

マイクロ波を利用したリチウム二次電池物質の 短時間合成法の開発

樋口 昌史*

Development of short time synthesis method for the lithium rechargeable battery
material by microwave heating

by

Masashi HIGUCHI

(Received on 2006, accepted on , 2006)

Abstract

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is a potential candidate for the cathode material of the next generational lithium secondary batteries. In this study, microwave heating with a domestic microwave oven was adopted to synthesize LiFePO_4 . Microwave heating is a self-heating process that occurs through the directly absorption of electromagnetic energy. Since the microwave energy is absorbed by the material, uniform and rapid heating and chemical reaction can be achieved within a short period of time. It was found that LiFePO_4 was successfully synthesized in a few minutes by microwave heating on this study. The LiFePO_4 synthesized has a high electrochemical capacity and good cycle property. The microwave heating can be expected as a very simple and useful method to prepare LiFePO_4 cathode material.

Keywords: Lithium-ion batteries, Microwave processing, LiFePO_4 , Cathode material

1. はじめに

リチウム二次電池は、小型高機能電子機器に必要な不可欠な電源であり、最近では、自動車などの大型機械動力源としても新たな用途拡大が検討されている。リチウム二次電池を構成する重要物質の一つに正極物質があり、現在まで LiCoO_2 や LiNiO_2 が主に採用されてきた。しかし、これらの材料は原料埋蔵量が少なく高価である。そのため、リチウム二次電池の大型化に際し、高性能や安全性のみならず原料使用量も大幅に増加することから、資源的に豊富で安価な元素を主体とする新しい次世代正極物質の開発が強く望まれている。 LiMn_2O_4 は、次世代正極物質の有力候補であるが、電気容量が既存の LiCoO_2 よりも小さく、動作時に Mn が溶出し著しい特性劣化が起きるなどの問題があり、未だ不安定な要素がある。このような状況で、最近注目を集めているのが、鉄を含むリチウム化合物である。鉄系リチウム化合物は、他の遷移金属 (Ni, Co, Mn) 化合物に比べて環境への影響が少ない。中でもリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は、性能面、安定性、環境負荷やコストの面からも有望と考えられている¹⁾。

LiFePO_4 は、鉄を主成分としたオリビン型構造を有する錯体であり、一般に電気炉焼成による固相反応法で作製できる²⁾。

しかし、その合成条件は高温と数十時間の長時間を必要とし、工業化に向けて問題となる。溶液沈殿法や水熱合成法による低温による新しい合成法も試みられているが、いずれの方法も数十時間の反応時間が必要である^{3)~6)}。そのため、より短時間で効率よく品質の高い電池用化学物質が得られる新しい合成法の開発が重要と考えられる。

本研究は、次世代リチウム二次電池の正極物質として有力な LiFePO_4 に着目し、その新しい合成法として『新しい反応場としてマイクロ波を利用した超短時間合成法』を考案し、その開発を行った。

2. マイクロ波を利用したリチウム二次電池正極物質 LiFePO_4 の合成

本合成法は、マイクロ波を吸収する物質を含んだ原料を内部から一様に直接化学反応を起こすことができるため、従来の合成法と比較して、微細な原料粉末同士を飛躍的に短時間で反応促進させることができるもので、新奇で画期的な方法である。

具体的な合成方法は、まず各原料試薬を所定量秤量し混練して混合粉末とし、粉末をそのままルツボ容器に敷き詰め、マイクロ波を数分間照射する。マイクロ波照射装置は、簡便かつ入手しやすい市販汎用型の電子レンジを利用できる。図1は、実

*工学部応用化学科講師



Fig.1 Photograph of an apparatus used in this experiment.

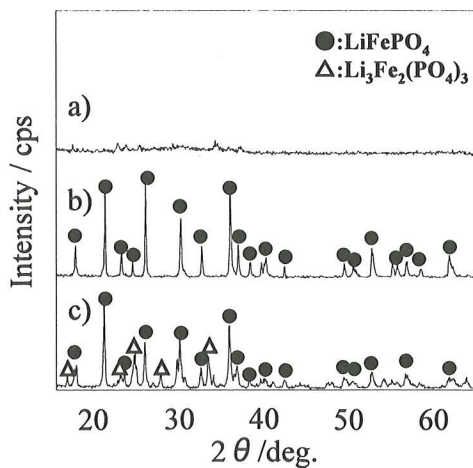


Fig.2 XRD patterns of the products synthesized by using irradiation times of a) 5, b) 10, and c) 20 minutes.

際に使用した電子レンジの内部写真である。実験ではマイクロ波の照射時間や照射強度等を調整し、X線回折装置による構造解析を行って合成した試料の結晶相を同定した。一例として、マイクロ波照射時間を5~20分間で変化させて合成した試料のXRD図を図2に示す。5分間のマイクロ波照射では、図2a)に示すように結晶化せず目的物質の生成は見られない。図2b)に示す10分間のマイクロ波照射では、LiFePO₄のみの相が確認できた。さらに20分間照射(図2c)では、LiFePO₄相以外にLi₃Fe₂(PO₄)₃相の存在が確認された。これらの結果から、マイクロ波の照射条件を適切に制御することにより原料粉末が数分間で化学反応を起こし、目的物質であるLiFePO₄が合成できることを見出した。

3. カーボンとリチウム二次電池正極物質 LiFePO₄の複合化による特性向上

リチウム二次電池正極材料の電池特性を向上させるためには、不純物生成を抑制し、組成元素を固体内で均質に分布させつつ粒子径を小さくする必要がある。また最近のLiFePO₄の研究で、LiFePO₄の低い電子伝導性が電池特性に問題となることが報告されている⁷⁾。その解決策として、合成時や電池作製時にカーボンを添加し、LiFePO₄微粒子とカーボンを複合化させて導電性を向上させる手法が提案されている⁸⁾。そこで本研究では、

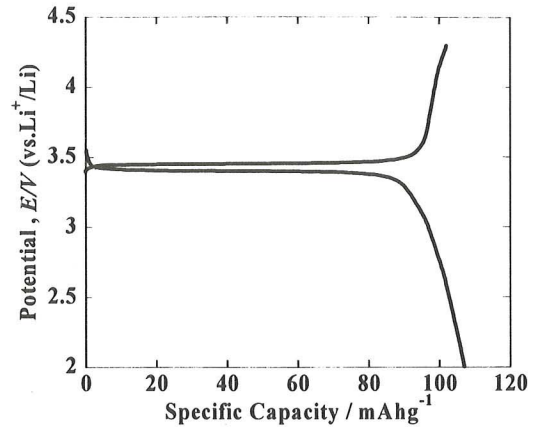


Fig.3 The charge and discharge curves of LiFePO₄ prepared using carbon powder as a microwave absorber at 60 °C.

合成段階でLiFePO₄原料粉末にカーボン粉を添加して複合化させる手法を試みた。カーボン粉は、元来マイクロ波をよく吸収する物質であるため、原料粉末の段階で添加してマイクロ波照射によって化学反応を起こすことで、試料粒径が非常に微細な状態のままLiFePO₄とカーボンとの複合化が期待できる。実際に行った結果では、カーボン分の添加によりマイクロ波に対する原料粉末の反応性が高くなり、合成時間がさらに短縮し、僅か90秒間のマイクロ波照射で合成することが可能となった。カーボン粉を添加して合成したLiFePO₄は、非常に微細な粉末となった。また、合成したLiFePO₄の電池特性は、図3に示すように約119mAh/gの初期放電容量を有した。この値は、還元雰囲気下で長時間加熱を必要とする固相反応法や特殊耐圧容器を要する水熱合成法などの合成法で得られたLiFePO₄と同様な電池性能を発現した。本研究に関する詳細な研究結果の一部は、学会発表及び海外論文誌に投稿済みなので、文献を参照頂きたい^{9),10)}。

4. おわりに

本研究では、電子レンジによるマイクロ波を用いて直接原料を加熱し、リチウム二次電池正極物質の短時間合成を行った。本研究を開始した当初はあまり感じなかったが、最近ではマイクロ波を利用した化学物質の合成が、無機化学や有機化学、生化学の分野でも広く利用されるようになっており、低環境負荷でクリーンな合成法として有望視されているようである¹¹⁾。

本研究は、現在も、さらにLiFePO₄の特性向上を目指し、溶液原料を利用したクエン酸錯体法によるLiFePO₄の合成を進めている。今後、引き続き研究展開を図り、次世代リチウム二次電池正極物質LiFePO₄の実用化に協力できればと考えている。

謝辞

本研究の一部を遂行するにあたり、東海大学工学部研究教育補助金の交付を受けました。ご援助に対してここに感謝致します。また、測定装置作製に関してご協力を賜りました未来科学技術共同研究センター技術共同管理室田島一夫上級技術員、川本罔雄技術職員、元教育支援センター技術支援課佐藤清技師補に御礼申し上げます。さらに分析等でご便宜を賜りました教

育支援センター技術支援課平方和則技師補, 新井秀一技術員,
実験及びデータ整理に協力して頂いた東海大学大学院生鶴岡俊
之氏(現在重松製作所)に篤く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば山田淳夫, *Electrochemistry*, **71**, 717-722 (2003).
- 2) A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
- 3) S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, **3**, 505-508 (2001).
- 4) K. Kimura and M. Miyayama, *Key Eng. Mater.*, **269**, 139-141 (2004).
- 5) P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, and M. Pasquali, *Electrochem. Acta*, **48**, 4205-4211 (2003).
- 6) K. S. Park, K. T. Kang, S. B. Lee, G. Y. Kim, Y. J. Park, and H. G. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **39**, 1803-1810 (2004).
- 7) F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, and B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, A47 (2002).
- 8) H. Huang, S-C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A170 (2001).
- 9) M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa and M. Suhara, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 258-261 (2003).
- 10) M. Higuchi, T. Tsuruoka, T. Asaka, T. Mihara, M. Suhara, K. Katayama, and Y. Azuma, *Key Engineering Materials*, **269**, 147-150 (2004).
- 11) 柳田祥三, 松村竹子, 化学を変えるマイクロ波熱触媒, 化学同人(2004).