

室温での Li_xFePO_4 固溶相 ($0.9 < x < 1$) の単離

(東工大院総理工, 名工大*) 小林玄器, 西村真一, 山田淳夫, 菅野了次, 八島正知, 井田隆*

緒言: 大型リチウムイオン二次電池実現に向けて、有望な次世代正極材料である LiFePO_4 の充放電機構について、我々は $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ への相分離を伴う単純な二相反応ではなく、両端組成近傍に固溶領域 ($0 < x < \alpha$, $1 - \beta < x < 1$) を有する機構を提唱している。しかし、対応する固溶相の単離に成功した例はこれまでにない。本研究では、粒子サイズを 40 – 250 nm の範囲内で制御可能な合成法を確立した上で、分離 – 固溶転移組成 β 付近に Li 量を調整することで、固溶相 ($1 - \beta < x < 1$) の出現過程の追跡とその単離を試みた。

実験方法: LiFePO_4 の合成は固相法により行い、粒子サイズは原料の粉砕・混合条件と焼成温度・雰囲気を変えることで制御した。化学的酸化還元反応により Li 量を所定の組成 ($x = 0, 0.6, 0.9$) に調整した後、高感度で高分解能なデータが得られる PF BL-4B₂ において放射光 X 線回折測定を行い、実験室系では捉えきれない微弱なピークを検出するとともに、格子定数を精密化した。

結果・考察: $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4/\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ への二相分離状態である中間組成 ($\alpha < x < 1 - \beta$) における各相の格子定数の値は、微粒子化に伴い両端組成 ($x = 0, 1$) の値から大きく逸脱し、40 nm の試料では Vegard 則から算出した固溶限界値 β が 0.1 以上となった。これに対応する形で、 $x = 0.9$ に調整した試料においては、250 nm、80 nm の試料で二相分離状態に対応する Li_xFePO_4 残存相に相当する微弱な回折ピークが観測されたのに対し、40 nm の試料では、 $\text{Li}_{0.9}\text{FePO}_4$ に相当するピークのみが観測された (Fig. 1)。さらに、単離された固溶相 $\text{Li}_{0.9}\text{FePO}_4$ と LiFePO_4 の X 線回折図形を比較すると、Li 組成の違いに対応する明確なピークシフトが確認された (Fig. 2)。これらの結果は固溶領域が寄与する充放電機構を支持するものである。

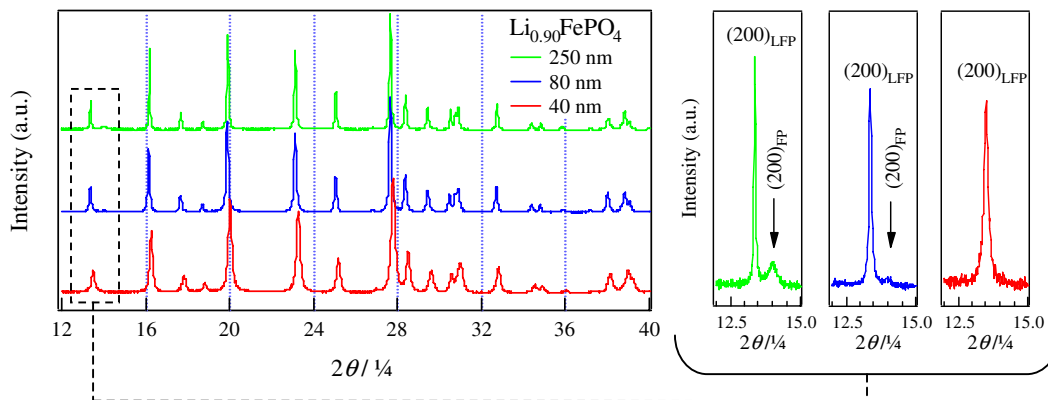


Fig. 1 Synchrotron X-ray profiles of $\text{Li}_{0.9}\text{FePO}_4$ with different particle size.

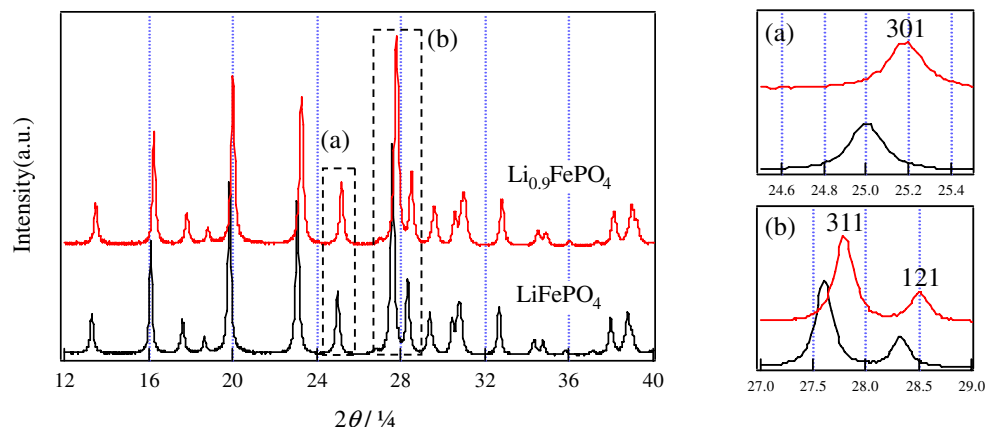


Fig. 2 Synchrotron X-ray profiles of Li_xFePO_4 (40 nm) with different lithium content ($x = 0.9, 1.0$).