LiFePO₄ の充放電機構に関する 構造・熱力学的検証

山 田 淳 夫* 小 林 陽**

1. 緒 言

脱化石燃料の技術として、太陽光や風力等の自然エネルギー有効利用システムを考える上で、また燃料電池システムにおける補助電源として、変動するソースからの電力を一時貯蔵し、必要な際に安定に取り出すための高機能大型蓄電池への期待は極めて大きい。また、最近家庭用電源からの充電を前提にした小型プラグインハイブリッド自動車が現実性を帯びてきている。従来のハイブリッドシステムよりも蓄電池への負担率が大きくシンプルな構成となるため、蓄電池の性能向上への期待がさらに高まりつつある。

種々の蓄電池システムの中で、飛び抜けて高いエネルギー密度と繰り返し使用耐性を有しているのはリチウムイオン電池であり、小型携帯機器用途における最高性能蓄電池としての地位を既に確立している。しかし、大型展開に際しては大幅なコストダウンと安定動作化が必要で、その困難さから実用展開は遅れている。特に安全性の確保については、すべてに優先して確保されるべき最重要項目である。昨今、リチウムイオン電池を搭載した携帯機器の発火事故が相次いだこともあって、これまで考えていた以上に安全性に対するハードルを上げる必要性が論じられている。今後、電気自動車やハイブリッド車など、携帯機器よりもはるかに大容量の2次電池を過酷な状況下で使う、高度の安全性の確保が求められる応用分野の成長が控えている。小型電池においてさえ困難を極めている安全性確保を大型電池において実現するには、電池システムの回路上の工夫など対処療法的な手段ではなく、根本的なレベルでの副反応抑制を実現する必要がある。そのためには、新規代替電極材料の適用が望まれる。

強固なホスト結晶格子中にゲストイオンを脱挿入すると同

時に、遷移金属の酸化還元を行う形式のインターカレーション反応は高度な可逆性を有し、電極としての応用が幅広くなされている。これまで、その機能の発現には良好な導電特性が必須であるとされてきた。実際に、現在のリチウムイオン電池において採用されているLi_xCoO₂もLi_xC₆も充放電中は金属状態で作動している。ところが、近年になって電子局在系の材料においても電極としての良好な機能が発揮される例がいくつか報告されるようになり、研究対象となる材料の幅が広がってきた。次世代リチウムイオン電池用正極として大きな脚光を浴びているLi_xFePO₄はその代表例であり、上記のコスト、安全性、安定性といった大型化に伴う技術障壁を一気に解決するものと期待されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、電子絶縁性の材料においてなぜ高速電気化学反応が実現されるのかについては必ずしも明らかになっていない。

本稿では、このオリビン型Li_xFePO₄に焦点を当て、材料選択の必然性について概説すると同時に、その反応機構について多角的視点から検討を加えた結果⁽⁴⁾⁽⁵⁾について述べる。2元系合金において、中間組成領域の溶解度ギャップと、その外側に二つの固溶領域が存在する状態図は一般的に見られ、熱力学的にも体系化されている。2相分離型インターカレーション反応系であるLi_xFePO₄(0<x<1)におけるキャリア生成や相境界移動速度と、この典型的相関係との関連性について論述する。

2. リチウムイオン電池の正極活物質について

現在、リチウムイオン二次電池正極材料として、可逆容量が約140 mAh·g⁻¹の層状岩塩型化合物LiCoO₂が広く使用されている。遷移金属種をコバルトからニッケルに置換したLiNiO₂はLiCoO₂よりも40%近く大きな200 mAh·g⁻¹以上

* 東京工業大学准教授；大学院総合理工学研究科(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259 G1-4)

** 電力中央研究所材料科学研究所主任研究員

Combined Structural and Thermodynamic Investigations on the Charge-Discharge Reaction Mechanism of LiFePO₄; Atsuo Yamada* and Yo Kobayashi** (Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Yokohama. **Materials Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, Komae)

Keywords: lithium battery, intercalation, cathode, iron, safety, miscibility gap, coherent interface, olivine

2007年1月15日受理

の可逆容量が得られ、コストの抑制と同時に容量の向上が可能である。しかし充電状態に相当する Li_xNiO_2 は熱安定性に乏しく、激しい発熱を伴う酸素放出とともに電解液を酸化し、同時に構造も破壊されるため安全性と構造安定性に大きな課題がある。最近では新規高エネルギー密度 4 V 級正極として、超格子構造の導入による安定化と同時に $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ の利用により高容量が得られる $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ が注目を集めている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

前述の正極材料は全て遷移金属種としてコバルトやニッケルを含んでおり、稀少で高価であることから、同様な層状構造を維持しつつ、安価なマンガンや鉄を主な中心金属に使用する材料の合成検討も幅広く行われてきた。しかし、残念ながら実用的特性は報告されていない。結局、最近までリチウムイオン電池の量産メーカーは、比較的良好な特性が得られ、合成も容易な LiCoO_2 をベースにした正極を採用してきた。しかし材料のコスト、埋蔵量、安全性の問題、環境規制等が次世代電気自動車、電力平準化用途を中心とした大型用途への展開を困難なものにしている。表 1 に材料のコスト、埋蔵量、環境規制の定量値を示す⁽⁹⁾。酸化還元中心として、正極活物質に不可欠な構成要素である 3d 遷移金属系列の中で、コスト・資源面で鉄が最も理想的であり、新規実用材料が開発された場合のインパクトも大きい。鉄はコバルトと比較し地殻中に 2000 倍も豊富かつ広範囲に存在し、安定供給やコストの面で極めて魅力的である。さらに廃棄物中の許容量も 100 倍程度であり、環境適合性という側面からもコバルトから鉄への移行が強く望まれている。

ABO_2 組成の化合物において、層状岩塩型構造の安定性の指標は $r_B/r_A < 0.86$ (r_B , r_A はそれぞれ A イオン, B イオンのイオン半径) という形に単純化され、 $A = \text{Li}$ の場合 $r_B < 0.077 \text{ nm}$ となる⁽¹⁰⁾。 $B = \text{Co}, \text{Ni}$ の場合 ($\text{Co}_{\text{oct}}^{3+}$ in low spin; 0.069 nm , $\text{Ni}_{\text{oct}}^{3+}$ in low spin; 0.070 nm) はこの関係を満足しているのに対し、 $B = \text{Mn}, \text{Fe}$ の場合はこの制約からわずかにはずれる ($\text{Mn}_{\text{oct}}^{3+}$ in high spin; 0.079 nm , $\text{Fe}_{\text{oct}}^{3+}$ in high spin; 0.079 nm)。実際に LiCoO_2 や LiNiO_2 は直接合成が可能であるのに対し、電気化学特性の期待できる初期構造を有する LiFeO_2 や LiMnO_2 の多形物質はイオン交換でのみ得られる。しかし、充放電過程においてアモルファス化や真の安定相へ転移が起こり、良好な特性は得られないとされている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

マンガン含有スピネル化合物 LiMn_2O_4 は LiCoO_2 の代替材料として集中的に研究が行われてきたが、サイクル特性や高温作動に限界があるため実用化は大幅に遅れている。しかし Mn サイトへの異元素ドーピング他、Li/Mn 組成の検討、

表 1 リチウム電池の正極に使用される遷移金属の価値と環境影響度。

	Fe	Mn	Ni	Co
市場価値/ \$ /kg	0.23	0.5	13	25
地殻中元素存在比/ppm	50000	950	75	25
排気中許容量/mg/m ³	10	5	1	0.1
排水中許容量/mg/l	300	200	13.4	0.7

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ 等陰イオンにまで材料修飾の対象を広げた検討により、サイクル特性や高温環境下での安定性は少しずつ向上している⁽¹³⁾。

このように、様々な相の正極活物質が報告されているものの、これまで実用材料のベースとなってきたのは層状型化合物の LiCoO_2 やスピネル化合物の LiMn_2O_4 の 2 種類のみであった。これらに加え、近年急速に注目を集め始めているのが本研究で対象とするオリビン型リン酸鉄 LiFePO_4 であり、次世代正極材料として最も有望であるというのが世界的な共通認識となっている。

3. オリビン型 LiFePO_4 の特徴

オリビンは地殻中に多く存在する鉱物でその典型的化学式は $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ である。斜方晶の単位格子中に 4 化学式相当の元素を含み、空間群 $Pnma$ に属する。一般表式は M_2XO_4 であり、酸素イオンの歪んだ六方最密充填構造をベースに、サイズの大きな陽イオン M が 6 配位位置の半分を占有し、サイズの小さな陽イオン X が 4 配位位置の 1/8 を占有する。2 種類のサイズの異なる 6 配位位置は結晶学的に区別されるため、サイズと電荷の異なる 2 種類の陽イオン M, M' が規則配列する $\text{M}'\text{MXO}_4$ の形式をとることが多い。3 種類の陽イオン M, M', X は、(i)互いに平行な歪んだ 2 次元の平面を a 軸と垂直方向に形成する頂点共有の MO_6 八面体、(ii) b 軸方向に互いに平行な 1 次元チェーンを形成する稜共有の $\text{M}'\text{O}_6$ 八面体、(iii)上記平面やチェーンを結びつける形で存在する XO_4 四面体、によって多面体ネットワークを形成する。図 1 に結晶構造を示す。

$\text{M} = \text{Fe}$, $\text{M}' = \text{Li}$ の場合に相当するオリビン型 LiFePO_4 は、1997 年に Padhi らが Li^+/Li に対して 3.4 V を発生する $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ のレドックス反応を論文発表して以来⁽¹⁾、次世代のリチウム電池用正極としての早期実現を目指して、多くの研究がなされている。この材料に関する特許出願は、日本国内で 1995 年以前にソニー、NTT よりそれぞれなされており、水面下ではかなり早期から基礎研究レベルで注目されてきたといえる。表 2 に現在主流となっている正極活物質とオ

図 1 LiFePO_4 の結晶構造。

表2 代表的な正極材料の諸特性比較.

	平均電圧 /V	理論容量 /mAhg ⁻¹	実容量 /mAhg ⁻¹	真密度 /g cc ⁻¹	体積エネルギー密度 /Whl ⁻¹	重量エネルギー密度 /Wh kg ⁻¹
LiCoO ₂	3.7	274	140	5.1	2690	524
LiNiO ₂	3.6	274	170	4.8	2910	612
LiMn ₂ O ₄	3.9	148	105	4.2	1680	410
LiFePO ₄	3.4	169	150	3.6	1850	470

図2 最適化された LiFePO₄ 電極の充放電特性.

リビン型リン酸鉄の比較を示す.

Li_xFePO₄ は完全 1 電子反応系である. 従って, 不活性なリンを構造中に含んでいるにも拘らず, その理論容量 170 mAh·g⁻¹ は, 0.5 電子反応程度しか利用できない現行の正極材料の実効容量よりも大きい. ただ, 発生電位がやや低いことや, 酸素が六方最密充填であることで真密度もやや低下することから, 重量エネルギー密度, 体積エネルギー密度ともに, 現行正極材料と同等程度である⁽²⁾. 実際には, 後に詳述する低い電子伝導性の問題を緩和すべく, 微粒子化や導電剤とのコンポジット化を行うことが多く, 電極エネルギー密度はさらに低下傾向になる. しかし, 注意深く最適化を行うことで, 図2に示すような極めて良好な電極特性が得られる⁽²⁾⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾.

LiMPO₄ においては, 構造内の全ての酸素原子が共有結合によりリンと結合することで, (PO₄)³⁻ ポリアニオンを形成しており, 酸素が結晶構造中に固定化されるため原理的に燃焼反応が起こらず, 充電状態における安全性は層状化合物 LiCoO₂, LiNiO₂ と比較してはるかに優れていることが確認されている⁽²⁾.

鉄系正極材料における 3 元系酸化物から 4 元系錯体材料への展開と, オリビン型 LiFePO₄ の必然性については既にいくつかの解説もあるので合わせて参照されたい⁽³⁾⁽¹⁷⁾.

4. Li_xFePO₄ における電荷輸送と 2 元系相図

上述のように, リチウムイオン電池の電極材料としての多くの要求事項を満たしている LiFePO₄ であるが, 実用正極としては良好なイオン・電子混合伝導体であることが要求さ

れる. 実用に供する際の最大の問題点は電子伝導度の低さにあるとされてきた. 室温下における電子伝導度の実測値は LiCoO₂ で 10⁻¹ S·cm⁻¹⁽¹⁸⁾, LiMn₂O₄ で 10⁻³ S·cm⁻¹⁽¹⁹⁾ であり, オリビン型 LiFePO₄ の電子伝導度 10⁻⁹–10⁻¹¹ S·cm⁻¹⁽²⁰⁾ は従来の実用材料にくらべ数桁低い. これは, ポリアニオン系正極材料に共通する特徴である.

系に導入されるホールや電子は遷移金属元素の原子位置付近に局在し, スモールポーラロンとして振舞う⁽²¹⁾. ホッピングは, リチウムイオンと対を組んだ形で起こるとされ, 活性化エネルギーも 390–700 meV と従来材料と比べて大きい⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾. この値は, 安部と小久見らがリチウムイオン電池反応における律速過程としている電解質塩の脱溶媒和反応の活性化エネルギー⁽²⁵⁾と同程度であり, 固体内電荷移動が律速になり得るかどうかのぎりぎりの状況にあるとみなせる. このことは, 粒径や試料形態に依存する様々な反応機構が提唱されていることと無関係ではないように思われる. ちなみに, LiCoO₂ 中で電子が移動するための活性化エネルギーは 100 meV 程度であり, リチウムを引き抜くことで速やかに金属状態に転移する⁽¹⁸⁾⁽²⁶⁾. また, LiMn₂O₄ のそれは 180 meV 程度である⁽¹⁹⁾.

では, 頻度因子としての前指数項についてはどのように考えればよいのであろうか? これまでオリビン型 Li_xFePO₄ の充放電機構は FePO₄/LiFePO₄ の完全な二相分離によるとされてきた. この場合, 鉄の価数は FePO₄ では 100% 3 価, LiFePO₄ では 100% 2 価である. すなわち 2 相の境界により 2 価の鉄と 3 価の鉄が完全に分離されており, 各相内にアクセプターとドナーが存在しない. リチウムに関しても, FePO₄ で占有率 0, LiFePO₄ で占有率 1 となる. このような状況では, 各相内でのキャリアの移動は事実上不可能である.

最近我々は, 実際はこのような反応形式ではなく, 室温において $\alpha < x < 1 - \beta$ の領域に溶解度ギャップを有し, その外側に二つの固溶領域 $0 < x < \alpha$, $1 - \beta < x < 1$ が存在する, 典型的な 2 元系相図により記述できる可能性を示した⁽⁴⁾⁽⁵⁾. 図3に示した部分固溶を形成しない左のタイプの相図は, A, B から成る化合物あるいは固溶体を室温で形成せず, 単純に混合物が存在する. すなわち, FePO₄/LiFePO₄ の完全分離で反応が進行する充放電機構に相当する. しかし, 一般的には結晶相が両端で部分的に融け合う右のタイプの相図の方が, はるかに多くの 2 元系化合物で見られる.

5. 結晶構造精密化による充放電機構の解析

化学的に合成した 2 相分離状態の Li_xFePO₄ に対して収集

したX線，中性子回折データのリートベルト解析から，格子定数の両端組成からの系統的なずれや，これに相当するリチウムの部分占有や部分欠陥の存在が示唆された．図4のように，従来の $\text{LiFePO}_4\text{--FePO}_4$ の2相反応モデルに則って格子定数を固定したリートベルト解析では，信頼性因子の低下が不十分であったのに対し，リチウムの部分占有($\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$)と部分欠陥($\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$)の存在，およびベガードの法則を仮定し，格子定数を変動させることで解析精度は格段に向上した⁽⁴⁾⁽⁵⁾．これまで提唱されてきた単純な2相分離過程ではなく，リチウムや電子がより容易に動ける両者の中間状態を経て反応が進行すると考えられた⁽⁴⁾⁽⁵⁾．詳細な解析結果から， α, β の値は0.03–0.1程度であることが導かれた⁽⁴⁾⁽⁵⁾．

固溶領域の存在は，2価3価の混合原子価状態，リチウムの欠損や部分占有状態の形成につながるため，固体内電荷移動の頻度因子と密接に関係する．従って， α, β の値は電極活性のパラメータとして有効であると同時に，これらの値を大きくする，すなわち固溶領域を広げるための材料設計の重要性が示唆される⁽⁴⁾⁽⁵⁾．Miscibility Gapの外側に形成される固溶領域の幅が温度に強く依存するのは，高温で自由エネルギーに対するエントロピー項の寄与が増大するという熱力学

図3 典型的な単純共晶型2成分系相図．左は固溶体を形成しない場合，右は部分固溶体を形成する場合．

の要請するところである．400℃以上の高温においては Li_xFePO_4 の全組成領域において固溶体として存在することが報告されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾．

6. 反応エントロピー・平衡電位測定による充放電機構解析

充放電反応時の熱量測定から導かれるエントロピー変化は，溶解度ギャップの外側にふたつの固溶領域が存在する，2元系における典型的な相変化を支持し(図5)，固溶領域に対応する充放電深度において平衡電位も一定値からの逸脱を示した(図6)⁽⁵⁾．また，この一連の振る舞いにおいて，2相分離界面エネルギーの寄与によるものと思われる，強い粒子サイズ依存性が見られた⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾．

インターカレーション反応が2相分離過程のみで進行する場合，界面が連続的に移動するだけであり組成に対するエントロピー変化はゼロとなるのに対し，固溶相での反応においては符号の変化を伴う異常を示す(図7)．これは，統計熱力学におけるエントロピーの定義式

$$S = k_B \ln(W)$$

から，配置エントロピー成分を抽出することで簡単に導出できる． W は取りうる等価な状態の数， k_B はボルツマン定数である． $x_1 < x < x_2$ の組成領域で単相固溶反応が進行する場合，配置エントロピーの組成変化は以下のように表される．

$$\Delta S_{cf}(x)/dx = k_B \ln[(x_2 - x)/(x - x_1)]$$

エントロピー変化は熱流束 P と

$$P = -(IT\Delta S/F)$$

の形で相関するため，熱量測定は反応エントロピー変化の評価手法として認知されている． I は電流， T は温度， F はファラデー定数である．図5における，充放電末期の発熱は分極抵抗によるものと思われるが，充放電初期の熱異常は構造異常が観測された組成領域とはほぼ一致している．熱測定は充放電過程においてリアルタイムで熱の出入りをモニターする非平衡状態での測定であるため，副反応や反応抵抗成分の

図4 $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ のリートベルト解析結果．

図5 LiFePO₄の充放電カーブと、同時に測定された熱流束。

図6 Li_{1-x}FePO₄の $x=0$, および $x=1$ 付近での開回路電位。

図7 左から、完全固溶系における配置エントロピー、配置エントロピーの組成変化、対応して観測される熱流束。

寄与が常に懸念される。しかし、図6に示した開回路電位も、構造異常に対応する組成領域で一定値からの明確な逸脱を示している。さらに、

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta U - T\Delta S + P\Delta V, \\ \Delta G &= -F\Delta E, \\ \Delta S &= F \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \end{aligned}$$

の関係式から、開回路電位の温度依存性からより正確な反応エントロピー変化を評価することができる。このような評価手法によっても、上述の室温における不完全な溶解度ギャップが支持されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。このように、次世代リチウム電池における重要な電極材料の反応機構について、結晶学的、

電気化学的、熱力学的視点から多角的なアプローチを行うことで、その全体像を矛盾なく明らかにすることができた⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

7. 粒子サイズ効果

さらに図8に示すとおり、粒子径 r の減少とともに溶解度ギャップが縮小すると同時に両端の固溶領域が拡大する傾向が見られている⁽³⁰⁾。これは、2相分離界面が整合界面であるとの前提の下、以下のように分離界面エネルギーの寄与の増大に伴い、系がより混合傾向に向かうことに起因すると考えられる。任意のリチウム組成 x における混合の自由エネルギー ΔG_{mix} は以下のように表現される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}}(x) &= (x_2 - x_1)^{-1} \{ (x_2 - x)G_1 + (x - x_1)G_2 \\ &\quad - G(x) + A(x)\gamma / (v_{\text{Li}}V) \} \\ &\quad : x_1 < x < x_2 \end{aligned}$$

ここで、 $A(x)$ はリチウム組成 x における2相分離界面面積、 γ はひずみに伴う界面エネルギー、 v_{Li} はリチウムイオンのモル体積、 V は粒子の体積である。通常、過飽和固溶体が相分離した場合の自由エネルギーの減少は、第1項と第2項で記述される。しかし、分離に伴い界面において格子ミスマッチ等による付加的なエネルギーが発生し、粒子全体としてのエネルギー減少分は小さくなる。すなわち固溶状態を維持する方向の力が同時に働くことになる。界面の粒子全体に対する寄与は粒子径が小さい程大きくなることから、この付加的エネルギーも粒子が小さいほど大きくなり、固溶領域も拡大する。第3項が分離界面エネルギーであり、分子が r^2 、分母が r^3 にそれぞれ依存するため、粒子径が小さい程 $\Delta G_{\text{mix}}(x)$ が小さくなることを意味する。このように、相分離における種々の組織形態に対して、その組織の有する全自由エネルギーを評価し、そのヒエラルキーを算出する手法は、“組織自由エネルギー理論”として提唱されており、組織形成の時間過程の記述にも応用されている⁽³¹⁾。

1次転移を伴うインターカレーション反応における微粒子化による固溶領域の拡大とこれに伴う劇的な反応速度の向上

図8 リチウム不定比性の粒子サイズ依存性.

は、アナターゼ Li_xTiO_2 や、マグネシウムへの水素吸蔵 MgH_{2-x} 等においても見られる一般的な現象である⁽³²⁾⁽³³⁾.

8. 溶解度ギャップと格子ミスマッチ・整合界面

固溶領域の拡大によって考えられる電極反応に対する影響としては、既述の分離相におけるキャリア生成の他、分離界面における格子ミスマッチの低減による界面移動速度の向上が挙げられる. 分離界面における格子ミスマッチが大きい場合、整合界面の前提が成り立たなくなり、電極特性が低下する. すなわち、固溶相の生成よりもむしろ転位やクラックの生成により界面での歪エネルギーを不連続に緩和させようとするため、界面の移動にリチウム以外の元素の遅い可逆的移動を伴ったり、キャリア経路の分断が生じたりする. その典型例は Li_xMnPO_4 系(体積ミスマッチ10.83%)において、回折ピークの顕著なブロードニング・消失と電極失活の相関という形で観測されており、電極としての実用性も低い^{(34)–(38)}. 逆に、無歪みインターカレーション系として良く知られている $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$)系は、対リチウム1.5 V 付近できわめて高速での充放電特性が報告されている. Li_xFePO_4 の体積ミスマッチは完全分離では6.5%で両者の中間的な状況にある⁽³⁹⁾.

電気化学的分離に伴って形成されるドメインがどのような構造になるかは興味深い問題である. 最近の(010)面が暴露された平板状試料に対する TEM 観察および電子線エネルギー損失分光からは、[010]方向にリチウムが1次元拡散すると同時に、[100]方向に相境界が移動するモデルが提唱されている⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. この際、相境界である(100)面に沿って時折クラックが発生する. しかし、リチウム脱挿入の過程や粒子形状に依存して(010)面に沿ってもクラックが発生するとの報告もあり、現象は単純ではない⁽⁴²⁾. 相分離に伴う格子ミスマッチには当然異方性があり、 FePO_4 と LiFePO_4 への完全相分離では、*ab* 面内に約8.7%、*ac* 面内に約3.1%、*bc* 面内に約1.7%のミスフィット率となる. 通常、エピタキシャ

ル薄膜成長において転位の発生を抑制するには、ミスフィット率を1%以下にする必要があるとされている. 文献⁽⁴⁴⁾で主張されているように、充放電に伴って[100]方向に相境界が移動しているならば、界面の整合性の指標は *bc* 面内のミスフィット率となる. このことは、溶解度ギャップを完全分離状態に対して60%程度まで縮小させれば、転位やクラックの発生が高度に抑制されたスムーズな界面移動、ひいては高速充放電が可能になることを示唆する.

このように、 Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$)は次世代電極材料として重要であるばかりでなく、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$)系と共に、2元系の相平衡を論じるうえで格好のモデルシステムとして位置づけられることがわかる. 実際に、近年になって幅広い温度域における相図を精密に決定するための実験研究結果が相次いで報告され⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾、これに触発される形で、観測された共晶点を再現する為に固体中の電子配置エントロピーとイオン配置エントロピーを独立に扱う理論なども提唱されている⁽²³⁾.

9. おわりに

本稿で紹介したオリビン型 LiFePO_4 は、電極活性が1997年に最初に報告されてから10年足らずの比較的新しい研究対象である. 急速に注目を集めだした2001–2004年頃には、その低い電子伝導性から将来性を疑問視する声も一部にはあった. しかし、米国のベンチャー企業から LiFePO_4 を正極に用いたリチウムイオン電池が、電動工具用に月産50万セル規模で実用化されるに到り、新規技術に対する拒絶反応も沈静化しつつある. 3.4 V というやや低めの発生電位が提供する長期安定性や急速充電特性も評価され⁽⁴³⁾、プラグインハイブリッド用途を中心に車両駆動に向けた試験検討も本格化している⁽⁴⁴⁾.

市場投入された26650セルのエネルギー密度110 Wh/kg、220 Wh/lは、未成熟技術ながらリチウムイオン電池商品化当時の値を既に上回っている. また、従来懸念されていた出力特性については3 kW–5 kW/kgと驚異的なスペックを示している. 低コスト・高安全性と優れた電池諸特性を高度に両立可能である LiFePO_4 の対案となりうる代替新規正極材料の提案は、残念ながら今日まで見当たらない.

一方本稿で述べたように、最近の基礎研究からは、特性向上の背後には、電荷拡散距離の短縮、反応比表面積の増大や、電極合剤としての導電性向上のみならず、充放電機構そのものの変化が関わっていることが多角的視点から明らかにされつつある. これについても、当初の単純な分離反応で面白みのないものとする機運は否定され、世界中の多くの著名な研究者達はその反応機構解明に取り組み始めている. その成果は超一流の学術雑誌に多数掲載されており、科学的側面からの重要性の認知度も高まっていることが伺える. その機運を受けて、オリビン型化合物に特化した国際ワークショップなども開催されるようになった.

さらに最近、 γ または β - Li_3PO_4 型構造を有する一般式 Li_2MSiO_4 ($M = \text{遷移金属}$)なる化合物の2電子反応化(容量倍増)

実際の実験に携わった修士課程学生 小泉 洋(現日本特殊
 陶業株式会社), 西村真一, 小林文器, 熱量測定において実
 験と共に有益な御議論をいただいた電力中央研究所の関 志
 朗, 大野泰孝, 宮代一, 相平衡の熱力学に関する御示唆をい
 ただいた東京工業大学の八島正知, エントロピー測定のご同
 研究者であるカリフォルニア工科大学の J. Dodd, R.
 Yazami, B. Fultz, 研究室運営における様々な局面で御協力
 いただいた園山範之(現名古屋工業大学), 菅野了次の各氏に
 感謝する。本研究の一部は, NEDO 産業技術研究助成によ
 り行われた。関係各位に感謝の意を表する。

- (1) A. K. Padhi, K. S. Nanjundswamy and J. B. Goodenough: J. Electrochem. Soc., **144**(1997), 1188.
- (2) A. Yamada, S.-C. Chung and K. Hinokuma: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A224.
- (3) A. Yamada: Electrochemistry, **71**(2003), 717.
- (4) A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama and R. Kanno: Electrochem. Solid State Lett., **8**(2005), A409.
- (5) A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura and Y. Kobayashi, Nature Mater., **5**(2006), 357.
- (6) Z. Lu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn: Electrochem. Solid State Lett., **4**(2001), A191.
- (7) T. Ohzuku and Y. Makimura: Chem. Lett., (2001), 744.
- (8) T. Ohzuku and Y. Makimura: Chem. Lett., (2001), 642.
- (9) 芳尾真幸, 小沢明弥編: リチウムイオン2次電池材料第2版 材料と応用, 日刊工業新聞社, (1996).
- (10) E. J. Wu, P. D. Tepech and G. Ceder: Phil. Magazine, **77**(1998), 1039.
- (11) R. Kanno, T. Shirane, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M. Ohsaki and Y. Yamaguchi: J. Electrochem. Soc., **143**(1996), 2435.
- (12) A. R. Armstrong and P. G. Bruce: Nature, **381**(1996), 499.
- (13) G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng and J. M. Tarascon: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A171.
- (14) A. Yamada, M. Hosoya, S. C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K. Y. Liu and Y. Nishi: J. Power Sources, **119-121**(2003), 232.
- (15) H. Huang, S.-C. Yin and L. F. Nazar: Electrochem. Solid State Lett., **4**(2001), A170.
- (16) Z. Chen and J. R. Dahn: J. Electrochem. Soc., **149**(2002), A1184.
- (17) S. Okada, H. Arai and J. Yamaki: Denki Kagaku (presently Electrochemistry), **65**(1997), 802.
- (18) M. Menetrier, I. Saadoun, S. Levasseur and C. Delmas: J. Mater. Chem., **9**(1999), 1135.
- (19) Y. Shimakawa, T. Numata and J. Tabuchi: J. Solid State Chem., **131**(1996), 138.
- (20) S. Y. Chung, J. T. Bloking and Y. M. Chiang: Nature Mater., **2**(2002), 123.
- (21) F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder and D. Morgan: Solid State Commun., **132**(2004), 181.
- (22) T. Maxisch, F. Zhou and G. Ceder: Phys. Rev. B, **73**(2006), 104301.
- (23) F. Zhou, T. Maxisch and G. Ceder: Phys. Rev. Lett., **97**(2006), 155704.
- (24) B. Ellis, L. K. Perry, D. H. Ryan and L. F. Nazar: J. Am. Chem.

- (25) T. Abe H. Fukuda, Y. Iriyama and Z. Ogumi: J. Electrochem. Soc., **151**(2004), A1120.
- (26) C. A. Marlanetti, G. Kotliar and G. Ceder: Nature Mater., **3**(2004), 627.
- (27) C. Delacourt, P. Poizot, J. M. Tarascon and C. Masquelier: Nature Mater., **4**(2005), 254.
- (28) J. Dodd, R. Yazami and B. Fultz: Electrochem.Solid State Lett., **9**(2006), A151.
- (29) J. Dodd, S. Nishimura, R. Yazami, A. Yamada and B. Fultz: presented at the 210th Electrochem. Soc. Mtg, Abs. #179, Cancun, Mexico (2006).
- (30) A. Yamada, S. Nishimura, H. Koizumi, R. Kanno, S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, J. Dodd, R. Yazami and B. Fultz: MRS Proceedings, **972**(2006), AA13-2.
- (31) T. Miyazaki and T. Koyama: Mater. Sci. Eng., **A136**(1991), 151.
- (32) M. Wagemaker, W. J. H., Borghols and F. M. Mulder: presented at IMLB 13, Abs. #237, Biarritz, France (2006).
- (33) H. G. Schimmel, J. Huot, L. C. Chapon, F. D. Tichelaar and F. M. Mulder: J. Am. Chem. Soc., **127**(2005), 14348.
- (34) A. Yamada and S. C. Chung: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A960.
- (35) A. Yamada, Y. Kudo and K. Y. Liu: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A1153.
- (36) A. Yamada, Y. Kudo and K. Y. Liu: J. Electrochem. Soc., **148**(2001), A747.
- (37) M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama and R. Kanno: J. Electrochem. Soc., **151**(2004), A1352.
- (38) A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, K. Ito, M. Yonemura and T. Kamiyama: Chem. Mater., **18**(2006), 804.
- (39) N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter and Y. M. Chiang: Adv. Func. Mater., **17**(2007), 1115.
- (40) G. Chen, X. Song and T. J. Richardson: Electrochem. Solid State Lett., **9**(2006), A295.
- (41) L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Yue Wu, P. Kooyman, C. Masquelier and J. M. Tarascon: Chem. Mater., **18**(2006), 5520.
- (42) H. Gabrisch, J. Wilcox and M. Doeff: presented at the 210th Electrochem. Soc. Mtg, Abs. #177, Cancun, Mexico (2006).
- (43) A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama and R. Kanno: Electrochem. Solid State Lett., **8**(2005), A55.
- (44) <http://www.A123systems.com/html/home.html>
- (45) A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson and J. O. Thomas: Electrochem. Comm., **7**(2005), 156.
- (46) M. E. Arroyo-de Dompablo, M. Armand, J. M. Tarascon and U. Amador: Electrochem. Comm., **8**(2006), 1292.
- (47) Z. L. Gong, Y. X. Li and Y. Yang: Electrochem. Solid State Lett., **9**(2005), A542.

小林 陽