

リン酸マンガン鉄リチウムの リチウムイオン二次電池用正極特性

Characteristics of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ for lithium ion battery

今 聖子^{*1} 根本 美優^{*1} 中 畠 凌^{*1}
Kiyoko Kon Miyu Nemoto Ryo Nakahata

山下 弘樹^{*2} 大神 剛章^{*2} 阿部 英俊^{*3} 金村 聖志^{*4}
Hiroki Yamashita Takaaki Ohgami Hidetoshi Abe Kiyoshi Kanamura

Abstract

$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ (LMFP), one of the Polyanion-type transition metal phosphate, shows higher Oxidation-reduction Potential than LiFePO_4 (LFP), so it is a promising material with high energy density compared with LFP. In this study, we investigated the fundamental electrochemical characteristics of LMFP/graphite cell. This showed good discharge characteristics and a capacity retention rate of more than 65% at 30°C. Furthermore, it showed a capacity maintenance rate of 79% at 1500 cycles at 25 deg.C, we were able to obtain sufficiently expected results in practical application of LMFP.

1. 緒言

リチウムイオン電池は、他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を持つため、小形・軽量化要求に最も適した電池である。しかしその反面、過充電や内部短絡が生じた場合、破裂・発火の危険性がある。そのため、回路による電圧、電流、温度の監視制御が義務付けられているなど、多くの安全対策が施されている。安全性を向上するために電池の改良も進められており、その一つとして安全性の高い材料の開発が挙げられる。

一方で、リチウムイオン電池の採用例は携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器、電気自動車、スマートコミュニティなど多岐にわたるため、それぞれの普及と高性能化に伴い電池の高容量化や長寿命化に加え、さらなる高エネルギー密度化が求められている。

リチウムイオン電池用正極材料の一つであるリ

ン酸鉄リチウム (LiFePO_4 、以下LFP) は、正極活物質の中でもより安全性が高い材料として認識されている。その理由として、LFPの充放電反応は LiFePO_4 と FePO_4 の二相共存反応であり、充電時にリチウムが完全に脱離した状態でも酸素の放出がほとんどないことが挙げられる。一方、LFPと同じ結晶系を持つリン酸マンガン鉄リチウム ($\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 、以下LMFP) は、LFPと同等の安全性を示すうえ、LFPよりも0.4V～0.5V作動電位が高い4V級活物質であることから、電池の安全性向上および高エネルギー密度化に有望な材料として期待されている¹⁻²⁾。しかし、LMFPはLFPと比べて電子伝導性、イオン伝導性が低いという課題がある。そのため、LMFP単独ではなく、層状遷移金属酸化物との混合により、安全性の向上を図る検討などが報告されている³⁾。

今回は太平洋セメント株式会社にて開発を進めているLMFPを用い、正極としての基礎特性を評価した。本報では、LFPとの性能比較結果のほかに、負極にグラファイトを用いた場合のフルセルの基礎特性について報告する。

*1 技術開発本部 開発統括部 LM開発部

*2 太平洋セメント株式会社

*3 株式会社 ABRI

*4 首都大学東京大学院都市環境科学研究科

2. LMFPのMn/Fe比率の最適化

まず、LMFPのMnとFeの比率検討を行った。表1にMn/Fe比の異なるサンプルの物性値を示す。

表1 LMFP物性値
Table 1 Character of LMFP

Mn/Fe比	二次粒子径 D ₅₀ [μm]	比表面積 S ^{BET} [m ² g ⁻¹]	カーボン量 [wt.%]
80/20	11.2	20	1.4
75/25	11.6	19.7	1.4
70/30	11.9	19.7	1.2

各LMFPサンプルの電気化学評価を行うためコインセルを作製した。LMFP、導電材、バインダーを90：5：5（重量比）で混合し塗工・プレスした電極を試験極とした。対極にLi金属、セパレータにポリオレフィン系微多孔膜、電解液には六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート混合溶媒を使用した。作製したコインセル（CR-2032）を用いて充放電試験を行い、その際の電位範囲は2.0V～4.5V (vs. Li/Li⁺)、測定温度は25℃とした。

表2に各サンプルの放電負荷特性による放電容量及び電気量を示す。これをみると、Mn比率が最も低い70%では、高いレートでの放電容量は小さいものの、電気量は最も大きい結果となった。つまり、Mn70%においては最も放電時の分極が小さく、高い反応電位を維持できていることが分かる。

表2 放電容量および電気量
Table 2 Discharge capacity and electricity quantity

Mn/Fe比	放電容量 [mAh g ⁻¹]		
	0.2 C	1 C	2 C
80/20	149.10	143.37	138.56
75/25	149.28	144.63	141.49
70/30	145.08	141.44	138.79

Mn/Fe比	放電電気量 [Wh kg ⁻¹]		
	0.2 C	1 C	2 C
80/20	564.06	503.31	457.13
75/25	564.00	512.42	473.81
70/30	550.12	513.59	484.43

続いて図1にサイクル充放電経過に伴う放電電気量の推移を示す。これを見ると、Mn比率が高くなるにつれて、電気量の減少率が大きいことが分かる。これらの結果から、Mn70%のサンプルが最も安定な材料であると判断し、標準仕様として評価を進めた。

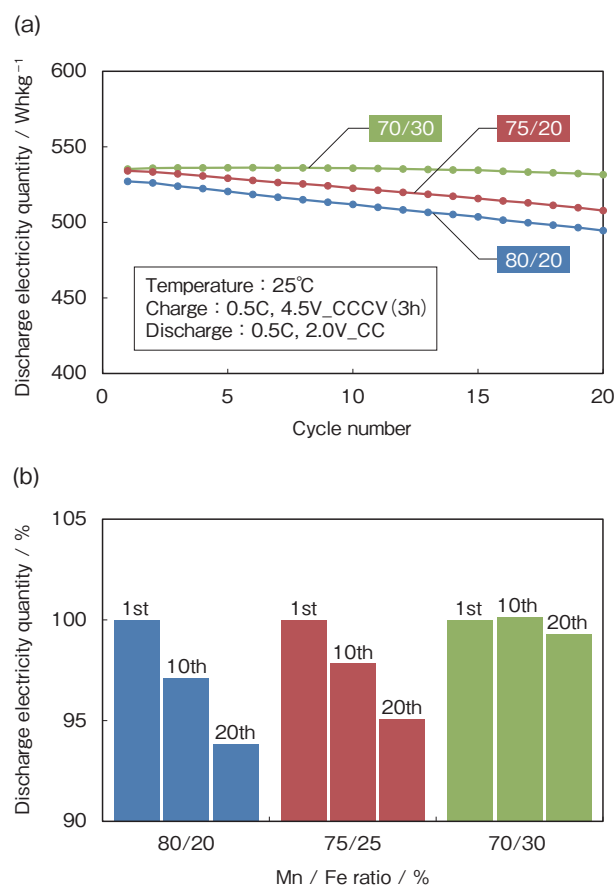


図1 サイクル特性図
(a) 放電電気量推移
(b) 放電電気量維持率
Fig. 1 Cycle performance
(a) Transition of discharge electricity quantity
(b) Retention of electricity quantity

3. LMFPとLFPの基礎特性比較

次にLMFPとLFPの性能差異を把握するため、比較評価を行った。評価には1項同様にコインセルを用いた。試験極組成はLMFP及びLFP、導電材、バインダーを90：6：4（重量比）とし、他の電池仕様は前項と同じとした。電位範囲は、LMFPは2.0V

リン酸マンガン鉄リチウムのリチウムイオン二次電池用正極特性

～4.5V、LFPは2.0V～3.6Vとし、測定温度は30℃とした。

図2にLMFPとLFPの放電曲線を、表3にそれぞれの放電容量及び放電電気量を示す。放電曲線から、LMFPでは低電位側にFe、高電位側にMnの3価/2価の酸化還元反応を示す二段階のプラトーが確認でき、また、この割合は活物質のMnとFeの含有比率に応じていることが分かる。放電容量を比較した場合、LMFPはLFPに対して6.7%程度低い値を示したものの、放電電気量で比較した場合は高電位の優位性により1.6%程度上回る結果となった。

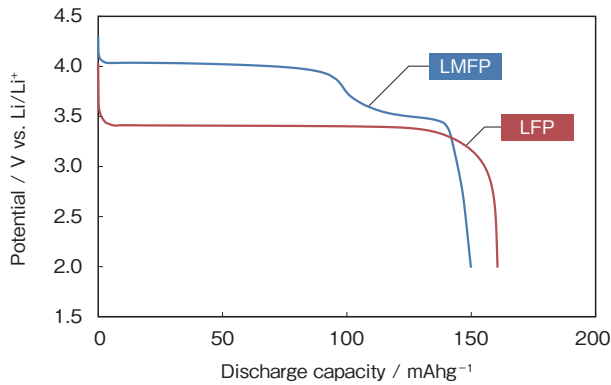


図2 LMFPとLFPの放電曲線
Fig.2 Discharge curve of LMFP and LFP

表3 放電容量および電気量
Table3 Discharge capacity and electricity quantity

	放電容量 [mAh g ⁻¹]	放電電気量 [Wh kg ⁻¹]
LMFP	149.85	523.26
LFP	160.57	514.93

続いて図3にサイクル特性図を示す。LMFPとLFPのいずれも同等の容量維持率を示すうえ、放電電気量としてはLMFPの優位性が維持されていることが確認された。このことから、今回評価したLMFPが高エネルギー密度材料として有望な材料であることが示唆された。現在、LMFPの理論容量へ近づけるべく材料の改良・最適化を進めている。容量の改善を行うことによって、電池の高エネルギー密度化へ更に寄与できると考えられる。

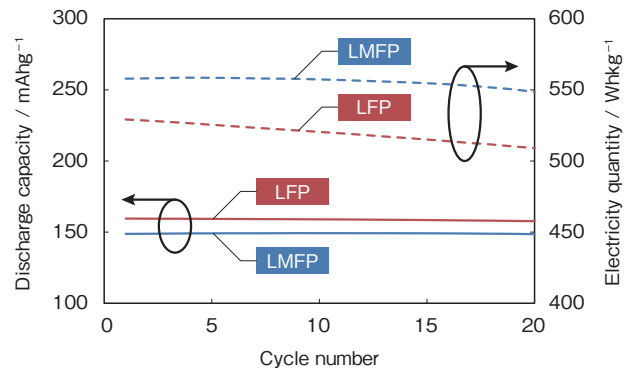


図3 サイクル特性図(放電容量、放電電気量)
Fig.3 Cycle performance (C; 0.5 C/D; 0.5 C)

4. LMFP/グラファイトフルセル特性

LMFP単極評価により、活物質として十分な基礎特性が得られることを確認した。そこで次にLMFPのフルセル評価を行い、基本的な電池性能について調査を行った。

図4に試作したラミネートセルの外観写真を示す。正極活物質にLMFP、負極活物質にグラファイトを用い、セパレータにはポリオレフィン系微多孔膜、電解液には六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート混合溶媒を用いた。セル容量は1Ahとなるように設計し、電極及び電池を作製した。



図4 ラミネートセル外観写真
Fig.4 Laminated-cell

4.1 定格充放電容量

まず、作製したラミネートセルについて定格容量を確認した。試験は0.2Cで定電流・定電圧充電した後、0.5Cで定電流放電を行った。電圧範囲は2.0V～4.3Vとし、測定温度は25℃とした。

図5に充放電曲線を示す。充放電カーブからLMFPの二相共存反応を示す二段階プラトーが見られ、セル容量としては設計したとおり1Ahの容量が得られていることを確認した。

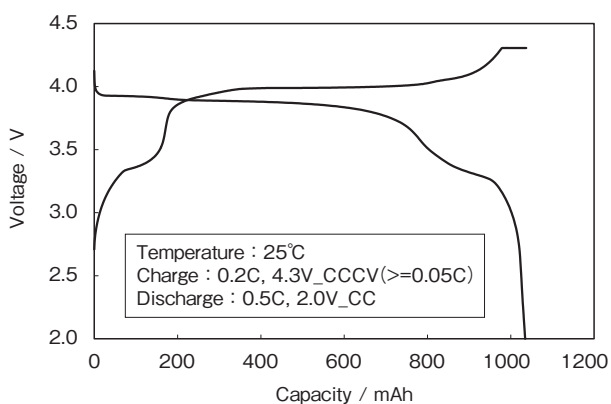


図5 充放電曲線
Fig.5 Charge and discharge curve

4.2 放電及び充電負荷特性

次に、25℃における充放電負荷特性を確認した。図6及び表4に放電負荷試験による容量推移を示す。結果を見ると、0.5C容量に対する容量比率は、10Cにおいて95.4%、30Cにおいても65.3%得られており、良好な出力特性を有していることが確認された。

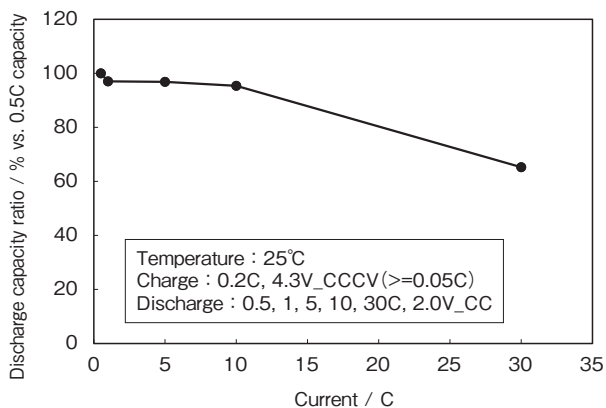


図6 放電負荷試験による容量推移
Fig.6 Discharge rate characteristics

表4 各レートにおける放電容量
Table 4 Discharge rate characteristics

放電電流 [C]	放電容量	
	[mAh]	[%]
0.5	996.1	100
1	966.4	97.0
5	964.9	96.9
10	950.0	95.4
30	650.0	65.3

一方、図7及び表5に充電負荷試験による容量推移を示す。こちらの結果からは、0.2C容量に対する容量比率が1Cにおいて78.3%、5Cにおいて42.7%という結果であった。ここで表6に各SOCで測定した入出力時の直流抵抗値を示す。これを見ると、出力では各SOCにおいて同等の抵抗値を示したのに対し、入力ではSOC80%で増大していることが分かる。このことから、今回の電池系では入力特性より出力特性のほうが良好な設計になっていると考えられる。

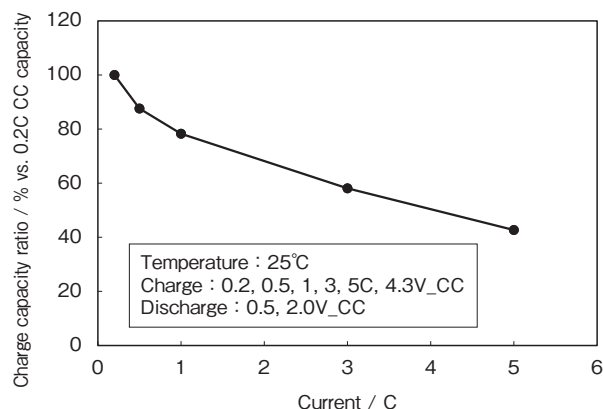


図7 充電負荷試験による容量推移
Fig.7 Charge rate characteristics

表5 各レートにおける充電容量
Table 5 Charge rate characteristics

充電電流 [C]	充電容量 (CC 充電のみ)	
	[mAh]	[%]
0.2	914.7	100
0.5	801.4	87.6
1	716.1	78.3
3	531.3	58.1
5	390.5	42.7

リン酸マンガン鉄リチウムのリチウムイオン二次電池用正極特性

表6 各SOCにおける直流抵抗値
Table 6 DC resistance (25 °C, 5 sec)

SOC [%]	直流抵抗 [mΩ]	
	出力時	入力時
20	55.9	49.1
50	51.5	50.3
80	55.4	71.1

4.3 放電温度特性

所定温度における放電特性を確認した。試験条件として、充電は0.2Cの定電流・定電圧充電を25°Cで行った後、所定温度にて8時間以上静置してから1Cで放電を行った。放電時の測定温度は、-10、0、10、25、40、50°Cとした。図8及び表7に放電温度試験による容量推移を示す。容量比率は25°Cにおける容量を100%として換算した。

これをみると低温になるにしたがってIRドロップが大きくなり、放電カーブが大きく変化してはいるものの、10°Cでも容量低下がほぼみられず、-10°Cにおいても90.4% (vs. 25°C) という高い放電容量が得られた。以上より、放電温度特性としては良好な結果を示すことを確認した。

表7 各温度における1C放電容量
Table 7 Discharge capacity at several temperatures

温度 [°C]	1C放電容量	
	[mAh]	[%]
50	1061.2	106.3
40	1036.6	103.8
25	998.5	100
10	989.0	99.0
0	964.6	96.6
-10	902.3	90.4

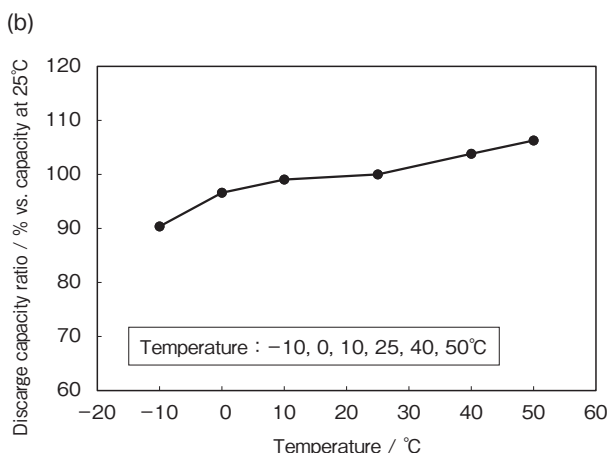
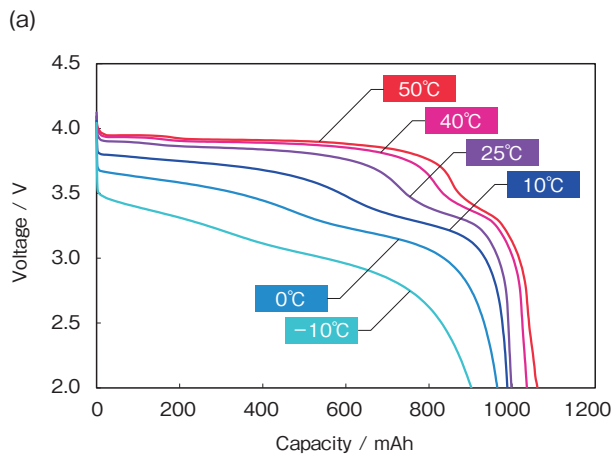


図8 放電温度特性図
(a) 放電曲線 (b) 温度別の容量推移
Fig. 8 Discharge capacity depend on several temperatures (C; 0.2 C / D; 1 C)
(a) Discharge curve
(b) Transition of discharge capacity

4.4 サイクル特性

続いて25°Cにおけるサイクル特性を確認した。試験条件として、充電及び放電ともに1Cで行い、電圧範囲は2.0V～4.3Vとした。また、所定サイクル経過した段階で1kHzにおけるACインピーダンスを測定し、内部抵抗の増加傾向について確認した。図9にサイクル特性図を、表8に所定サイクル経過時の放電容量とACインピーダンス値を示す。これをみると、初期50サイクルまでに5%程度の容量低下がみられるものの、それ以降は緩やかな容量推移を示し、1500サイクルでは79.2%の容量維持率となった。ACインピーダンス値は1500サイクル後には18%程度の上昇がみられた。

図10にサイクル経過ごとの放電曲線を示す。これをみると、サイクルに伴い分極が大きくなっていくのに加えて、二段階プラトーがやや緩やかになっていることが確認できる。劣化の要因として、LMFPの高電位による電解液の酸化劣化や、Mnの溶出などが推測される⁴⁾。サイクル劣化の改善においては、最適な電解液及び添加剤などの選定が必要と考えられる。

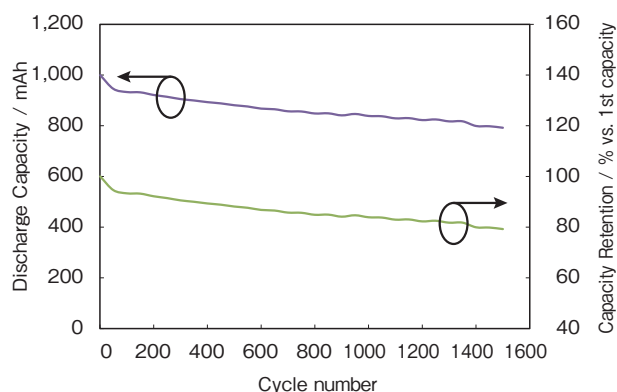


図9 サイクル特性図 (放電容量、容量維持率)
Fig.9 Cycle performance (C ; 1 C, D ; 1 C)

表8 放電容量とACインピーダンス推移
Table8 Discharge capacity and AC Impedance

サイクル数	放電容量		AC インピーダンス (@ 1 kHz)
	[mAh]	[%]	[mohm]
初期	999.5	100	5.20
500 th	880.9	88.1	5.57
1000 th	838.6	83.9	5.95
1500 th	792.0	79.2	6.14

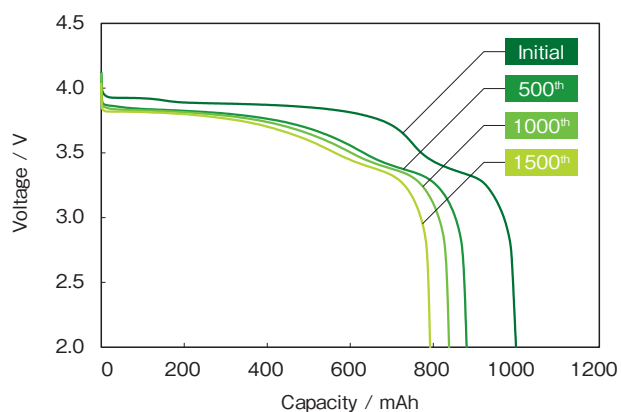


図10 放電曲線
Fig.10 Discharge curve (Initial, 500th, 1000th, 1500th)

5. 総括

LMFP正極に関する基礎特性を調査した結果、以下の内容が確認された。

- LMFPのMn/Fe比率は容量劣化率へ影響を及ぼす。今回の水準ではMn70%の場合に最も良好な特性を示した。
- 単極特性として、LMFPはLFPよりも放電容量は劣るものの、電気量として安定した優位性を示した。
- LMFP／グラファイト系によるフルセルを評価した結果、充電受入れ性に課題はあるものの、放電特性は非常に良好であった。
- 優れた温度特性を示し、-10℃の低温においても90%以上の容量を示した。
- サイクル特性として1500サイクルで79%の良好な維持率を示した。

今回の検討により、LMFP単独正極の場合でも電池特性として良好な結果が示された。今後、材料自体の改良や電池構成・材料の選定により、電池性能のさらなる向上が期待される。

参考文献

- 1) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144, No. 4 (1997)
- 2) 山下泰伸, 保科圭吾, 安田一浩, 五十崎義之, 高見則雄, 第57回 電池討論会予稿集, 1C29, p180 (2016)
- 3) 大濱宏和, 小早川竜太, 上原幸俊, 吉田周平, 鈴木寛, 山田学, 第57回 電池討論会予稿集, 1C22, p173 (2016)
- 4) Z. Chi, W. Zhang, X. Wang, et al, J. Mater. Chem. A, 2, 17359 (2014)