

リン酸鉄リチウムのリチウムイオン電池正極特性に及ぼす表面修飾と導電助剤添加の影響

[研究代表者] 大澤善美 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

本研究では、パルス CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて熱分解炭素をリチウムイオン電池正極材料であるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 試料表面にコーティングすることによる導電性の向上、ならびに導電助剤にアセチレンブラック (AB) や気相成長炭素 (VGCF) を使用した場合の電気化学的特性に及ぼす影響について検討した。

熱分解炭素のコーティングを行った LiFePO_4 正極 (導電助剤として熱分解炭素 3%+AB7%を含有) の定電流充放電測定の結果を、コーティング前の LiFePO_4 正極 (導電助剤として AB10%のみを含有) の結果と比較したところ、熱分解炭素をコーティングした試料では、放電容量が増加することがわかった。 LiFePO_4 粒子の表面に導電性の良い熱分解炭素がコーティングされ、電気的接触性が改善されたためだと考えられた。熱分解炭素をコーティングした LiFePO_4 に導電助剤として AB または VGCF を添加し、 LiFePO_4 : 熱分解炭素 + 導電助剤 (AB または VGCF) : バインダー = 80 : 10 : 10 とした場合の定電流充放電測定を行ったところ、コーティング処理を行った場合と比べて放電容量が改善された。これは、パウダー状の AB が LiFePO_4 粒子間を埋め、炭素繊維である VGCF が粒子同士を導電性の繊維で繋いだため、導電性が向上した効果と考えられた。

研究分野：電気化学、無機材料合成

キーワード：リチウムイオン電池、正極、熱分解炭素、リン酸鉄リチウム、アセチレンブラック、気相成長炭素、CVD

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどのバッテリーに使用されている。その正極材料には、作動電位が高い、サイクル特性が良いなどの特徴があるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が用いられている。しかし、コバルトのコストが高いなどの課題がある。リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は、熱安定性に優れ構成元素の溶出などによる容量劣化の心配がないため、代替正極材料の一つとして注目されている。しかし、電気伝導性が低いため LiFePO_4 だけでは電極材料として使用することが出来ない。そのため、カーボンブラックや黒鉛微粒子などを導電助剤として混合する必要があり、特に車載用バッテリーなど高出力が要求される仕様においては、多くの導電助剤を混合しなければならないが、これら微粒子状の導電助剤は、比較的嵩高いため、混合量が

多くなると電極のエネルギー密度の減少を引き起こすことが問題視されている。

2. 研究の目的

正極材料の電子導電性を向上させる手法として、表面を修飾あるいは改質する方法が考えられる。例えば、緻密な薄膜状炭素をコーティングすれば、嵩高い導電助剤の全部もしくは一部は不要となり、エネルギー密度向上が期待できる。本研究では、パルス CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて熱分解炭素を試料表面にコーティングすることによる導電性の向上、ならびに導電助剤にアセチレンブラックや気相成長炭素を少量だけ添加した場合の電気化学的特性に及ぼす影響について検討した。

3. 研究の方法

市販のリン酸鉄リチウムを、CVD 処理中の粉体の飛散を防ぐため濾紙製容器に封入し、これを Ar 気流中、1000℃で4時間保持し、基材として用いた。このリン酸鉄リチウムを封入した基材に、パルス CVD 装置を用いて、 $C_3H_8(30\%)-H_2$ 原料ガスから 800℃で熱分解炭素を析出させた。

充放電試験において、作用電極は、リン酸鉄リチウムと導電助剤(アセチレンブラック AB もしくは気相成長炭素繊維 VGCF) との混合粉末に、バインダーとして PTFE を 10 mass% となるように混合し混練後、得られたペレットをチタンメッシュに挟み込みプレスし、120℃、真空下で一晩乾燥して作製した。対極、参照極には Li 箔を、電解液には、1M $LiClO_4$ (EC/DEC=1:1 vol.%) を用いた。充放電サイクルは、電位範囲: 2.7 - 4.2 V、電流密度: 20 - 850 mA/g において評価した。

4. 研究成果

図 1 は、コーティング前後でのリン酸鉄リチウムのラマン分光測定の結果である。1580 cm^{-1} 付近に黒鉛構造を示す G バンド、1360 cm^{-1} 付近に黒鉛構造の乱れを示す D バンドが見られる。コーティング処理後の試料の G および D バンドのピーク強度は未処理の試料のピーク強度よりも増加しており、また、リン酸鉄リチウムからのピーク強度は減少している。これは、熱分解炭素が表面にコーティングされた結果を反映している。また、熱分解炭素のコーティングにより R 値 (I_D/I_G 比) が減少したため、コーティングされた熱分解炭素はオリジナル粉体に残渣として含まれている炭素よりも高結晶性であると考えられる。

図 2 に、コーティング処理前のリン酸鉄リチウムに AB を添加した正極 (original, 10% AB) と、3%の熱分解炭素コーティング後のリン酸鉄リチウムに、AB を添加した正極 (pyro-C+AB で 10%)、及び AB と VGCF を添加した正極 (pyro-C+AB + VGCF で 10%) の電流密度 300 mA/g での充放電曲線を示す。熱分解炭素の薄膜をコーティングしていないリン酸鉄リチウムに AB だけを混合して作製した正極の放電容量は、約 50 mAh/g であるが、熱分解炭素をコーティングしたリン酸鉄リチウムに AB を混合して作製した正極の放電容量は、約

70 mAh/g で、高い値であることが分かる。導電性の高い熱分解炭素の膜をコーティングすることで、リン酸鉄リチウムの粒子表面の電子導電性が向上したこと、粒子間の接触抵抗も低くなったことなどによる効果と考えられる。さらに、導電助剤として AB と VGCF の両方を添加した正極の容量は、約 85 mAh/g を示してしており、AB のみを添加した正極より高い値となった。繊維状で高い導電性の VGCF が粒子間を橋渡しする形で繋ぐことで、電極内の導電ネットワークがより強固になったためと推定される。

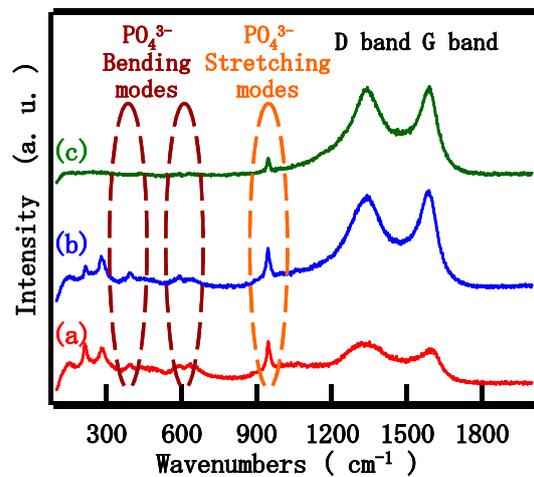


図 1. コーティング処理前 (a) と熱分解炭素コーティング後 (b, c) のリン酸鉄リチウムのラマンスペクトル; 炭素コーティング量 (a) 0%, (b) 3.5%, (c) 8.6%

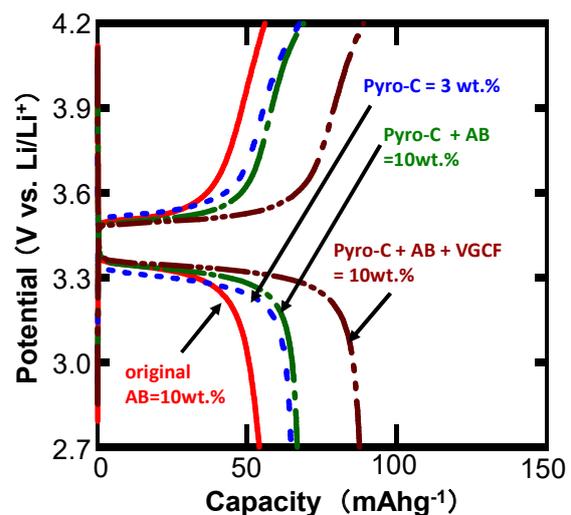


図 2. コーティング処理前 (original 10% AB) と熱分解炭素コーティング後 (0.03g/g) のリン酸鉄リチウムに各種導電助剤を混合した正極の電流密度 300 mA/g での充放電曲線