

高容量正極材量 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成と電気化学特性

(三重大院工¹、JST さきがけ²) ○隆辻翔太¹、松井雅樹^{1,2}、今西誠之¹

【緒言】

高容量、高サイクル性を併せ持つ正極活物質として、ポリアニオン系化合物が近年注目を集めている。 Li_2MnPO_4 等に代表されるこれらの化合物は、1価以上のリチウムイオンが移動できるものも存在し、そのようなものを正極に用いた二次電池は高容量が期待できる。さらに、リチウムイオンが挿入脱離される際の電荷補償を系全体で担うため、それに伴う構造変化が少なく、高いサイクル性が期待できる。本研究では数あるポリアニオン系化合物の中でも、二次元のイオン拡散パスを有する $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成、それを用いた電極の作製条件の検討、電気化学測定を行った。

【実験方法】

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の合成には固相法を用いた。所定量の Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 を混合し、アルゴン雰囲気、 800°C で6時間焼成し、合成を行った。得られた試料をボールミルで400 rpmで6時間粉碎することで、粒径の制御を行った。電気化学測定は、正極に活物質 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、導電材、結着材の混合物 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: KB : PVDF = 80 : 10 : 10)、電解液に 1M LiPF_6 / EC · DEC、負極に金属リチウムを用いたハーフセルで行った。

【結果と考察】

Fig. 1 にボールミル未処理の、また、ボールミル処理を施した $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 粉末の SEM 画像を示した。XRD 測定結果から求めたそれぞれの $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の一次粒子径は、未処理のものが $0.11 \mu\text{m}$ 、ボールミル処理を施したものが $0.05 \mu\text{m}$ であった。Fig. 2 に $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を正極に用いたセルの 25°C での充放電曲線をそれぞれ示した。放電により流れた電流がすべてリチウムイオンの挿入に由来するものと仮定すると、未処理の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を用いたセルでは 0.50 価のリチウムイオンの挿入が確認できたのに対し、処理を行った $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を用いたセルでは 0.97 価のリチウムイオンの挿入が確認できた。これらの結果より、リチウムイオンの挿入脱離を円滑に行うためには、より小粒径の $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を正極に用いる必要があることが確認できた。また、 60°C での充放電測定においては、1 価以上のリチウムイオンの挿入が確認できた。

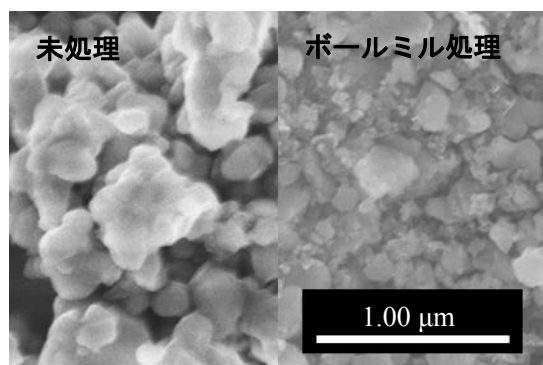


Fig. 1 SEM images original and treated with ballmill $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ powder.

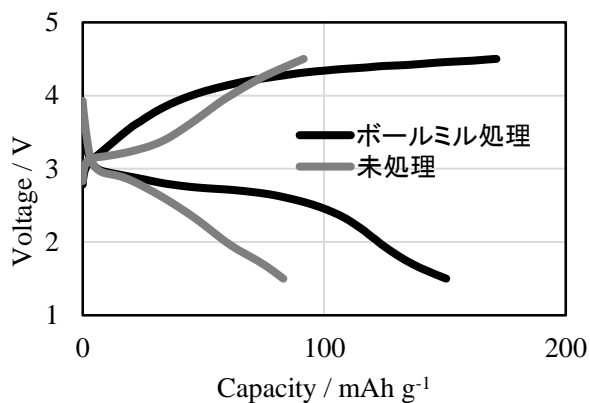


Fig. 2 First charge/discharge curves of original and treated with ballmill $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.