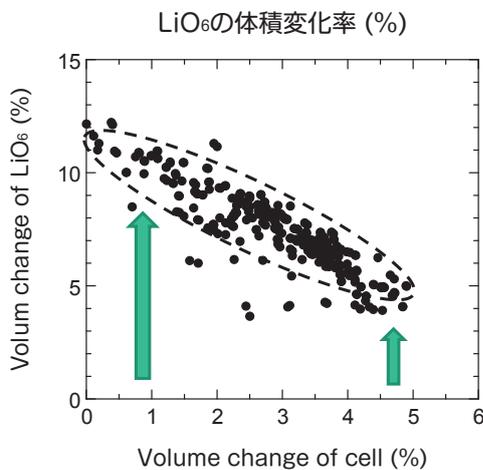


図10 LiO₆八面体の体積変化
Fig.10 Variation of LiO₆ octahedron.

元素置換に伴うこれらの多面体の形状変化に着目して、それぞれの多面体の変化の様子をプロットしたものを図9および図10に示す。横軸はLiの挿入脱理に伴う結晶格子の体積変化、縦軸はLiの挿入脱理に伴う多面体の体積変化を示す。

図9に示したFeO₆の変化の様子をみると、結晶格子の体積変化が大きいものはFeO₆八面体の収縮が大きく、結晶格子の体積変化が小さいものはFeO₆八面体の収縮が抑制されていることが分かる。

一方、図10に示す、LiO₆八面体は、逆に結晶格子の体積変化が大きいものはLiO₆の体積変化が小さく、結晶格子の体積変化が小さいものはLiO₆の体積変化が大きいことが分かる。

つまり、LFPを元素置換することにより、FeO₆の体積収縮を抑制し、LiO₆の体積膨張を大きくすることで、Li脱離に伴う結晶格子の体積変化が抑制されていることが分かった。

これらの関係を図11に示す。

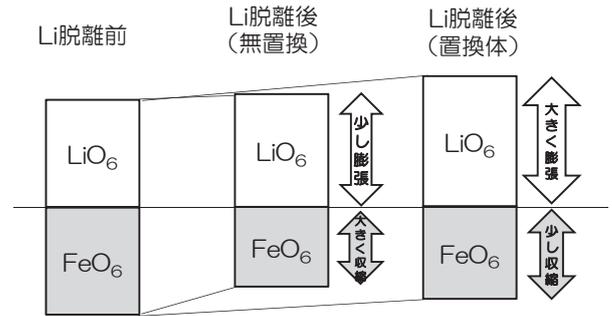


図11 各多面体の体積変化の様子
Fig.11 Schematic diagram for volume change of each octahedron.

3.7 充放電サイクル特性

正極にZr-Si置換したLFPを、負極に天然黒鉛を塗付した電極をラミネート中に封入した電池を試作した。また比較のために、無置換のLFPを用いたセルも同様に作成した。

この電池を電圧規制範囲を2.0-3.8Vの間で1.0Cにて充放電を繰り返した。結果を図12に示す。

Zr-Siで置換を行った材料を用いたセルは、無置換のものに比較して、サイクル特性が極めてよいことが分かった。また容量維持率は1,000サイクル経過後で92%、10,000サイクル経過後で80%以上と極めてサイクル特性に優れていることが分かった。これは本材料が元素置換により体積変化が抑制された結果、電極の抵抗上昇や容量低下が抑制された結果である。

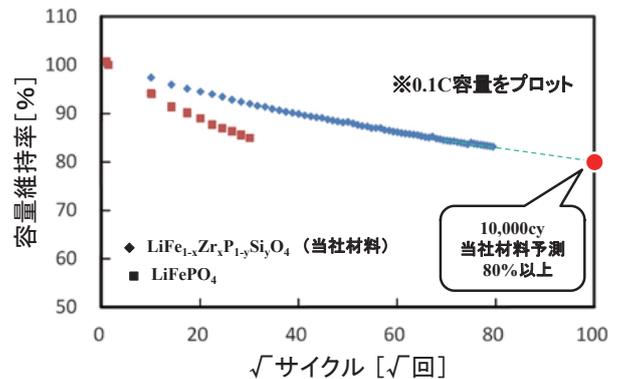


図12 サイクル特性
Fig.12 Cycle performance for substituted and un-substituted LFP.

参考文献

- 1) C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras & F. Weill, Nature Mat., 7, 665 (2008).
- 2) "Electron Microscopy Study of the LiFePO₄ to FePO₄ Phase Transition" Guoying Chen,* Xiangyun Song, and Thomas J. Richardson, Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (6) A295-A298 (2006).