

2012A1743

BL19B2

X線回折による Nb 添加した LiFePO₄ の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Nb Doped LiFePO₄ by Using X-ray Diffraction.

岩堀 禎造, 野口 博司
Yoshihiro Iwahori, Hiroshi Noguchi

株式会社 村田製作所
Murata Manufacturing, Co., Ltd.

リチウムイオン電池の正極材料に用いられるようになってきた LiFePO₄ は、Nb 元素を添加することによりイオン電導率が向上する。しかし、この Nb 元素が LiFePO₄ 結晶中でどのように結晶構造を安定しているのか明らかになっていない。そこで Rietveld 解析[注 1]により結晶構造を究明した結果、Nb⁵⁺が Li⁺サイトに固溶し結晶構造を安定化していることが明らかとなった。これら 2 元素は 4 配位の時、類似のイオン半径を取ることから、解析の結果は物理化学的に妥当なものであった。

キーワード：Li 電池正極材、LiFePO₄、Nb₂O₅、粉末 X 線回折、結晶構造解析、Rietveld 法

背景と研究目的：

リチウムイオン電池(LiB)は電気自動車(EV)の本格的な普及に向けて需要が高まっている。LiB の正極材料としては、既に LiCoO₃ が使用されていたが、Co の価格上昇や毒性などの点でより安価で毒性のない LiFePO₄(以下、LFP と略す)が使用されるようになってきた^[1]。本来 LFP はイオン伝導率が低いいためセラミックス粒子にカーボンコートを施し、伝導率を向上させ電極として使用されている。しかしながら、LFP のカーボンコートは電極性能を大きく左右する一因であるため、カーボンコートの均一分散性(凝集体を減らすこと)に性能が左右される不安定さが残る。そこで我々は、母材である LFP の改良を行うことにより LFP 自体の伝導率を向上させ、使用するカーボン量を低減することで問題の解決を図ろうとしている。カーボンコートされた LFP は広く知られている材料であり、製造におけるノウハウが多いが、構造物性から伝導率の本質を議論した文献はあまり見られない。加えて LFP の作り込みにより性能が異なるため、各社個別に解析方法を確立する必要がある。本課題ではイオン電導率と電流密度向上を目的に LFP に Nb を添加した正極材料の結晶構造変化を調べることを目的とする。添加材として Nb に注目したのは、S. Chung、J. T. Bloking、Y. Chiang の論文^[2]で、Nb 添加によりイオン電導率が著しく向上したという報告がされているためである。

また、この結晶構造解析には、X 線散乱能が低い Li や P のような軽元素の X 線回折パターンを取得する必要があるため、フォトン密度が高い SPRING-8 の X 線源を用いることが不可欠である。

我々は、Nb 添加して電気伝導度が向上した LFP の結晶構造の解析により Nb の固溶サイトとメカニズムの推定を行い正極材料デザインの指標を確立することを目指す。

[注 1] Rietveld 解析法：

粉末回折パターンから非線形最小二乗法を用いて格子定数と結晶構造パラメータ {原子位置、原子変位 (温度因子)、格子占有率、etc.} を精密化する手法。

実験：

実験試料は固相法により作製した。原料は Li₂CO₃(99.99%)、FeC₂O₄·2H₂O(99.9%)、NH₄H₂PO₄、Nb₂O₅(99.99%)を使用し、所望の化学組成比になるよう Nb を添加した(表 1 を参照)。イオン交換水とボールミルで粉碎混合を 24 時間行った後、400°C で 2 時間焼成して仮焼粉末を作製した。

仮焼粉末にバインダーと導電材のカーボンを混合したスラリーを 800°C の造粒機で乾燥させ、

測定用の微粉末を得た。Li/Nb のモル比評価は Li を ICP-AES、Nb を蛍光 X 線で分析を行い決定した。

表 1. 粉末 X 線回折測定用の試料名と組成比

試料名	組成
LFP	LiFePO ₄
LFP - 0.1Nb	0.009LiFePO ₄ + 0.001Nb
LFP - 0.5Nb	0.005LiFePO ₄ + 0.005Nb
LFP - 1.0Nb	0.090LiFePO ₄ + 0.100Nb

粉末化した試料は内径φ0.2 mm のリンデマンガラスキャピラリーの先端約 1 cm に充填し、充填口を接着剤で密封した。

粉末 X 線回折の測定は SPring-8 の BL19B2 に設置してある大型 Debye-Scherrer 計を使用し、検出器は散乱角 2θ が高角度の回折線まで捉えられる Imaging-Plate (IP)を用いた。測定に使用した波長は 0.6999 Å であり、測定は室温にて行った。

試料の入ったガラスキャピラリーは測定中に自転させ、回折線に与える粉末粒子の選択配向や粗大粒子の影響が最小限になるようにした。積算時間は IP のサチレーション・タイムと試料数を考慮して 5 分とした。

測定終了後、IP に記録した回折線の強度と位置を読み取り、回折線位置と回折線強度の 2 次元回折パターンデータを得た (2θ / 強度データ)。

結果および考察：

粉末 X 線回折から得られた回折パターンを図 1 に示す。横軸はピーク強度変化が分かり易い低角度側の範囲を選択して描画した。

Nb の添加量に対し、 $x = 0.001$ では $x = 0$ とピーク強度比に顕著な差が認められないが、 $x = 0.005$ から $x = 0.010$ では、 $2\theta = 12^\circ$ から 16° のピーク強度比に僅かな変化が認められる。

また、 $x = 0.005$ と 0.010 には極微量な異相ピークが認められ、Nb₂O₅ と NbPO₅ と同定できた。以下の解析ではこれらの微量相も考慮して行った。

次に、Rietveld 解析により格子定数と構造パラメータを精密化した。(1-x)LiFePO₄+xNb は典型的なオリビン型構造であり、結晶系は斜方晶で空間群は、Pnma (No.62)であることが報告されている^[3]。

Rietveld 解析には RIETAN-FP^[4]を用いた。Rietveld 解析の結果を図 2 に、Rietveld 解析の信頼性因子 (R-factor)を表 2 に示す。

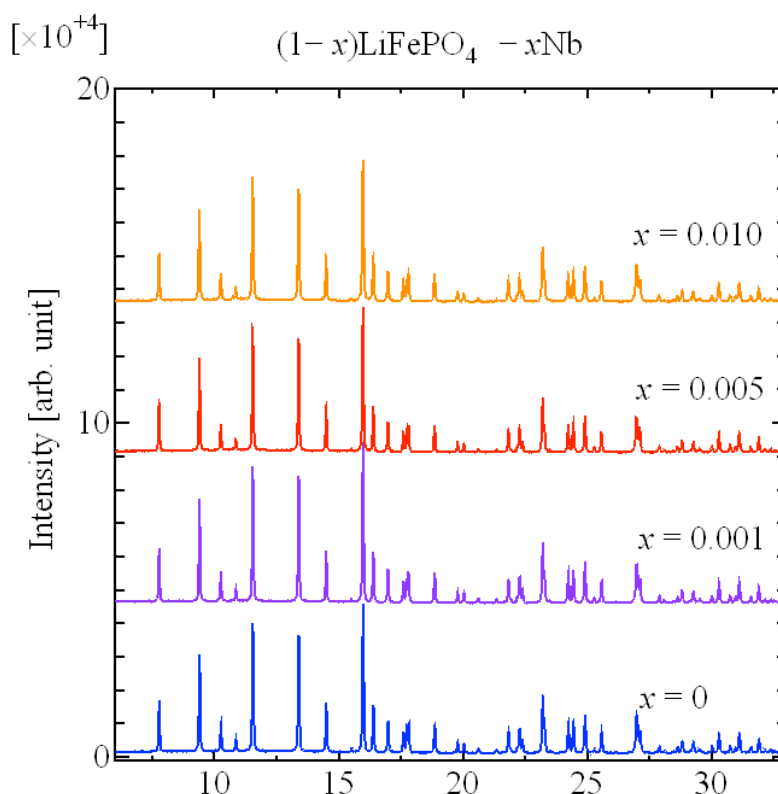


図 1. Nb 添加量と粉末 X 線回折のパターン変化

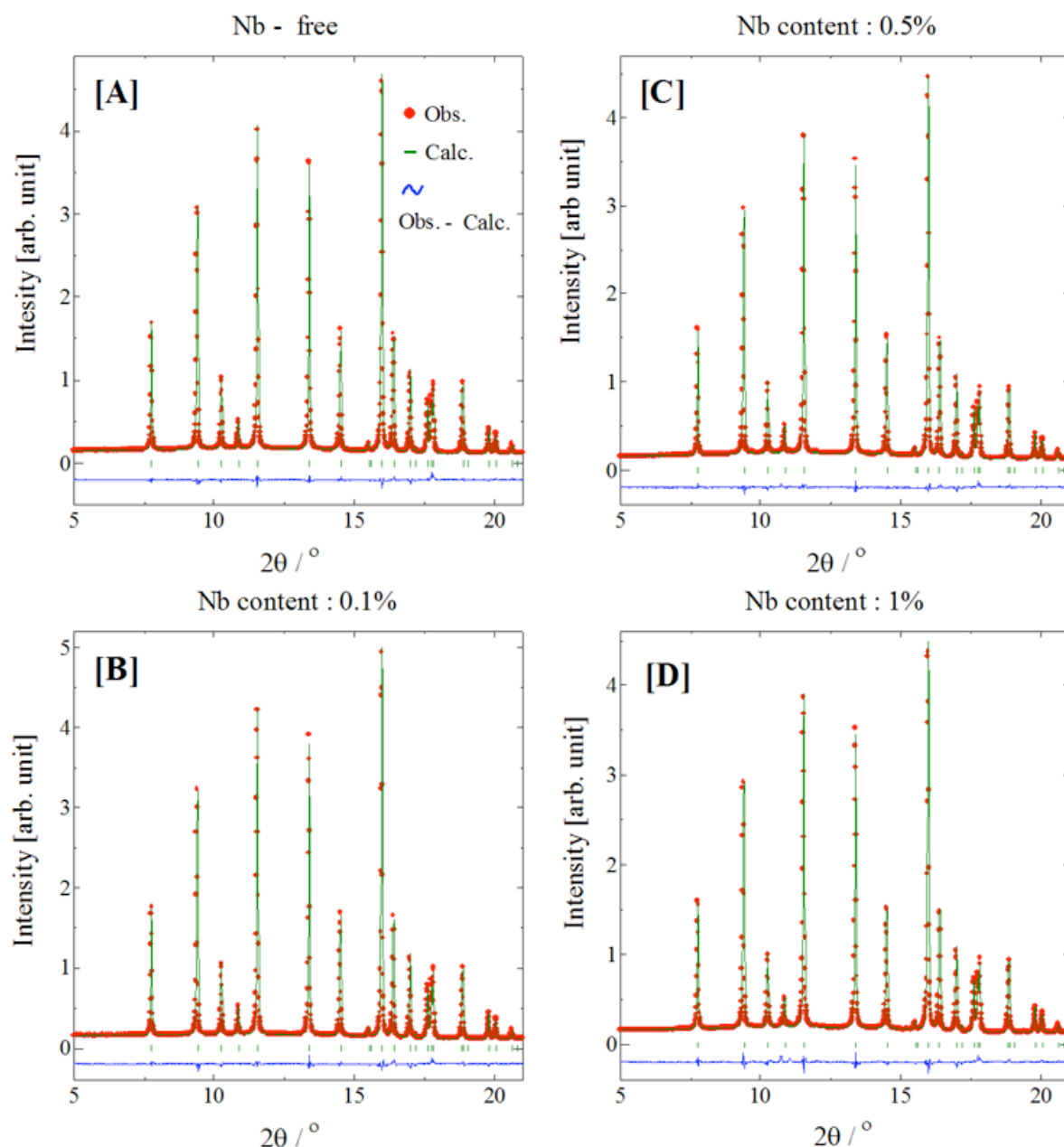


図 2. LiFePO₄ (Nb content : [A]0%、[B]0.1%、[C]0.5%、[D]1%)の Rietveld 解析結果

表 2. Rietveld 解析結果の信頼性因子(R-factor)

試料名	R_{wp} (%)	R_I (%)	R_F (%)	R_{exp} (%)	$S (R_{wp} / R_{exp})$
LFP	2.99	1.02	0.963	2.35	1.27
LFP - 0.1Nb	2.92	1.05	0.941	2.38	1.22
LFP - 0.5Nb	2.94	1.36	1.07	2.40	1.23
LFP - 1.0Nb	3.16	1.37	2.31	2.31	1.38

R_{wp} は全回折プロファイルに対して、 R_I は回折線の積分強度に対して、 R_F は計算された構造因子に対しての信頼性因子を表す。 R_{exp} は統計的に予想される R_{wp} の下限値、 S は非線形最小二乗法の収束程度を表す指標で、経験的に放射光を使った場合は 2 を下回れば、計算初期の結晶構造モデルが正しく、かつ正確に構造を精密化している。表 2 より S が十分に小さいため、解析は正確に終了したと判断した。

続いて表 3 に Rietveld 解析で精密化した格子定数と構造パラメータを示す。

表 3. Rietveld 解析により精密化した格子定数と構造パラメータ

Name	Elements	g	x	y	z	$U (10^{-2} \text{Å}^2)$
LFP	Li	1.0	0	0	0	1
	Fe	1.0	0.21784(4)	0.24957(9)	0.52564(9)	0.6
	P	1.0	0.40476(7)	1/4	0.0821(1)	0.4
	O1	1.0	0.4033(2)	1/4	0.7557(4)	0.4
	O2	1.0	0.0436(2)	1/4	0.2930(3)	0.4
	O3	1.0	0.3337(1)	0.0467(2)	0.2150(2)	0.4
Lattice parameter (Å) : $a = 10.31136(5)$, $b = 5.99839(3)$, $c = 4.68755(3)$, S.G.= Pnma						
Name	Elements	g	x	y	z	$U (10^{-2} \text{Å}^2)$
LFP - 0.1Nb	Li	0.999	0	0	0	1
	Nb	0.001	0	0	0	1
	Fe	1.0	0.21768(3)	1/4	0.52574(9)	0.5
	P	1.0	0.40486(7)	1/4	0.0822(1)	0.3
	O1	1.0	0.4031(2)	1/4	0.7554(3)	0.3
	O2	1.0	0.0439(2)	1/4	0.2930(3)	0.3
	O3	1.0	0.3336(1)	0.0462(2)	0.2156(2)	0.3
Lattice parameter (Å) : $a = 10.31356(6)$, $b = 5.99913(3)$, $c = 4.68764(3)$, S.G.= Pnma						
Name	Elements	g	x	y	z	$U (10^{-2} \text{Å}^2)$
LFP - 0.5Nb	Li	0.995	0	0	0	2
	Nb	0.005	0	0	0	2
	Fe	1.0	0.21770(4)	1/4	0.52568(9)	0.4
	P	1.0	0.40485(2)	1/4	0.0823(2)	0.3
	O1	1.0	0.4028(2)	1/4	0.7553(4)	0.4
	O2	1.0	0.0441(2)	1/4	0.2938(4)	0.3
	O3	1.0	0.3333(1)	0.0461(2)	0.2157(3)	0.3
Lattice parameter (Å) : $a = 10.31485(6)$, $b = 5.99983(4)$, $c = 4.68856(3)$, S.G.= Pnma						
Name	Elements	g	x	y	z	$U (10^{-2} \text{Å}^2)$
LFP - 1.0Nb	Li	0.99	0	0	0	0.3
	Nb	0.01	0	0	0	0.3
	Fe	1.0	0.21772(4)	1/4	0.5257(1)	0.5
	P	1.0	0.40476(8)	1/4	0.0823(2)	0.3
	O1	1.0	0.4033(2)	1/4	0.7560(4)	0.3
	O2	1.0	0.0442(2)	1/4	0.2937(3)	0.3
	O3	1.0	0.3331(1)	0.0464(2)	0.2154(2)	0.4
Lattice parameter (Å) : $a = 10.31419(6)$, $b = 5.9990(3)$, $c = 4.68960(3)$, S.G.= Pnma						

g は格子サイト占有率、 (x,y,z) は相対座標、 U は等方性原子変位パラメータである。原子変位は精度良く精密化することが困難であったので参考値として示した。Li/Nb のモル比は分析値に固定した。何故なら占有率と原子変位は相関が強いため、占有率の精密化は誤差の“掃き溜め”になる可能性がある。

Rietveld 解析から Nb が Li サイトを占有していると仮定して計算すると他のサイト(Fe、P)に固溶を仮定した構造モデルに対して最も良い信頼性因子が得られた。ゆえに Nb は Li サイトに固溶していると判断した。電気特性との比較は今後行うが、今まで固溶しているか否かがラボ用装置では不明であったことから意義のある結果が得られた。なお、 Li^+ は 4 配位であり、この時のイオン半径は 0.59Å である。他方、 Nb^{5+} は 4 配位でイオン半径は 0.64Å で Li^+ と近いため、物理化学的な視点からも Li サイト固溶に矛盾しないと考えるのが妥当である。 Nb^{5+} の固溶により Li^+ の充放電において Nb^{5+} が完全ではないかもしれないが電荷補償を行うことでイオン電導率の向上に寄与していると推測する。

まとめ：

リチウム電池の正極材料である $(1-x)\text{LiFePO}_4+x\text{Nb}$ について、放射光 X 線回折から Rietveld 解析を行うことにより Nb の固溶サイトを決定し、イオン電導率との関係について以下のように推測した。

- 1) Rietveld 解析結果より Nb は Li サイト (4 配位) に固溶している。Fe と P サイトへの固溶の可能性は極めて低い。
- 2) Li^+ の充放電時に Nb^{5+} が $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{PO}_4$ の電荷補償を担うことでイオン電導率向上に寄与していると推測する。

参考文献：

- [1] 八田直樹, 稲葉俊和, 三井造船技報, No. **188** (2006).
- [2] S. Chung, J. T. Bloking and Y. Chiang, *Nature Mater.*, **1**, 123 (2002).
- [3] Peixin Zhang, Yanyi Wang, Muchong Lin, Dongyun Zhang, Xiangzhong Ren, and Qihua Yuan, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, 4, A402-A409(2012).
- [4] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).

* 補足事項

課題申請の際に計画していた $(\text{Ba,Ca,Sn}_{1-x})(\text{TiSn}_x)\text{O}_3$ も測定を行ったが、良好なデータが得られず構造解析できなかつたため、解析結果が得られた $(1-x)\text{LiFePO}_4+x\text{Nb}$ についてのみ記載した。

© JASRI

(Received: October 4, 2012; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)