

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池用シリケート-カーボン複合体正極材料の研究
Title(English)	
著者(和文)	佐々木洋和
Author(English)	Hirokazu Sasaki
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10353号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中島 章,鶴見 敬章,篠崎 和夫,矢野 哲司,宮内 雅浩
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10353号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

リチウムイオン電池用シリケート-カーボン  
複合体正極材料の研究

平成 28 年度 (2016 年度)

佐々木洋和

東京工業大学



# 目次

## 第一章 緒論

1.1. はじめに	1
1.2 リチウムイオン電池の特徴と課題	2
1.2.1. リチウムイオン電池の充放電原理	2
1.2.2. リチウムイオン電池のエネルギー密度	2
1.2.3 各種正極材料の特徴	5
1.3 噴霧熱分解法	8
1.4 本論文の目的	9
1.5 本論文の構成	9
1.6 参考文献	10

## 第2章 噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M=Mn, Fe) の合成

2.1 はじめに	25
2.2 実験方法	26
2.2.1 噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成	26
2.2.2 分析方法	26
2.3 結果と考察	27
2.3.1 硝酸塩を用いた噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の合成	27
2.3.2 低温でシリケート相を得ることができる原料の検討	29
2.4 まとめ	32
2.5 参考文献	32

## 第3章 噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M=Mn, Fe)-C 複合体の合成

3.1 はじめに	49
3.2 実験方法	49
3.2.1 噴霧熱分解法、後熱処理による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成	49
3.2.2 分析方法	50
3.2.3 充放電試験方法	52
3.3 結果と考察	53
3.3.1 酢酸塩を原料に用いた噴霧熱分解法、後熱処理による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成	53
3.3.2 硝酸塩を原料に用いた噴霧熱分解法、後熱処理による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成	54
3.3.3 カーボン源同時添加法による $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -C 複合粒子の作製	57

3.4	まとめ	61
3.5	参考文献	62
<b>第4章 <math>\text{Li}_2\text{MnSiO}_4</math>の劣化メカニズムの解明</b>		
4.1	はじめに	93
4.2	実験方法	93
4.2.1	カーボン源同時添加法による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$ の単相合成	93
4.2.2	分析方法	94
4.2.3	充放電試験方法	94
4.3	結果と考察	95
4.3.1	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の安定性	95
4.4	まとめ	99
4.5	参考文献	100
<b>第5章 組成制御による <math>\text{Li}_2\text{MnSiO}_4</math>の構造崩壊の抑制</b>		
5.1	はじめに	117
5.2	実験方法	117
5.2.1	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の崩壊メカニズムと組成制御方針	117
5.2.2	カーボン源同時添加法による各種組成検討	118
5.3	結果と考察	119
5.3.1	Na イオン、K イオンによる Li サイトの置換	119
5.3.2	Mn イオンの Li サイトへの移動抑制	119
5.3.3	2 価イオンによる Li サイトの置換	120
5.4	まとめ	121
5.5	参考文献	121
<b>第6章 インターカレーション系正極材料の設計指針</b>		
6.1	参考文献	137
<b>第7章 結論</b>		
		139
本論文に関連した発表論文、口頭発表一覧		142
本論文に関連した特許一覧		143
謝辞		145

# 第1章 緒論

## 1.1. はじめに

リチウムイオン二次電池はノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラをはじめ種々の電子・電気機器に搭載され、年間約2兆円規模の市場に成長した。更に、近年はハイブリット車、プラグインハイブリット車、電気自動車などの交通機関の動力源として実用化が進んでおり、電力の平準化やスマートグリッドのための蓄電装置としても精力的な研究がなされている。

各種蓄電デバイスとその応用用途を Fig.1-1 にまとめる。リチウムイオン電池は他蓄電デバイスと比較して高エネルギー密度化、高出力化の双方が可能のため、各種用途に応用されている。

電力平準化用途には、昼夜間の発電使用量の差を埋めるための高容量特性が求められる用途と、太陽電池等の自然エネルギーの出力平準化のための高出力、高サイクル特性が求められる用途がある。ポータブル用途、車載用途ではエネルギー密度が最も重要な特性となり、現在はリチウムイオン電池が独占する領域となっている。一部のハイブリット車に、リチウムイオン電池とキャパシタの間に当たるリチウムイオンキャパシタが搭載されている。

ノートパソコンや携帯電話等のモバイル機器の消費電力の上昇は今後も続くと予想されており、携帯電話の消費電力は2008年から2013年の5年間で約2倍上昇したと言われている。その結果、近年になり携帯電話を1日に2回以上充電する利用者も増加してきており、リチウムイオン電池のエネルギー密度を少なくとも2倍以上にすることが求められている。

また、今後リチウムイオン電池の最大市場として期待されているのは車載用途であるが、航続距離、充電時間に課題を抱えており、普及が期待されていたよりも遅れている。日産リーフの航続距離は約280kmであるが、充電に30分を要するのでこまめな充電が必要になり[1]、米国・中国のような国土が広大な国において主力車種となることは現状の性能のままでは困難な状況である。また、航続距離500kmを特徴の一つとしているテスラモーターズの電気自動車に搭載しているリチウムイオン電池の総重量は1t以上であるため、燃費が悪く、エコカーとしての存在意義が問われている。

これらの課題を解決するためにはリチウムイオン電池のエネルギー密度を少なくとも2倍以上にする必要がある。NEDOのロードマップ(Fig.1-2)では2012年比で2020年までに約2.5倍までエネルギー密度を引き上げることを目標としている[2]。

本研究では、高エネルギー密度の正極材料として期待されているシリケート系材料( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ )の高容量化、高サイクル特性化を目的にしている。

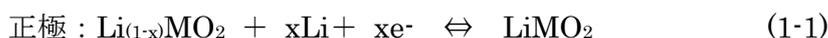
## 1.2 リチウムイオン電池の特徴と課題

### 1.2.1. リチウムイオン電池の充放電原理

Fig.1-3 に一般的なリチウムイオン電池の原理を示す。リチウムイオン電池の主な構成要素は下記の 4 つである。

1. 電極材料(正極、負極の 2 種)：充放電過程においてリチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質
2. 電解質：電子を流さず、リチウムイオンが移動可能な物質
3. セパレータ：電極同士の接触を阻害。リチウムイオンは透過するが、電気的には絶縁物質。
4. 外部回路

代表的な電極材料である層状岩塩型リチウム酸化物、カーボンをそれぞれ正極材料、負極材料に用いた場合の、充放電中の正極、負極における反応はそれぞれ(1-1)式、(1-2)式で与えられる。



M：金属元素（例：Ni、Mn、Co）



系全体としての反応は、(1-3)式で与えられる。



充電時には正極材料は酸化され、正極からリチウムイオン、および電子が放出される。負極ではカーボン層間にリチウムイオンが挿入される。放電時には、カーボン層間からリチウムイオンが放出され、負極から正極に電子が流れる。正極では、正極材料にリチウムイオンが吸蔵される。

### 1.2.2. リチウムイオン電池のエネルギー密度

充放電過程の化学反応で得られる電気エネルギーは、ギブスエネルギー  $\Delta G$  と等価であり、(1-4)式で与えられる。

$$\Delta G = -nFE \quad (1-4)$$

ここで、 $n$  は反応に関与する電子数、 $F$  はファラデー定数、 $E$  は起電力である。他蓄電デバイスと比較した時のリチウムイオン電池の利点は起電力にある。各電極反応の酸化還元電位を Fig.1-4 にまとめる。Ni-Cd 電池は正極：水酸化ニッケル、負極：水酸化カドミウムの組み合わせで 1.3V、Ni-MH 電池は正極：水酸化ニッケル、負極：水素吸蔵合金の組み合わせで 1.3V であるのに対し、リチウムイオン電池は 3.7-3.9V であるので、Ni-Cd 電池や Ni-MH 電池と比較して約 3 倍の電圧を得ることができる。一方で、Fig.1-5 はリチウムイオン電池と他蓄電デバイスのエネルギー密度を比較した図であるが、リチウムイオン電池と Ni-MH 電池とでは電圧差は約 3 倍あるものの、重量エネルギー密度の差は 2 倍程度である[3]。これは、リチウムイオン電池材料における正極材

料の容量密度(mAh/g)が低いためである。

ここで、容量密度に関して説明する。(1-4)式における  $n$  はリチウムイオン電池中の利用可能な正極材料の Li の mol 数と等価である。一般的に、負極材料は正極材料以上の mol 数となるように作製されている。層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$  の理論容量密度(mAh/g)を計算する。 $\text{LiCoO}_2$  1 mol に対して、挿入脱離可能なリチウムイオンのモル数は 1 mol である。 $\text{LiCoO}_2$  の分子量 97.9 g/mol を用いて理論容量密度を計算すると、273.8 mAh/g になる。計算式は(1-5)式で与えられる。

理論容量密度(mAh/g)

$$= 96500 (\text{C/mol}=\text{A/s} \cdot \text{mol}) \div 3600 (\text{s/hr}) \div 97.9 (\text{g/mol}) \times 10^3 = 273.8 \quad (1-5)$$

更に、 $\text{LiCoO}_2$  は層状化合物であるので全ての Li を放出してしまうと構造が崩壊してしまうので、実際に用いることができる Li 量は 5 割程度である。結果として、容量密度は 137 mAh/g 程度あり、これがリチウムイオン電池のエネルギー密度を制限している。

Fig.1-6 に、現在可能性が検討されている正極材料、および負極材料の容量密度、平均電圧をまとめた図を示す。正極材料として既に実用化されている層状酸化物系、スピネル系、リン酸塩系の実容量密度(実際に使用可能な容量から計算)は 150 mAh/g 前後であり、研究段階のフッ化リン酸塩系、ケイ酸塩系などの理論容量密度でも 300 mAh/g 程度である。一方で、負極材料として既に実用化されているカーボン系の材料は実容量密度が 300 mAh/g 程度あり、500 mAh/g 以上の容量を持つ Si 系合金の実用化が間近になってきている。1000 mAh/g 以上の理論容量を有する合金系、硫化物系等の高容量型の新規開発も行われており、正極材料に対して、負極材料には高容量化の可能性が残されている。

ここで、正極材料の容量密度を向上する必要性を考える。例えば、150 mAh/g の正極材料と 300 mAh/g の負極材料で電池を作製した場合を考えると、300 mAh の容量を得るためには、正極材料 2 g、負極材料 1 g が必要となり、トータルでは 3 g の電極材料が必要となるため、電極材料全体の容量密度は 100 mAh/g になる。容量密度が 2 倍の 300 mAh/g の正極材料の開発に成功したとすると、必要正極材料量が 1 g となるため、総電極材料重量は 3 g から 2 g に減らすことができ、電極材料全体の容量密度を 1.5 倍の 150 mAh/g まで向上することができる。一方で、容量密度が 2 倍の 600 mAh/g の負極材料の開発が成功したとしても、負極材料は 0.5 g しか減らすことができないため、電極材料全体の容量密度は 1.2 倍の 120 mAh/g までしか向上することができない。現状、高容量の正極材料が開発されていない状況下では、正極材料の容量密度の向上が電池全体の容量密度に与える影響は大きいため、高容量型の正極材料の開発が強く求められている。

### 1.2.3 各種正極材料の特徴

現在、実用化されている正極材料の諸特性を Table 1-1 に示す。初期のリチウムイオン電池には、層状岩塩型  $\text{LiCoO}_2$ 、スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が用いられてきた。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$  中に含まれる Co はレアメタルのため供給面に不安があり、実際にリチウムイオン電池が普及していくにつれ Co の価格は高騰した。また、スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は理論容量が低い、高温において性能が劣化するなどの課題を抱えていた。これらの課題を解決するために層状岩塩型、スピネル型正極材料の組成検討が進められ、更にオリビン型等の新規の正極材料の開発が進められてきた。現在では種々の正極材料が実用化されている。ここで、各種正極材料の特徴を以下にまとめる。

#### 1.2.3.1 層状岩塩型化合物

$\text{LiCoO}_2$  に代表される層状岩塩型化合物は、リチウムイオン電池が商品化された最初の正極材料であるため、古くから研究開発が進められている。層状岩塩型化合物の正極材料への応用は 1980 年に水島らが 1 M  $\text{LiBF}_4/\text{PC}$  中で  $\text{LiCoO}_2$  がリチウム金属に対して 4V の電位を示し、さらにリチウムイオンの可逆な脱離挿入が可能であることを見出したことから始まる [4]。 $\text{LiCoO}_2$  は  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型と呼ばれる層状岩塩型構造であり、 $\text{CoO}_6$  八面体からなる層間にリチウムイオンが存在する。リチウムイオンは層間の二次元平面内を移動するので、酸化物とコバルトで構成される層は結晶構造が維持されたままリチウムイオンの挿入脱離が起こる。そのため、充放電反応に伴うホスト材料の劣化が起こりにくいため、良好なサイクル特性を示す。しかしながら、リチウムイオンの脱離量が 0.5 を超えると hexagonal から monoclinic への相変化が起こるという問題があるため、良好なサイクル特性で利用可能なリチウム量は 0~0.5 の間に制限される。結果として実充放電容量は 130 mAh/g 程度であるため、リチウムイオン電池全体のエネルギー密度の制限になってしまっていた。

$\text{LiCoO}_2$  に替わる材料として  $\text{LiNiO}_2$  が古くから研究されてきた。 $\text{LiNiO}_2$  は  $\text{LiCoO}_2$  と同様の結晶構造であるため、 $\text{LiCoO}_2$  と同等の特性が期待でき、更に Li を 0.7 程度まで脱離してもサイクル特性を保つことができることが分かっている。しかしながら、Ni は Co と比較して還元されやすく、合成時に  $\text{Ni}^{2+}$  に還元されてしまう。還元された  $\text{Ni}^{2+}$  は本来リチウムイオンが入るべきサイトに入り、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  を生成してしまう。この非化学量論組成では、リチウムの拡散速度が低下する、サイクル特性が悪化するなどの問題点が指摘されている。十分な酸素雰囲気下で化学量論組成を得る合成方法が必要であり、 $\text{LiCoO}_2$  のように簡便な方法で作製する手法が確立されていない。更に、充電中に Li が脱離する際に、Ni イオンが Li サイトに移動するカチオンミキシングが起こり、充放電に悪影響を与えることが報告されている。Ni 単独の組成では上記の問題を解決することが困難であるため、近年は  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [5]、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  [6]、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  [7] などの固溶体化合物が精力的に研究されている。

特に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  は高容量と高サイクル特性を同時に達成することができたため、実用化に成功している。Co 使用量を 1/3 に低減でき、充電電圧を 4.6 V まで上げれば 200 mAh/g という高容量が達成でき、更にサイクル特性が良いことが報告されている[8]。  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  中の Ni, Co, Mn の価数は、それぞれ+2, +3, +4 価であり、 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 、 $\text{Co}^{3+/4+}$ の酸化還元反応によって充放電反応が行われる。合成時の Ni の価数は 2 価で良いため合成が容易である。更に、Mn の価数が 4 価から変化しないため、後述する  $\text{Mn}^{3+}$ のヤーンテラー効果による不安定化も防ぐことができる。現在では、 $\text{LiCoO}_2$  に替わり、 $\text{NCM}(\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2)$ 、 $\text{NCA}(\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2)$ などの 3 原系材料が実用化され始めている。

### 1.2.3.2 スピネル型化合物

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に代表されるスピネル型化合物は、立方晶系に属し空間群  $Fd\bar{3}m$  の対称性を有する。Mn は  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が 1:1 で存在し、Li が全て放出される過程で全ての  $\text{Mn}^{3+}$  が  $\text{Mn}^{4+}$  になる。Fig.1-7 に各種正極材料の構造を示す[9]。層状岩塩型化合物では  $\text{MO}_6$  層間を Li イオンが 2 次元に進むが、Li が一定量以上抜けると層構造が崩れてしまうため理論容量よりも実用量が小さくなる。一方で、スピネル型では 3 次元構造であるため、ほぼ全ての Li イオンの出し入れが可能のため理論容量に近い実用量を得ることができる。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  放電曲線は Fig.1-8 に示すように、4.10 V, 3.86 V, 2.95 V 領域に 3 段階のプラトーを有する[10]。4.10-3.86 V までは結晶構造には変化はなく、格子定数のみが増加する。放電終点である 3.8 V 付近から急激な電圧低下が起こり、理論容量以上の放電容量を示す、第 3 段階目のプラトーが観察される。これは、立方晶  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が過充電されることにより、正方晶  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  が生成するためであると考えられている[9-10]。 $\text{Mn}^{3+}$  は  $d^4$  イオンであり、 $d^4$  イオンは正八面体配置において、強いヤーンテラー効果により正方晶歪を起こすことが広く知られている[11]。放電終点に近づくと  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの割合が増加していき、ヤーンテラー効果が大きくなるため、正方晶構造への不可逆な反応が起こり、放電容量の低下が起こると考えられている。また、次式(1-6)で示される反応により、放電終点で生成する粒子表面の  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  が分解し、 $\text{MnO}$  が溶出するため容量が低下するというメカニズムも提案されている[12]。



サイクル特性向上のために種々の検討がなされており、ヤーンテラー歪を低減するために非ヤーンテラーイオンである Al をドーピングする[13]、Mn の溶出を防ぐために  $\text{SiO}_2$ [14]や  $\text{Co}_3\text{O}_4$ [15]等の酸化物コーティングを行う等の検討がなされている。

### 1.2.3.3 ポリアニオン化合物

層状型、スピネル型の材料は過充電した際に強力な酸化剤となり、有機溶剤を燃焼、爆発させる危険性がある。これは過充電した際に正極材料中から酸素が放出されるために起こる。一方で、ポリアニオン型の  $\text{LiMPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  は、P-O, Si-O 共有結合を有するため酸素を放出しない。ポリアニオン型正極材料は、安全かつ高実容量を有する材料として注目を集めている。近年になり、 $\text{LiFePO}_4$  は、最も安全な材料として実用化され始めている。 $\text{LiFePO}_4$  はほぼ全ての Li を充放電可能であるが、理論容量が 169 mAh/g 程度のため、これ以上の容量の向上は見込めない。近年になり  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  は、 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$  の 2 価の反応を有するため、理論容量は 330 mAh/g と他の正極材料と比較して高く注目を集めている。下記に、リチウムイオン電池用正極材料として検討されている代表的なポリアニオン化合物である、オリビン型  $\text{LiMPO}_4$ 、およびシリケート系  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  の特徴をまとめる。

#### 1.2.3.3.1 オリビン型 $\text{LiFePO}_4$

オリビン型正極材料は組成式で  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) と表される。1997 年に Padhi らにより報告された例が最初であり、 $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$  が電気化学的なりチウムの脱離・挿入反応が可能であることが示された[16]。 $\text{LiFePO}_4$  はほぼ全ての Li を充放電可能なため、理論容量は 169 mAh/g であるが、実用量は層状型の  $\text{LiCoO}_2$  等に匹敵する。しかしながら、電気伝導性が著しく低いというオリビン型リン酸塩全般にわたる課題が、実用化の妨げになってきた。電気伝導度の値は、 $\text{LiCoO}_2$  が  $\sim 10^{-3}$  S/cm[17]、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$  S/cm[18] であるのに対し、 $\text{LiFePO}_4$  は  $\sim 10^{-8}$  S/cm[19] と著しく低い。電子伝導性の低さは、共有結合性のリン酸骨格が Fe 原子間の電子移動を妨げているためである。オリビン型構造では M-O-P という結合が必ず存在するが、P-O 間の強い共有結合性から M-O 結合は強いイオン性結合となる。結果として、遷移金属の価電子は孤立し、電子伝導性が低くなると考えられる。この対策として、 $\text{LiFePO}_4$  粒子をカーボンで被覆する、異種金属のドーピングによる  $\text{LiFePO}_4$  自身の導電性を改良するなどの処理が施されている。カーボンの被覆手法は、検討当初はカーボンブラック等をボールミルなどにより機械的に被覆する方法が取られていたが[20]、近年は糖類や水溶性ポリマーをカーボン源として用い、 $\text{LiFePO}_4$  前駆体と複合化させて、還元、もしくは不活性雰囲気下で焼成することにより粒子表面にカーボンを析出させる方法が一般的になっている[21-23]。異種金属のドーピングに関しては様々な提案がされており、Mg[24], Zn[25], Co 等遷移金属類[26-27]のドーピング例が報告されている。

また、Fig.1-7 に示すようにオリビン型のリチウムイオンの拡散経路は 1 次元方向のみであるので[9]、2 次元の層状型、3 次元のスピネル型と比較して、イオン拡散係数も低い。この課題に対しては、拡散経路を短縮するために小粒子化が検討されてきた。ボールミルによる粉碎[28]、水熱法による合成[29]、噴霧熱分解法による合成[30]等が試

みられてきた。

更に、高エネルギー密度化に向けて高電位材料の検討も行われている。Li 金属を負極とした時の作動電位は、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が約 3.5 V であるのに対し、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ は約 4.1 V、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ は約 4.8 V である。LiCoPO<sub>4</sub>の電子伝導性はLiFePO<sub>4</sub>よりも更に一桁低い $\sim 10^{-9}$  S/cm であるため、高い放電容量を得ることができなかったが、近年になり Ornek らにより 5~7 nm の厚いカーボンコートを実施することにより実用化レベルの 155.2 mAh/g の放電容量を得ることに成功している[31]。Mn 系はほぼ理論容量に近い放電容量が既に得られている。Fan らは、168 mAh/g (理論容量 171 mAh/g)の放電容量を有する LiMnPO<sub>4</sub>を報告している[32]。しかしながら、LiMnPO<sub>4</sub>はサイクル特性が悪く実用化には至っていない。Yamada らは、LiMnPO<sub>4</sub>の劣化メカニズムは Mn<sup>3+</sup>イオンのヤーンテラー歪の影響であると説明している[33]。スピネル型では Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>の酸化還元であるため放電時に Mn<sup>3+</sup>が増加するが、オリビン型では Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>の酸化還元であるため充電時に Mn<sup>3+</sup>が増加する。

#### 1.2.3.3.2 シリケート系 Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>

2004 年に Nyten らによって、新規の正極材料としてシリケート系 Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>が報告された[34]。シリケート系材料の最大の利点は 1 ユニット中に 2Li を有することであり、M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>の酸化還元による Li 脱離の理論容量は約 165 mAh/g、M<sup>3+</sup>/M<sup>4+</sup>の酸化還元による Li 脱離も加えた理論容量は約 330 mAh/g となる。更にオリビン型と同様のポリアニオン化合物であり、Si-O 共有結合を有するため酸素を放出せず、安全性の高い材料とされている。Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>は高容量かつ安全性の高い材料として注目を集めている。Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>は合成条件により様々な結晶構造を取ることが明らかになってきている。Fig.1-9 に Nyten らが報告したβ-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>型(Pmn2<sub>1</sub>)の Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>構造を示す[33-35]。オリビン型は酸化還元を起こす遷移金属は八面体配位を形成しているが、シリケート系では遷移金属は四面体配位を形成している。β-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>型では MO<sub>4</sub>四面体と SiO<sub>4</sub>四面体は頂点共有しており、交互に並んだジグザグの層を形成している。ここで、Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>の電子伝導性を考える。Fig.1-10 に Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>と LiMPO<sub>4</sub>の電子伝導のイメージ図を示す。オリビン型の MO<sub>6</sub>八面体は稜共有であり、遷移金属イオンは隣り合っている。一方で、シリケート系では MO<sub>4</sub>四面体は隣の SiO<sub>4</sub>と頂点共有している。結果として、伝導体バンドを作る 3d 電子軌道が局在してしまうため、電子はホッピング伝導する必要がある。そのため、シリケート系の電子伝導度は 10<sup>-12</sup>~10<sup>-16</sup> S/cm オーダーであり、電子伝導性が低いとされている LiMPO<sub>4</sub>の 10<sup>-8</sup> S/cm と比較しても著しく低い[37-39]。その結果オリビン系以上の小粒子化、高伝導処理化が必要となり、高い理論容量を有しているにも関わらず、1 ユニット当たり 1 Li 以上の充放電が確認されてこなかった。実用化レベルのオリビン型の粒子は 100 nm 程度であるので、シリケート系の材料は 10 nm レベルまで微粒子化する必要がある可能性が高い。近年になり、小粒子化、表面カーボンコ

ートの最適化により 1 Li 以上の充放電の報告がなされるようになってきた [36, 39-45]。

これまで、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の研究が盛んになされてきた。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  は  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較して高い充放電電位を有するため、高エネルギー密度材料として期待されているが、サイクル特性が  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較して悪いことが報告されている [45-47]。Fig.1-11 に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のユニット中約 1 Li の充放電をした時のサイクル特性を評価した結果を示す [46]。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  は 50 サイクルまで良好なサイクル特性を示しているのに対し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  は 2 サイクル目から劣化が始まり、20 サイクル目までには容量が半分程度になってしまっていることが分かる。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性が悪化する原因として、1 Li 充電時の Mn がヤーンテラーイオンである  $\text{Mn}^{3+}$  となるため、上述のスピネルタイプと同様にヤーンテラー効果であると記述している例が多いが、根拠を示した論文はない [44-45]。

著しく低い電子伝導性のため、理論容量を十分に引き出すことができた例は少なく、更に高容量充放電条件下におけるサイクル特性を議論できている例はない。より精細な粒径制御、および組成制御が求められている。

### 1.3 噴霧熱分解法

本研究では、セラミックス、金属材料を数秒で合成する手法として既に確立されている噴霧熱分解法に着目した。噴霧熱分解法は短時間で球状、均一組成の粉末を製造する手法として広く知られている。噴霧熱分解法では、目的生成物の構成金属を硝酸、硫酸等に溶解した原料溶液を噴霧液滴化させて、 $\text{N}_2$  等のキャリアガスにより噴霧液滴を加熱炉へ供給する。加熱炉に液滴が導入されると、溶媒が蒸発し、固相の化学反応により目的生成物が生成される。蒸発から反応までの一連の反応は数秒以内に完了する。噴霧液を化学量論比に調整できるため、均一組成を得ることができ、また微量添加も可能となる。プロセスがワンステップかつ連続プロセスであるため、各種の金属、酸化物、複合酸化物微粒子の製造に用いられている。噴霧熱分解法は瞬間反応であり、得られた試料の一次粒子は小さく保たれていることが期待できるため、後に解砕することにより微細粒子を得られることが見込まれる。

#### 1.4 本論文の目的

これまで述べた背景や既往の研究を踏まえ、本論文では以下の4点を主な研究目的とした。

1. 1 Li以上の充放電が可能な  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  材料を、噴霧熱分解法を用いて合成
2. 高容量の充放電条件下での、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、および  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性の調査
3.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムの解明
4. 3.で得られた劣化メカニズムを踏まえたサイクル特性向上に向けた組成制御

#### 1.5 本論文の構成

本論文では、実用化を見据えた、高容量かつ高サイクル特性の  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  の開発を目的としている。噴霧熱分解法による  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  材料の合成プロセスを確立し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムを解析することにより、更なる材料開発の指針を得た上で、組成制御を行った。本論文の構成を以下に述べる。

第1章では、リチウムイオン電池の概要、および各種正極材料の特徴と課題をまとめた。

第2章では、噴霧熱分解法単一プロセスによる  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  単相の合成を試みた。原料、噴霧熱分解溶液の調整条件、反応温度等の影響を詳細に調査・検討し、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  相の合成に必要な因子の考察をした。

第3章では、第2章で得られた知見をもとに、噴霧熱分解法により得られた  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  前駆体のアニール処理検討、および噴霧熱分解溶液にカーボン源であるグルコースを添加することを試みた。カーボン量、熱処理時間、雰囲気等の影響を詳細に調査・検討し、充放電特性に与える影響を調査した。更に、得られた  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4\text{-C}$  複合体のサイクル特性を評価した。

第4章では、XANES等を用いて局所構造を評価することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化原因の解明を試みた。

第5章では、第4章で得られた劣化メカニズムをもとに、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の組成制御を行った。

第6章では、本論文で得られた知見を基に、インターカレーション系正極材料開発の着眼点を整理し、今後の開発の方向性について考察を行った。

第7章では、本研究の総括をした。

## 1.6 参考文献

- [1] 日産自動車 HP : <http://ev.nissan.co.jp/LEAF/CHARGE/>
- [2] NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013:  
<http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>
- [3] オートモーティブエナジーサプライ株式会社 HP:  
[http://www.eco-aesc-lb.com/about\\_liion/](http://www.eco-aesc-lb.com/about_liion/)
- [4] K.Mizushima, P.C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980)
- [5] I. Saadoune, and C. elmas, *J. Solid State Chem.*, **136**, 8 (1998)
- [6] T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 744 (2001)
- [7] T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642 (2001)
- [8] N. Yabuuchi, and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 171 (2003)
- [9] K. C. Kam, M. M. Doeff, *Material Matters*, **7**[4], 4 (2012)
- [10] T. Ohzuku, M.Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)
- [11] 中平光興、結晶化学、講談社 (1982) pp.118
- [12] J. Cho, M. M. Thackeray, *J. Electrochem, Soc.*, **146**, 3577 (1999)
- [13] M. A. Kebede, M. J. Phasha, N. Kunjuzwa, L. J. le Roux, D. Mkhonto, K. I. Ozoemena, M. K. Mathe, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **5**,44 (2014)
- [14] D. Arumugam, G. P. Kalaignan, *J. Electroanal.Chem.*, **624**, 197 (2008)
- [15] J. Cho, T. J. Kim, Y. J. Kim, B. Park, *Chem. Commun.*, **12**, 1074 (2001)
- [16] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997)
- [17] J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak, *Solid State Ionics*, **36**, 53 (1989)
- [18] Y. Shimakawa, T. Numata, J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.*, **131**, 138 (1997)
- [19] S. Y. Chung, J. T. Blocking, Y. M. Chiang, *Nature Mater.*, **2**, 123 (2002)
- [20] P. P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrohem, Acta.*, **46**, 3517 (2001)
- [21] J. Ying, M. Lei, C. Jiang, C. Wan, X. He, J. Li, L. Wang, J. Ren, *J. Power Sources*, **158**, 543 (2006)
- [22] N. J. Yun, H. W. Ha, K. H. Jeong, H. Y. Park, K. Kim, *J. Power Sources*, **160**, 1361 (2006)
- [23] Z. Xu, L. Xu, Q. Lai, X. Ju, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 883 (2007)
- [24] M. R. Roberts, H. Vitins, J. R. Owen, *J. Power Sources*, **179**, 754 (2008)
- [25] H. Liu, Q. Cao, L. J. Fu, C. Li, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1553 (2006)
- [26] D. Shanmukaraj, G. X. Wang, R. Murugan, H. K. Liu, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*,

149, 93 (2008)

[27] S. Shi, L. Liu, C. Ouyang, D. S. Wang, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, *Phys. Rev. B*, **68**, 195108 (2003)

[28] H. C. Kang, D. K. Jun, B. Jin, E. M. jin, K. H. park, H. B. Gu, K. W. Kim, *J. Power Sources*, **179**, 340 (2008)

[29] K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano, K. Kanamura, *J. Mater. Chem.*, **45**, 4803 (2007)

[30] M. Konarova, I. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 3305 (2008)

[31] Z. Xu, L. Xu, Q. Lai, X. Ju, *Mater. Res. Bull.*, (2016) in press

[32] J. Fan, Y. Yu, Y. Wang, Q. H. Wu, M. Zheng, Q. Dong, *Electrochem. Acta.*, **194**, 52 (2016)

[33] A. Yamada, Y. Kudo, K. Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A1153 (2001)

[34] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thimas, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2266 (2006)

[35] C. Eames, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, M. Islam, *Chem. Mater.* **24** 2155 (2012)

[36] M. Moriya, M. Miyahara, M. Hokazono, H. Sasaki, A. Nemoto, S. Katayama, Y. Akimoto, S. Hirano, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, 97 (2014)

[37] R. Dominko, *J. Power Sources*, **184**, 462 (2008)

[38] A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek, J. Jamnik, *Chem. Mater.*, **19**, 3633 (2007)

[39] S. Liu, J. Xu, D. Li, Y. Hu, X. Liu, K. Xie, *J. Power Sources*, **232**, 258 (2013)

[40] B. Shao, I. Taniguchi, *Electrochim. Acta*, **128**, 156 (2014)

[41] L. Qu, S. Fang, L. Yang, S. Hirano, *J. Power Sources*, **252**, 169 (2014)

[42] F. Wang, Y. Wang, D. Sun, L. Wang, J. Yang, H. Jia, *Electrochim. Acta*, **119**, 131 (2014)

[43] R. Fu, Y. Li, H. Yang, Y. Zhang, X. Chenga, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, 3048 (2013)

[44] Y.X. Li, Z.L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources*, **174**, 528 (2007)

[45] A. Manthiram, T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, *Chem. Mater.*, **22**, 5754 (2010)

[46] C. Deng, S. Zhang, B.L. Fu, S.Y. Yang, L. Ma, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 14 (2010)

[47] C. Deng, S. Zhang, S.Y. Yang, *J. Alloys Compd.*, **487**, 18 (2009)



Fig.1-1 各蓄電デバイスの応用用途

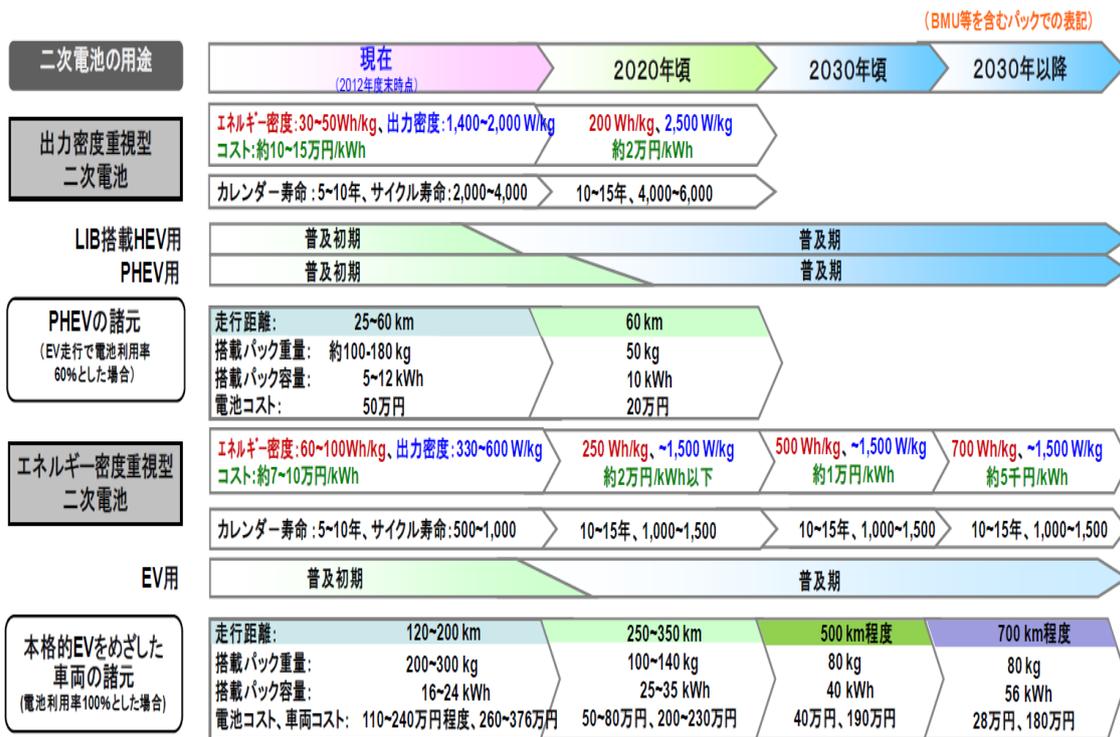


Fig.1-2 NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 [2]

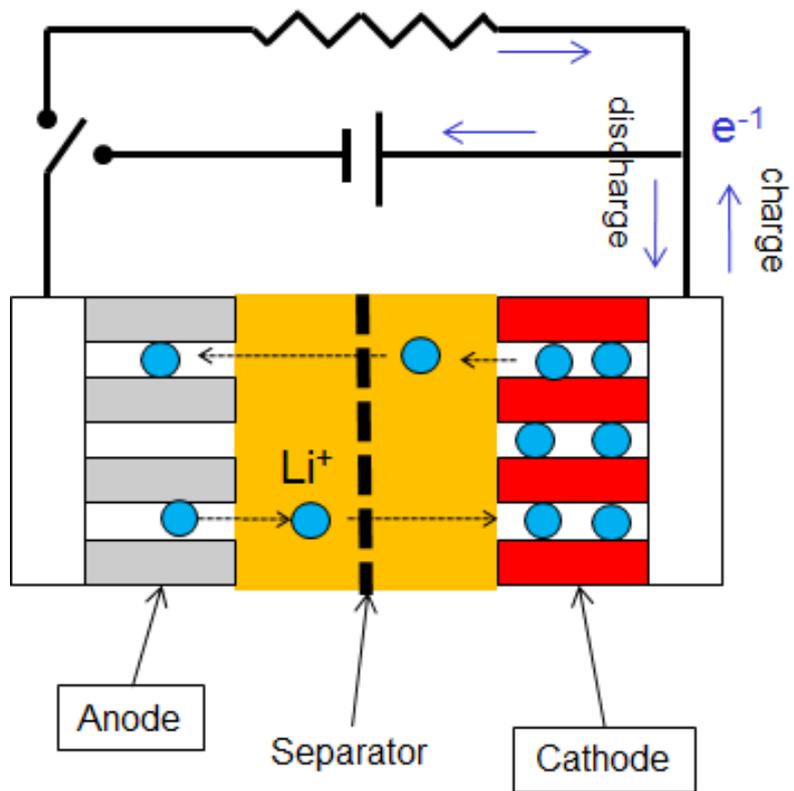


Fig.1-3 リチウム電池の原理

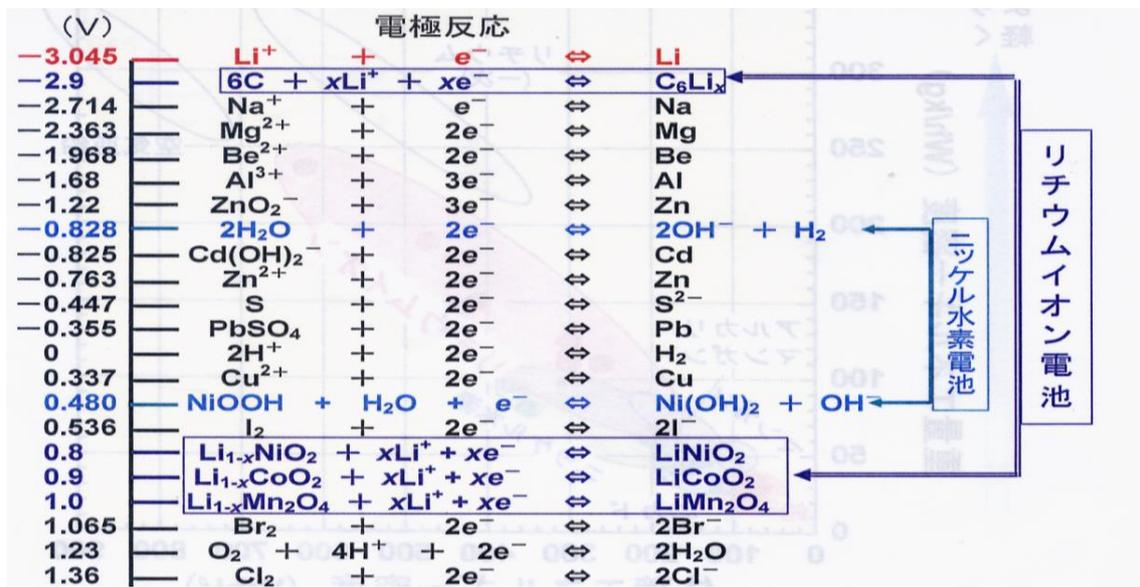


Fig.1-4 電極反応の酸化還元電位

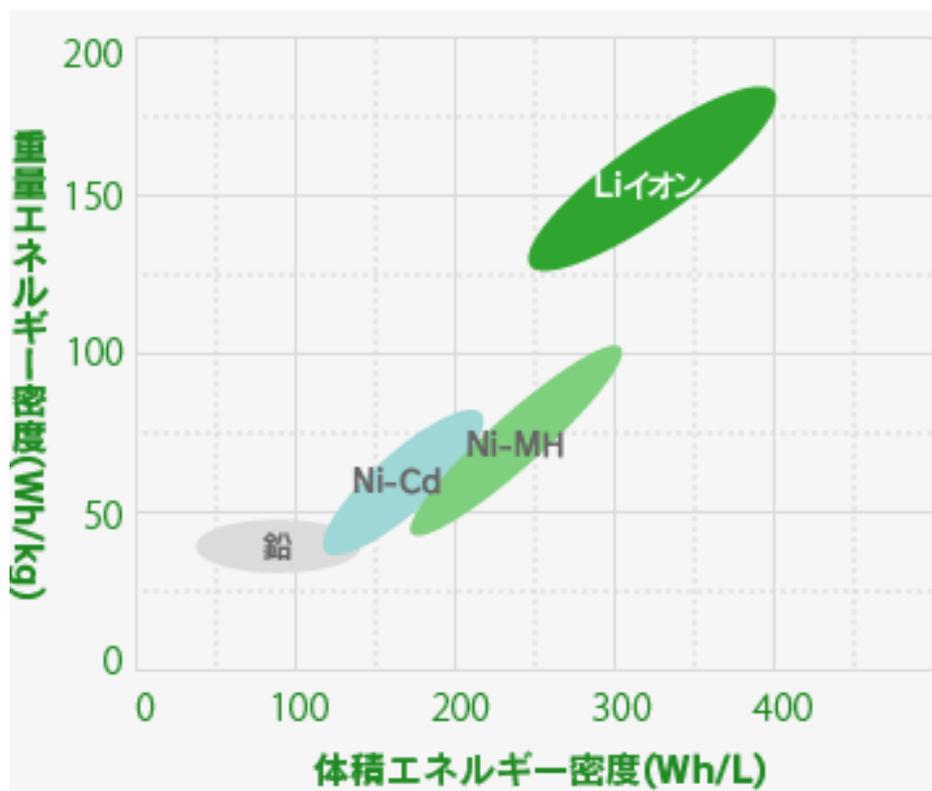


Fig.1-5 各蓄電デバイスのエネルギー密度 [3]

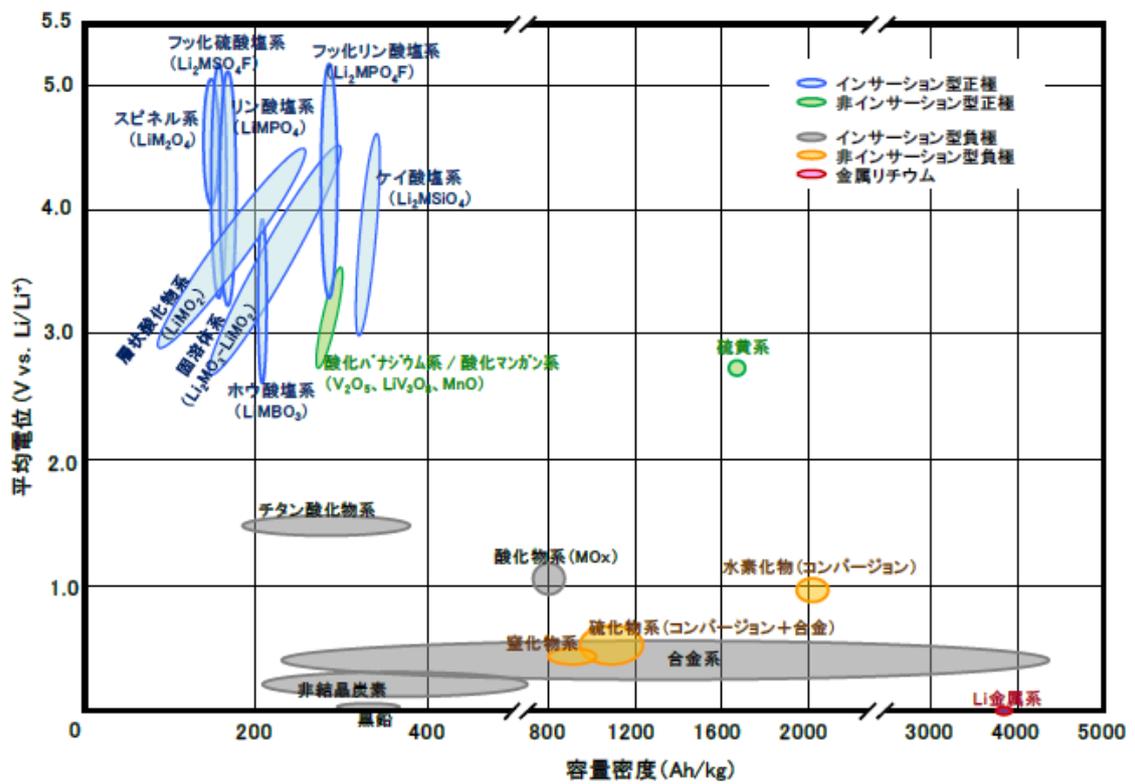


Fig.1-6 正極材料、および負極材料の容量密度と平均電圧 [2]

Table 1-1 各種正極材料の諸特性

	既存材料			次世代		次々世代	
	酸化物系			オリビン系		シリケート系	
	LiCoO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiFePO <sub>4</sub>	LiMnPO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>
平均電圧(V)	3.7	3.6	3.9	3.4	4.1	4.8	4.5
理論容量(mAh/g)	274	274	148	169	171	330	330
実容量(mAh/g)	160	170	140	155	160	160	160
実エネルギー密度 (Wh/kg)	518	612	410	527	656	768	720
理論エネルギー密度 (Wh/kg)	1014	986	577	575	701	1584	1485
導電率(S/cm)	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup>	<10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-14</sup> ?
熱的安定性 (耐酸素脱離)	×	×	×	○	○	○	○

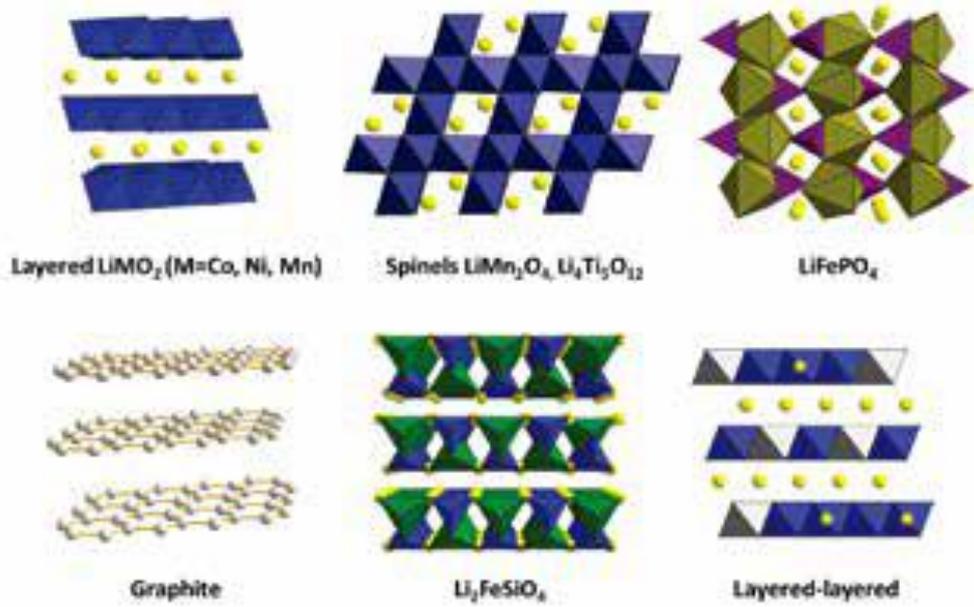


Fig.1-7 各種正極材料の構造 [9]

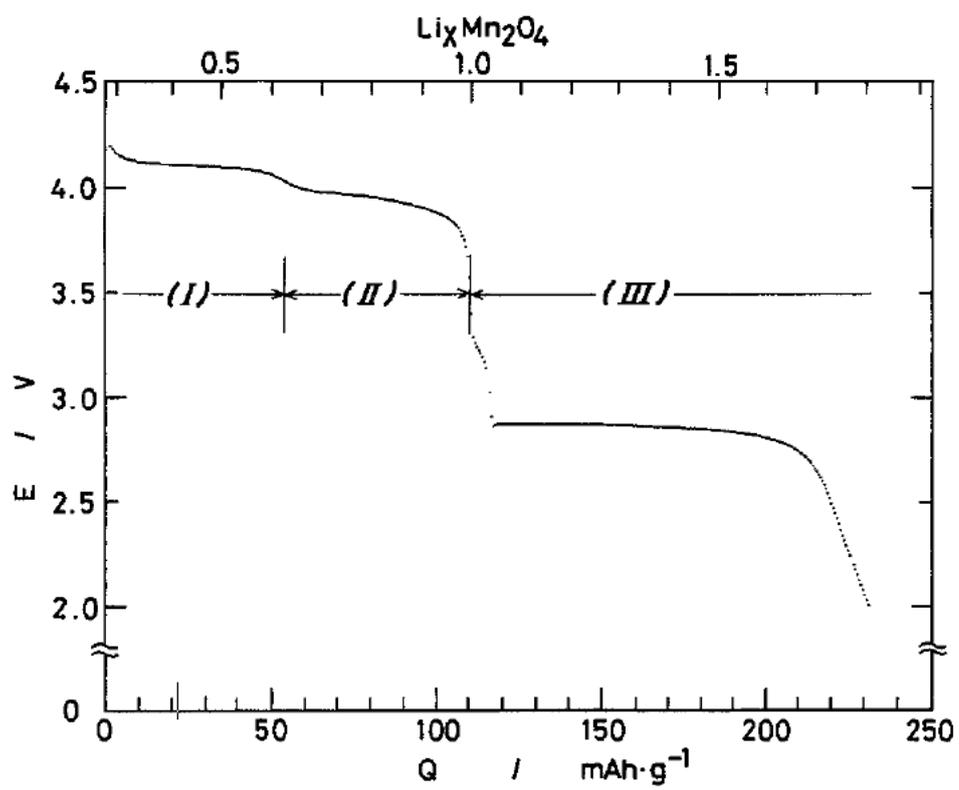


Fig.1-8  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の放電曲線 [10]

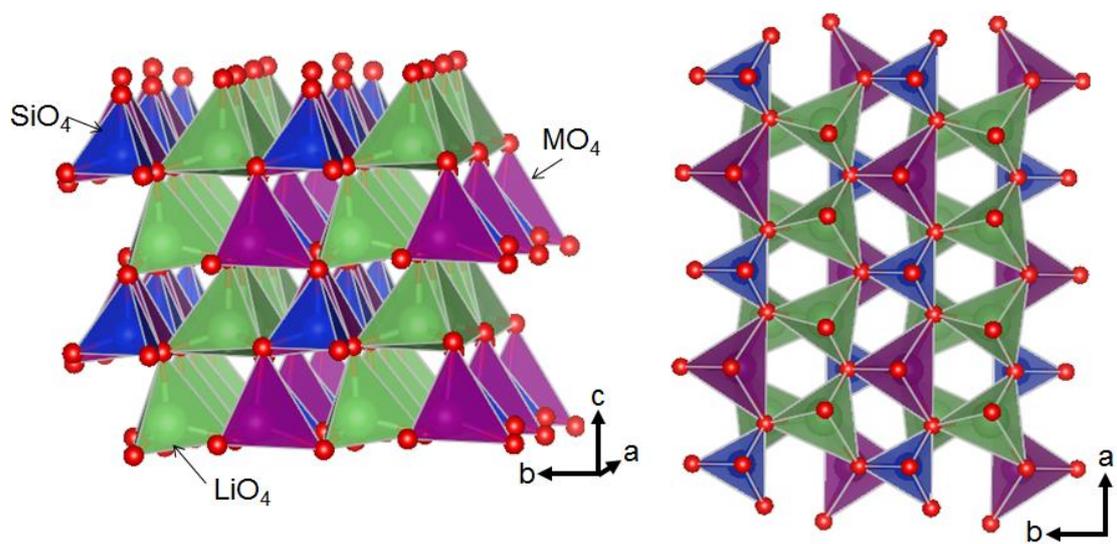


Fig.1-9  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  型の  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  の構造 [36]

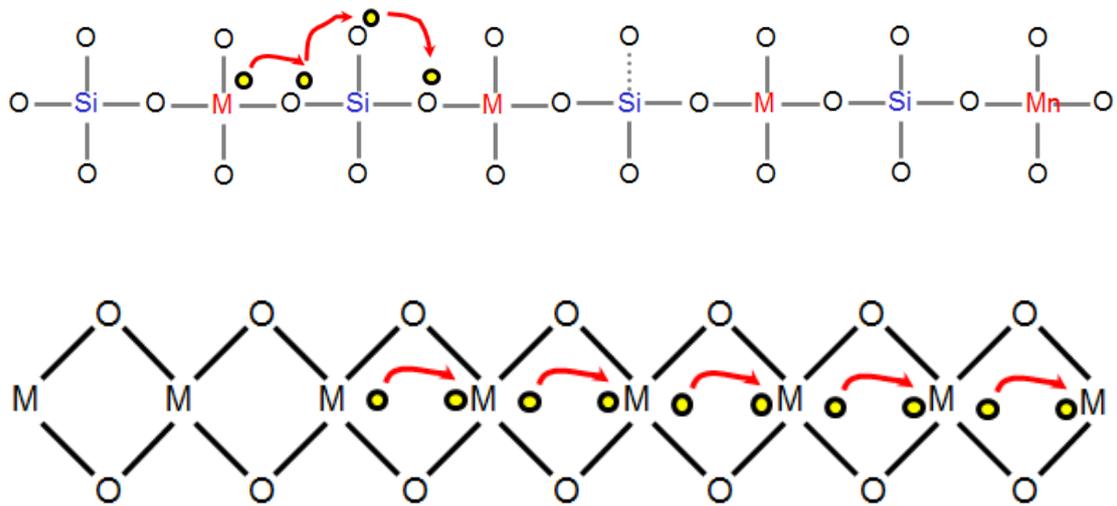


Fig.1-10  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (上図)、 $\text{LiMPO}_4$ (下図)系の電子伝導イメージ図

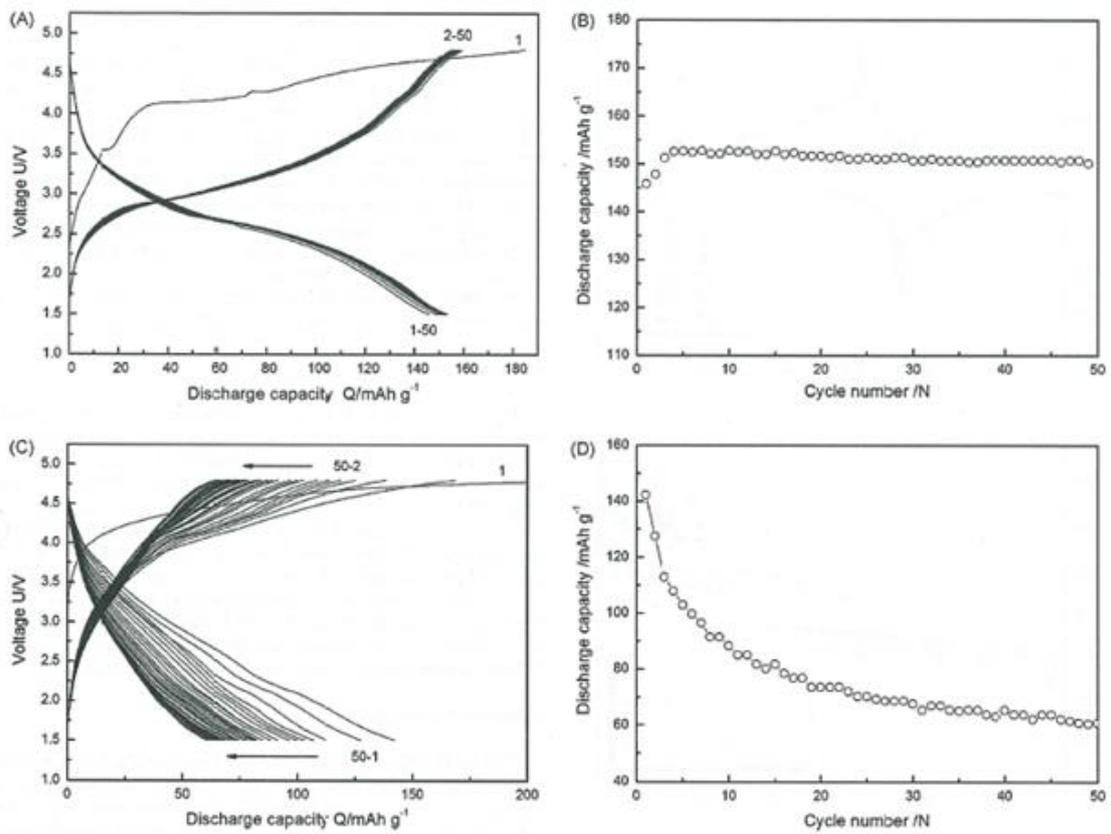


Fig.1-11 Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>(上図)、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>(下図)のサイクル特性[46]



## 第2章 噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M=Mn, Fe) の合成

### 2.1 はじめに

第1章で述べたように、シリケート系材料は低電子伝導性材料であるため、1ユニット中に2つのLiを有しているにも関わらず、1Li以上の放電容量を示す報告例はほとんどなかった。近年になり、粒子サイズの低減、導電性カーボンの被覆を目的とした数多くの研究がなされてきており、1Liを超える放電容量を示す例が出てきた[1-7]。検討の中心はボールミル粉砕、水熱合成などによる微細化であるが、50-100 nm 程度が微細化の限界であった。Zhangらは高压化で  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を合成することにより、10-15 nm までの微細化に成功しているが、高压化という特殊な条件下での合成であり、簡易的な手法での20 nm以下の微細な  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の合成手法が求められている[7]。

本研究では、セラミックス、金属材料を数秒で合成する手法として既に確立されている噴霧熱分解法に着目した。噴霧熱分解法による  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の作製検討例は谷口らの例がある。谷口らの  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -C 合成プロセスを Fig.2-1 に示す[2]。噴霧熱分解法により  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  前駆体を作製し、その後アニール、ボールミル工程を経て100 nm以下の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を作製し、得られた  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  ナノ粒子をスクロース溶液と混合し、再度アニール処理することにより  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -C 複合粒子を作製している。粒子径100 nm以下の粒子が得ることができており、初期放電容量184 mAh/g(1.14Li)を達成しているが、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のポテンシャルを活かしきれていないとは言えず、また20サイクルで40%以上放電容量が低下しており、サイクル特性も優れているとは言えないものであった。

本章では、プロセス工程の低減、低エネルギー化によるコスト低減を目的に、噴霧熱分解法単一プロセスによるシリケート系材料の合成を試みた。目標とする粒径は20 nm以下とした。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成

#### 2.2.1.1 噴霧熱分解用原料の選定

噴霧熱分解法では、液滴の蒸発から目的生成物が生成するまでの一連の反応が数秒以内に完了する。そのため、原料の分解温度の差が不均一な反応の原因となる場合がある。原料選定、および噴霧熱分解用原料溶液の調整方法を検討し、各原料の分解温度を揃える検討を行った。本研究で用いた原料を以下にまとめる。

Li 源 :  $\text{LiNO}_3$  (関東化学)、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬)、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (高純度化学)

Mn 源 :  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬)

Si 源 : コロイダルシリカ (日産化学)、TEOS(信越化学)、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (高純度化学)

原材料濃度 : シリケート換算 50 g/L

#### 2.2.1.2 噴霧熱分解条件

噴霧熱分解の条件を以下に示す。噴霧熱分解用原料溶液を超音波噴霧器により液滴化した。キャリアガスを用いて電気炉で一定温度にコントロールされた炉心管中に噴霧した。炉心管には 60 mmφ、850 mmL のアルミナ管を用いた。得られた粉末をサイクロンにより捕集した。

キャリアガス	: $\text{N}_2$ 、5 L/min
ブローア流量	: 1 m <sup>3</sup> /min
捕集サイクロン	: 50A
噴霧熱分解温度	: 900-1200°C

### 2.2.2 分析方法

各試料中の構成結晶相は XRD で同定した。微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)、および透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。原料溶液の分解挙動は TG-DTA を用いて測定した。試料中に含まれる C 量は炭素・硫黄分析装置を用いて C 分析を行った。各分析について、主な条件を以下に示す。

#### XRD

装置	:	RINT Ultima II (リガク)
検出器	:	D/teX Ultra
X 線源	:	$\text{CuK}\alpha$
ステップ幅	:	0.02 °
スキャンスピード	:	0.1 ° /sec
測定範囲	:	$2\theta = 15-75^\circ$

## FE-SEM

装置	:	JSM-7000F (日本電子)
印加電圧	:	10 kV

## TEM

装置	:	H-9500 (日立ハイテクノロジーズ)
印加電圧	:	300 kV

## TG-DTA

装置	:	TG-DTA 2000S (ブルカー)
昇温速度	:	10 °C/min
キャリアガス	:	N <sub>2</sub>
測定範囲	:	室温-1000°C

## CS 分析

装置	:	EMIA-320V (堀場製作所)
方式	:	酸素気流中燃焼 (高周波加熱炉方式) -赤外線吸収法
サンプル量	:	0.5 g
キャリアガス	:	O <sub>2</sub>

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 硝酸塩を用いた噴霧熱分解法による Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> の合成

噴霧熱分解法に一般的に用いられる硝酸塩を用いて、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> の合成を行った。Li 源として LiNO<sub>3</sub>、Mn 源として Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Si 源としてコロイダルシリカ(10 ~20 nm)を用い、化学量論比で混合した。Fig.2-2 に示す実験条件で Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> の試作を行った。得られたサンプル、および比較として固相法で作製したサンプルの XRD パターンを Fig.2-3 に示す。固相法で作製した Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> は空間群 Pmn2<sub>1</sub>(β) に帰属された[8]。噴霧温度が 900°C、1000°C ではシリケート相は生成されず、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> と Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の混合物であった。噴霧温度を 1200°C 以上にするとシリケート相が得られたが、未知の不純物との混合物であった。噴霧温度を 1400°C まで上げるとシリケート相のピークはほぼ消失し、不純物相のピークも小さくなった。

得られたサンプルの SEM 像を Fig.2-4 に示す。1000°C で噴霧したサンプルの SEM 像から、粒子表面に数 10 nm の粒子の形態が残っていることが分かる。温度を 1200°C に上げると焼結が進み、100 nm 以上のゴツゴツとした一次粒子に形状が変化した。温度を 1400°C まで上げると、表面が平滑な粒子が観察された。一部原料が融解していることが推測される。

ここで、原料である LiNO<sub>3</sub> 粉末、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 粉末、および LiNO<sub>3</sub>:Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O = 2:1 で調整した混合溶液の熱分解挙動を TG-DTA にて測定した。得られた TG-DTA データを Fig.2-5 に示す。LiNO<sub>3</sub> は 600°C ~700°C に、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O は

200°C付近に分解のピークを有していた。混合溶液にすることにより  $\text{LiNO}_3$  の分解温度は 500°C付近にシフトするが、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の分解温度とは約 300°Cの差がある。この差は噴霧熱分解時に不均一反応を起こす原因となり得る温度差である。

また、1000°Cで噴霧処理することにより得られたサンプルの TG-DTA データを測定した。Fig.2-6 に得られた TG-DTA データを示す。また、Fig.2-7 に  $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  状態図、Fig.2-8 に酸素濃度、温度による Mn 価数をプロットした図を示す。得られた TG-DTA データには、1000°Cに重量減少を伴った吸熱ピークと、1300°C付近に重量変化を伴わない吸熱ピークが観察された。Fig.2-7 の  $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  状態図から、1000°C付近の吸熱ピークは  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の融解のピークである推測される。また、窒素ガスの酸素分圧下では約 1000°Cで  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元されるので(Fig.2-8 参照)、1000°C付近の重量減少ピークは  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  から  $\text{MnO}$  への還元反応によるものであると推測される。400°Cから 700°Cまでの重量増は  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  から  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  への酸化、700°Cから 900°Cまでの重量源は、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  から  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への再度の還元が起こっているものと思われる。

1000°C付近で  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の融解と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の還元という二つの大きな変化があるため、1000°Cを境に生成物が大きく異なることが推測される。しかしながら、900°Cと 1000°Cでは不純物相が同じであり、1200°Cから XRD パターンが大きく変化することから、1000°C噴霧条件ではサンプルには 1000°C以上の熱がかかっていないことが推測される。噴霧熱分解法の反応時間は数秒であり、更に反応の初期段階では多量の水が蒸発する必要があるので、サンプルにかかっている温度が設定温度よりも低くなるのが一般的である。

1300°Cの吸熱ピークはシリケート相の融解のピークであると推測される。Fig.2-3 の 1400°Cサンプルの XRD パターンにはシリケート相のピークが観察されなかったことから、Li, Si, Mn を含んだガラスが形成されているものと思われる。1400°Cサンプルの SEM 像表面が滑らかであったのは、表面がガラス化したためであると推測される。以上の結果から、シリケート相が生成するには、① $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の還元反応、もしくは② $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の融解のいずれかが起こることが必要であると推測される。

ここで、Fig2-9 に 1000°Cで噴霧処理したサンプルの SEM 像、および 900°Cで噴霧処理したサンプルの SEM 像、TEM 像を示す。900°Cで噴霧処理したサンプルでは、原料のコロイダルシリカ(20 ~30 nm)の形状が保たれているが、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の融点付近の 1000°Cで噴霧したサンプルでは焼結が進んでしまっていることが分かる。導電率が極めて低いシリケート系材料では特性を引き出すために一次粒子を数 10 nm とする必要があるが、1000°Cサンプルのように焼結が進んでしまうと数 10 nm まで粉砕することは困難であることが推測される。従って、目的とする 20 nm 以下の微小粒子を得るためには、リチウムシリケートの融点以下の温度で噴霧熱分解を行う必要がある。

しかしながら、上述したように Fig.2-2 の条件ではシリケート相を得るためには噴霧温度を 1200°C以上にすることがあるため、粒成長のしない 900°C以下の噴霧条件でシ

リケート相を得るためには原料の反応性を高め、900°C以下の温度でシリケート相を得ることができる条件を探す必要がある。

### 2.3.2 低温でシリケート相を得ることができる原料の検討

2.3.1 の検討で硝酸塩系の材料を用いた場合にシリケート相を得るためには、原料に1000°C以上の温度が実際にかかる必要があり、また粒成長を考えるとリチウムシリケートの融点である1000°C以下の温度で噴霧合成する必要があることが分かった。粒成長の進まないリチウムシリケートの融点以下の温度でシリケート相を得るには、噴霧過程で生成するリチウムシリケートと酸化マンガンの反応性を向上することが必要となる。

Fig.2-5 に示したように硝酸マンガンの分解温度(約 200°C)と硝酸リチウムの分解温度(約 500°C)が大きく異なるため、先に Mn 酸化物だけが形成し、粒成長してしまうため、後に形成する  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  との反応が起こりづらくなっていると考え、Table.2-1 に示す条件で原料溶液を調整し、分解のピーク温度の差が最も小さくなる条件の調査を行った。コロイダルシリカの系で硝酸マンガンと硝酸リチウムの分解温度の差が最も大きかった4番の条件、最も差が小さかった8番の条件、およびリチウムシリケートを原料として用いた9番の条件で調整した原料溶液の TG-DTA データを Fig2-10 に示す。コロイダルシリカの系では、pH が低い程、またコロイダルシリカの粒径が小さいほど硝酸リチウムの分解温度が低温側にシフトし、TG カーブはなだらかになった。pH が低い程硝酸リチウムの分解温度が低くなった理由は、Fig.2-11 に示すように、pH が低い程シリカの表面電位がプラスになり、Li-Si の束縛が弱くなったためであると推測している。コロイダルシリカの粒径が硝酸リチウムの分解温度に影響を与える原因は明らかではない。以上の結果から、原料調整方法を変更することにより、Li 源と Mn 源の分解温度の差を小さくすることができることが明らかになった。

続いて、粒径の小さいコロイダルシリカ(4~6 nm)、リチウムシリケート、TEOS を Si 源として用いて、Fig.2-2 と同じ条件、900°Cで試作を行った。2.3.1 では10-20 nm のコロイダルシリカを Si 源として用いた。900°Cで噴霧熱分解することにより得られたサンプルの XRD パターンを Fig.2-12 に示す。全ての Si 源においてシリケート相を確認することはできず、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の混合物が得られた。図中の、コロイダルシリカ(10-20 nm)を用いて作製したサンプルの  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  のピークが、他 Si 源で作製したサンプルの  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  のピークと比較して強く出ていることから、出発原料の粒径が  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の粒径に影響を与えていると推測される。特に、微細な4-6 nm のコロイダルシリカを用いた系、および溶液系であるリチウムシリケートを用いた系では  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の粒成長を抑えることができていることが推測される。微細な  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を得るためには前駆体の一次粒子径は微細な方が良いので、後の検討では4-6 nm のコロイダルシリカを用いて行うこととした。

ここまで硝酸塩原料系で 900°C 噴霧条件でのシリケート相の合成を試みたが、最も TG-DTA がなだらかであったリチウムシリケートを用いた系でもシリケート相を得ることができなかった。続いて、マンガン源の分解温度を高温側にシフトさせるために、酢酸マンガンをも Mn 源として用いた。酢酸塩(酢酸リチウム、酢酸マンガン)を用いた系では、コロイダルシリカ、リチウムシリケートを用いると原料溶液がゲル化してしまったため、Si 源として TEOS を用いた。酢酸塩を用いて作製した原料溶液と、Table.2-1 の 8 番の条件で硝酸塩を用いて調整した原料溶液の TG-DTA データを Fig.2-13 に示す。酢酸塩を用いることにより、Li 源と Mn 源の分解温度の差を 100°C 以下まで小さくすることができた。続いて、酢酸塩を用いて 900°C 噴霧条件で試作を行った。得られたサンプル、および硝酸塩を用いて 900°C、1200°C 噴霧条件で試作したサンプルの XRD パターンを Fig.2-14 に示す。硝酸塩系では 1200°C 以上まで噴霧温度を上げないとシリケート相を得ることができなかったが、酢酸塩系では 900°C 噴霧条件でもシリケート相を得ることができた。マンガン源とリチウム源の分解温度差が縮まったため、均一な反応が起こるようになったことにより、300°C 以上低い 900°C 噴霧条件でもシリケート相が得られたと推測できる。ここで、酢酸塩を用いることにより噴霧熱分解温度が 900°C でもシリケート相が得られたメカニズムを考察する。推測されるメカニズムイメージ図を Fig.2-15 に示す。

- 1) Mn 源の分解温度が高温側にシフトすることにより、Mn 源が分解する前に Li 源が融液化する。
- 2) その後、Li 源と Mn 源が同時に分解することにより、Mn 源の一部も Li と反応する。
- 3) 酸化マンガン表面が Li 化し、反応性の向上した酸化マンガンの表面近傍の一部が Si 源と反応することにより、シリケート相が得られる。
- 4) しかしながら、噴霧熱分解法は反応時間が数秒であるので、全ての Li 源と Mn 源が反応することはできず、不純物相が多く生成されてしまう。

このメカニズムにより、表面近傍においてシリケート相を得ることができたことについては説明ができる。

一方で、硝酸塩を用いて 1200°C の噴霧条件で試作したサンプルの XRD パターンと、酢酸塩を用いて 900°C の噴霧条件で試作したサンプルの XRD パターンが、ピーク強度は異なるもののほぼ同様であった。これは、二つの異なる温度条件で得られたサンプルに含まれる不純物相が同一のものであることを示しているが、上述のメカニズムでは原因を説明できない。不純物が同一であったことから、酢酸塩を用いた場合の 900°C 下の雰囲気と、硝酸塩を用いた場合の 1200°C 下の雰囲気が同様であったことが推測される。酢酸塩を原料とした場合、原料の酢酸塩にはカーボン源が含まれているので、カーボン源が噴霧熱分解過程において還元剤として作用した可能性がある。そこで、酢酸塩を用いて噴霧熱分解法により得られた試料の残存カーボン量を測定した結果、約 2 wt% のカ

ーボンが残存していることが分かった。従って、酢酸塩中のカーボン源が噴霧熱分解中に還元剤として作用したため、酢酸塩-900℃噴霧条件と硝酸塩-1200℃噴霧条件が同等の還元雰囲気となったことが推測される。

2.3.1にて、シリケート相が生成するには、① $\text{Mn}_3\text{O}_4$ の還元反応、もしくは② $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ の融解のいずれかが必要であると考察したが、①の $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が還元され、 $\text{MnO}$ となることが必要条件であるという可能性の方が高いと推測している。酢酸塩中のカーボン源が噴霧熱分解中に還元剤として作用し、 $\text{N}_2$ 雰囲気下で $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が還元されるために必要な温度が1000℃から900℃以下に下がったため、900℃下でもシリケート相が得られたものと考えられる。以上から、硝酸塩系では1200℃まで起こらなかった反応が、酢酸塩系では900℃で起こったものと結論付けられる。

ここまでで、酢酸塩を用いることにより900℃噴霧条件下でもシリケート相を得ることができることが明らかになったが、噴霧熱分解法の反応時間は数秒と短いため、カーボン源の消費の早い表面近傍でのみ反応が起こり、内部までは反応が進まず不純物を多く含んでしまったものと考えられる。Fig.2-15に示したメカニズムは反応速度を上げる一定の効果はあるものの、粉末内部までには至らなかったと考えられる。

ここまで、噴霧熱分解法単一工程にてシリケート単相を得るために種々の検討を行ってきた。本検討によりシリケート相を得るための必要条件を考察することができたが、反応時間の短い噴霧熱分解法ではシリケート単相を得ることができなかった。

## 2.4 まとめ

本章の検討により、微細なシリケート粒子を合成するための条件に対して、以下に示す示唆を得ることができた。

- シリケート相を得るためには  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元される必要がある。
- $\text{MnO}$  への還元温度はカーボン源を共存させることにより下げることができる。
- 酢酸塩を用いることにより、マンガン源とリチウム源の分解温度を揃えることができた。マンガン源とリチウム源の反応性を高め、反応速度を高めることができる可能性がある。
- $900^\circ\text{C}$ 以上の噴霧条件では前駆体の一次粒子が粒成長してしまうため、噴霧熱分解は  $900^\circ\text{C}$ 以下の条件で行う必要がある。

しかしながら、反応時間の短い噴霧熱分解法では、シリケート単相を得ることができなかった。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 系においても同様の検討を行ったが、噴霧熱分解単一工程ではシリケート単相を得ることができなかった。

そこで、後熱処理工程を導入することを検討することにした。

## 2.5 参考文献

- [1] S. Liu, J. Xu, D. Li, Y. Hu, X. Liu, K. Xie, *J. Power Sources*, **232**, 258 (2013)
- [2] B. Shao, I. Taniguchi, *Electrochim. Acta*, **128**, 156 (2014)
- [3] L. Qu, S. Fang, L. Yang, S. Hirano, *J. Power Sources*, **252**, 169 (2014)
- [4] F. Wang, Y. Wang, D. Sun, L. Wang, J. Yang, H. Jia, *Electrochim. Acta*, **119**, 131 (2014)
- [5] R. Fu, Y. Li, H. Yang, Y. Zhang, X. Chenga, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, 3048 (2013)
- [6] Y.X. Li, Z.L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources*, **174**, 528 (2007)
- [7] M Zhang, Q. Chen, B. Miao, S. Liu, *J. Solid State Electr.*, **19**, 943 (2015)
- [8] I. Belharouak, A. Abouimrane, K. amine, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20733 (2009)

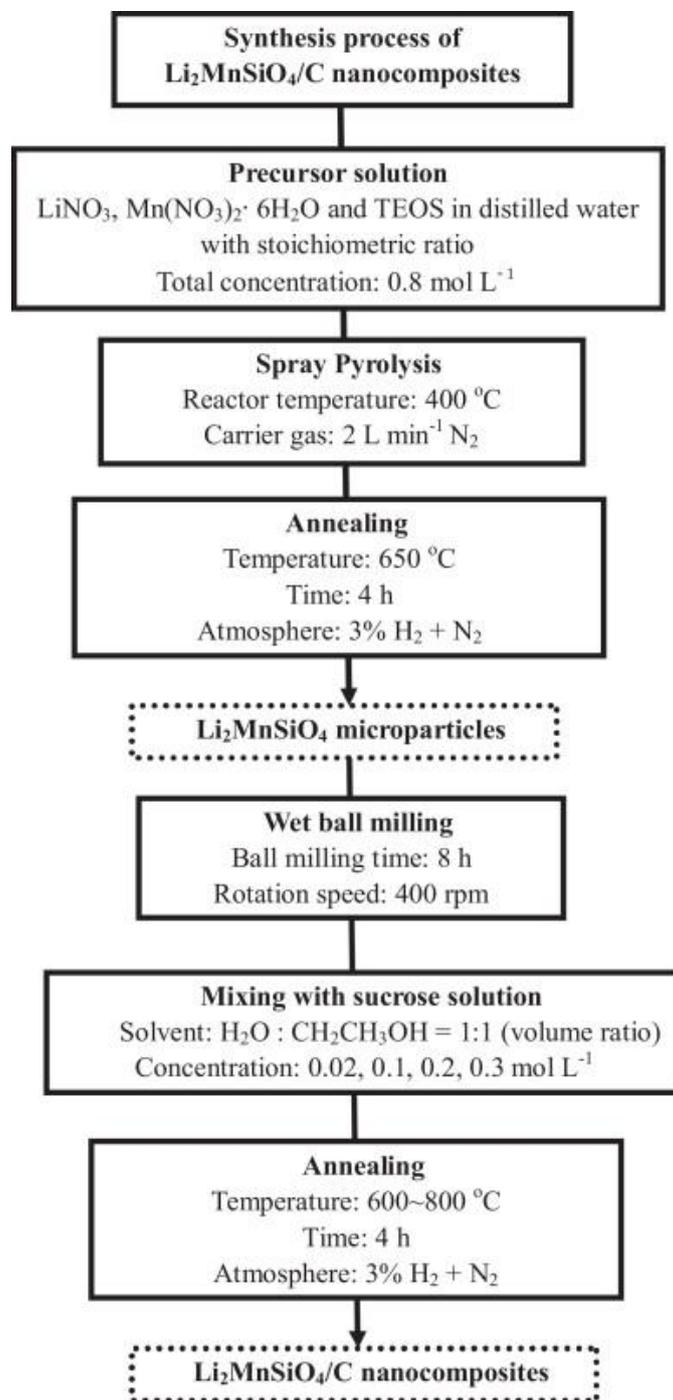


Fig.2-1 噴霧熱分解法を用いた  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  複合体の既報合成プロセス[2]

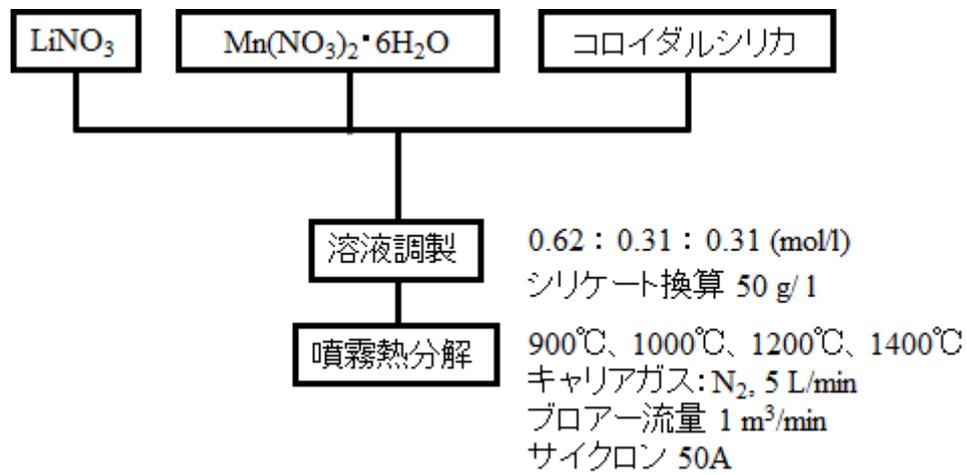


Fig.2-2 噴霧熱分解法合成条件

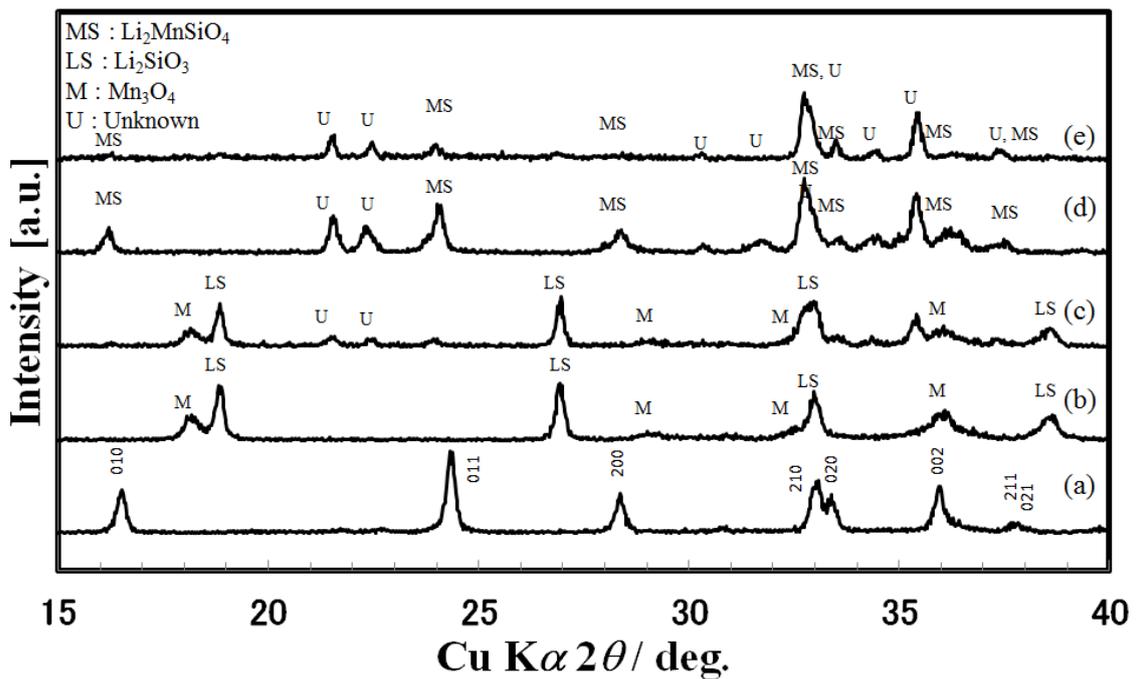


Fig.2-3 Fig.2.2 の条件で作製した各種サンプルの XRD パターン  
(a)固相法 Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>, (b)900°C, (c)1000°C, (d)1200°C, (e)1400°C

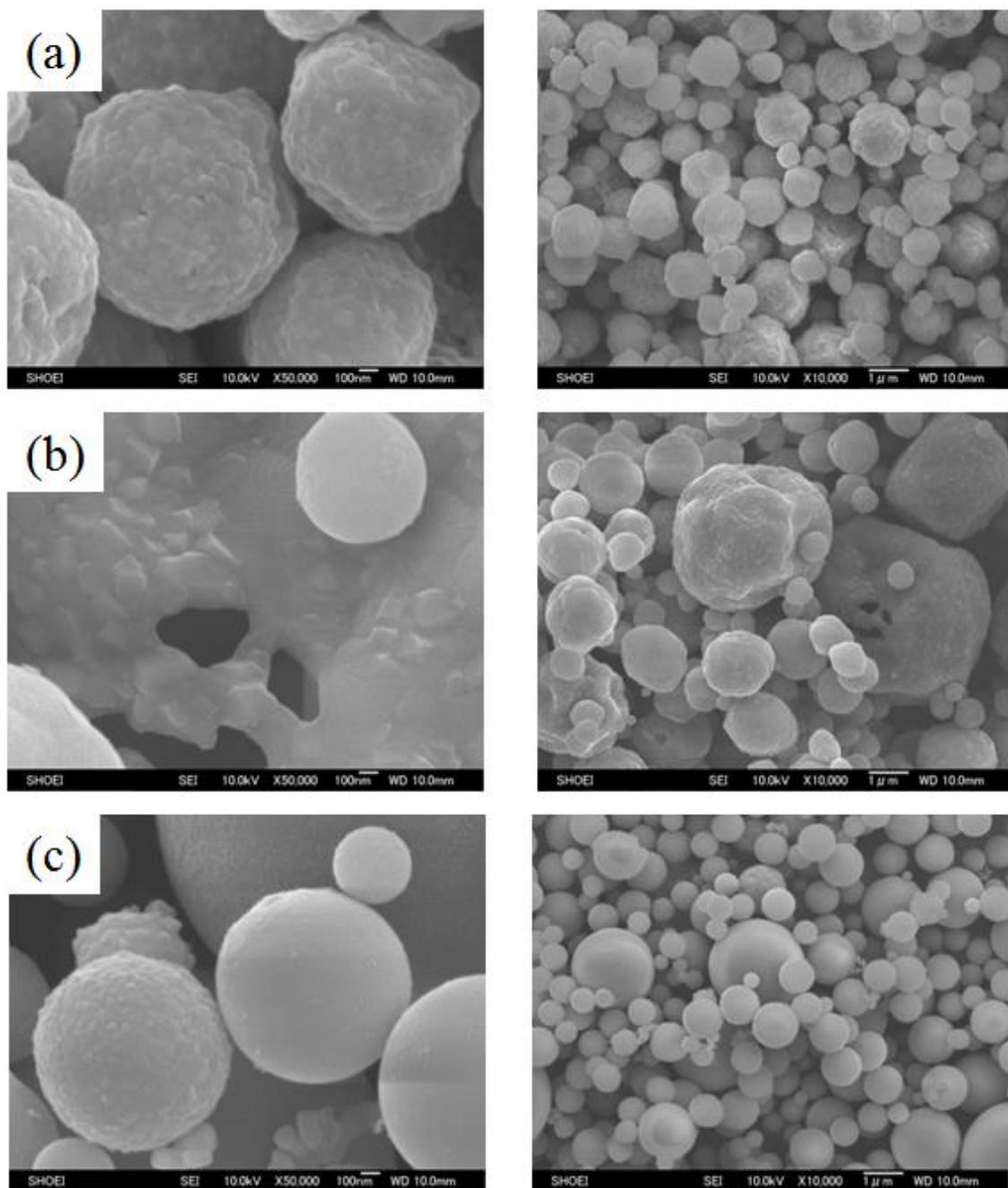


Fig.2-4 得られたサンプルのSEM像  
 (a):1000°C、(b) : 1200°C、(c) : 1400°C

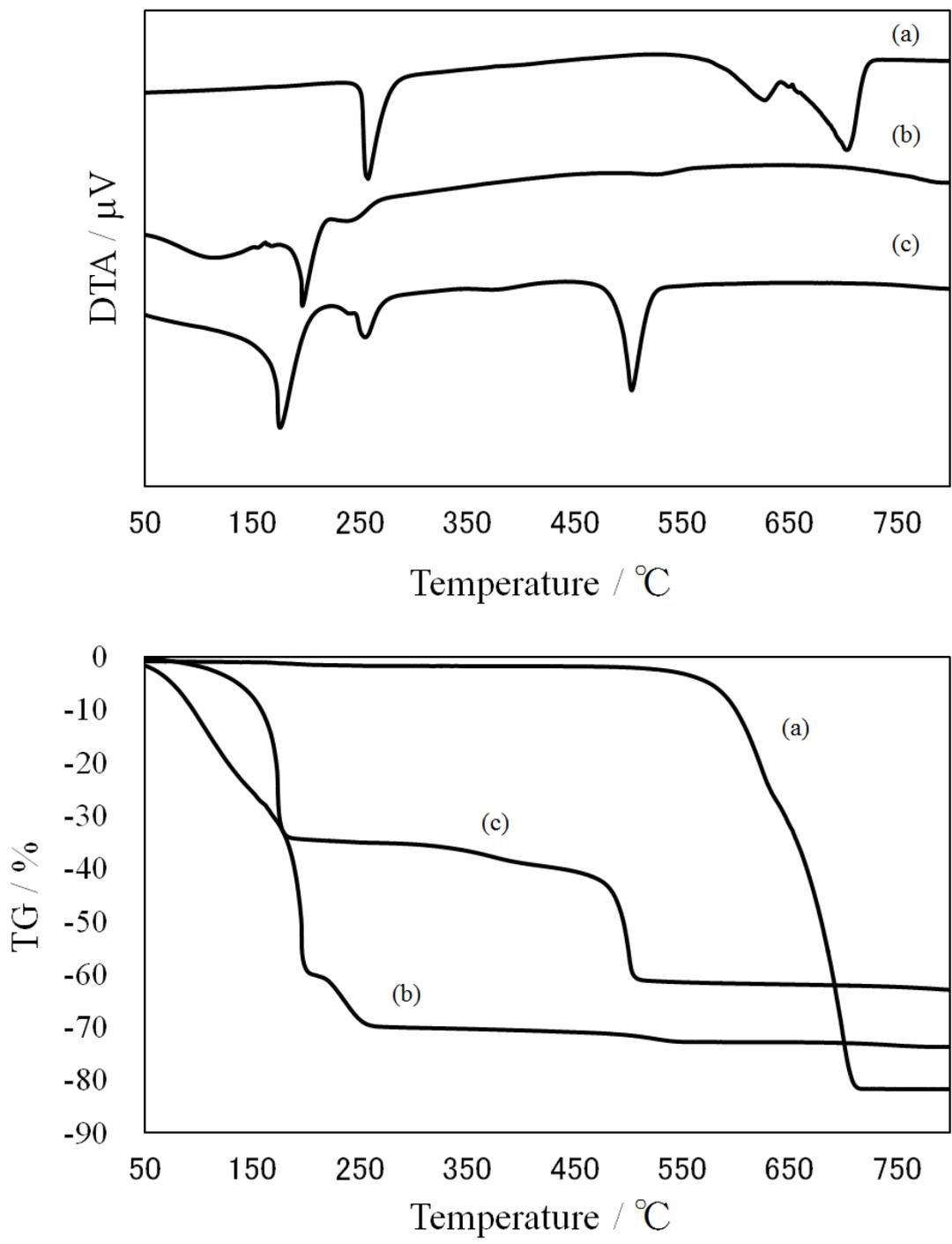


Fig.2-5 (a)LiNO<sub>3</sub>, (b)Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, および(c)混合溶液の TG-DTA データ

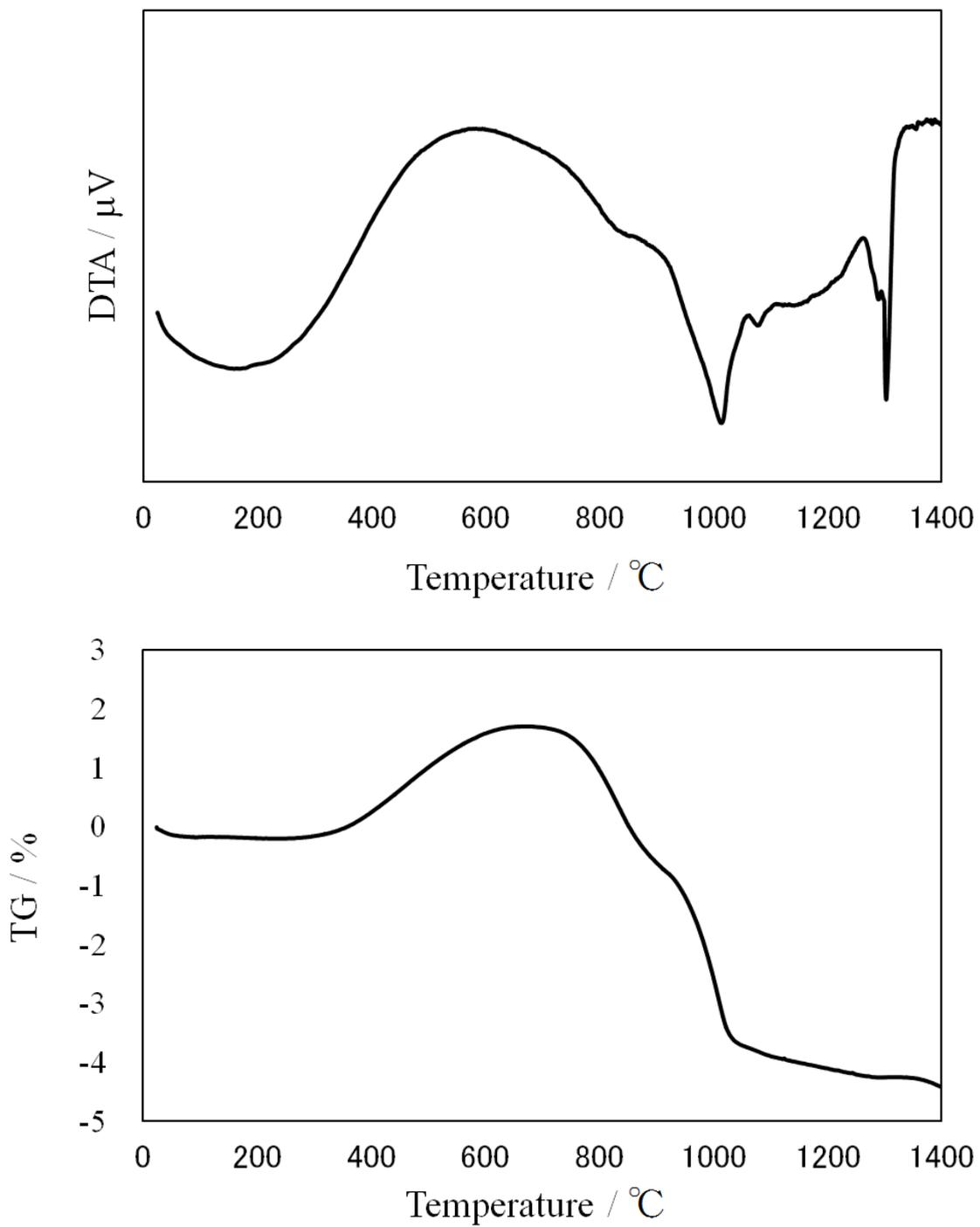


Fig.2-6 Fig.2.2 の条件で 1000°C で噴霧したサンプルの TG-DTA データ

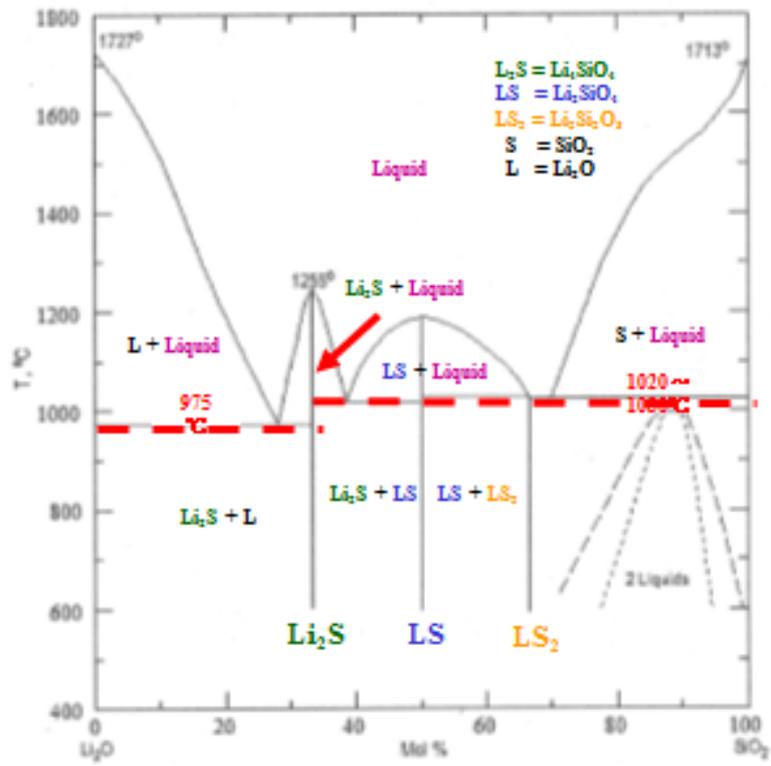


Fig.2-7  $Li_2O-SiO_2$  状態図

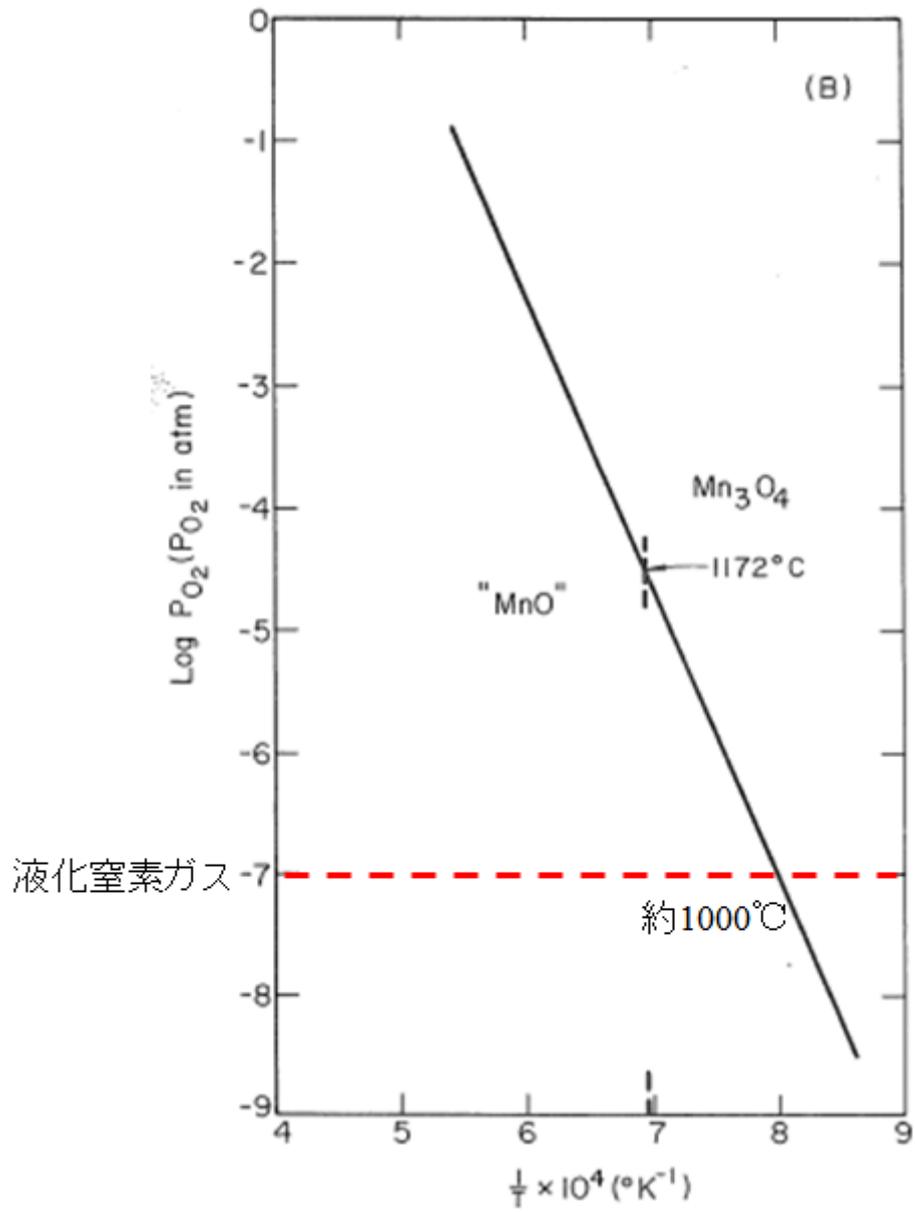


Fig.2-8 温度、酸素濃度による Mn 価数

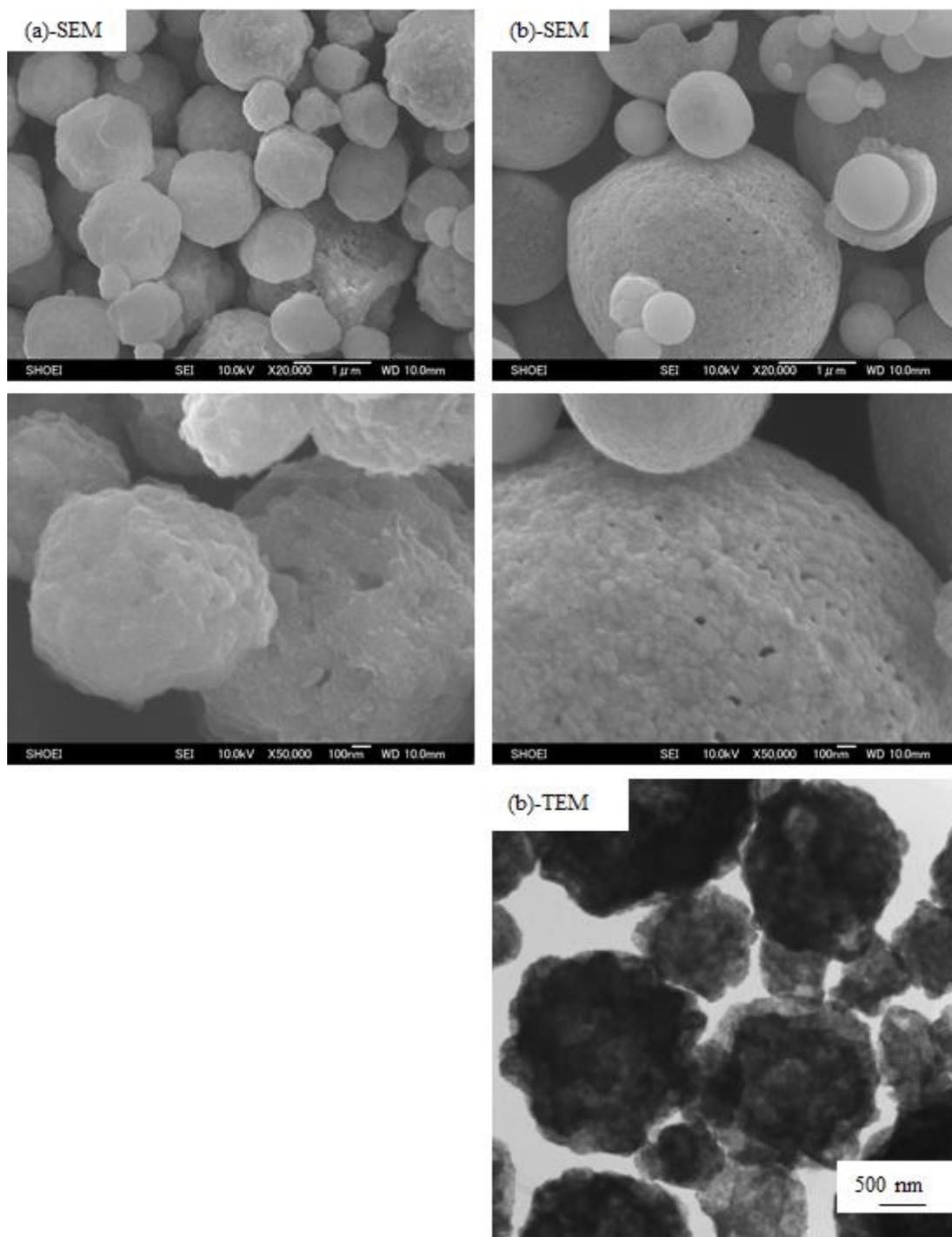


Fig.2-9 各サンプルのSEM像およびTEM像  
 (a):1000°C噴霧、(b) : 900°C噴霧

Table 2-1 原料調整条件

	添加順序	コロイダルシリカ	pH	乾燥温度
1	Li + Mn ← Si	10 nm	4.6	50°C
2	Mn + Si ← Li	10 nm	4.6	50°C
3	Mn + Si ← Li	10 nm	2	50°C
4	Mn + Si ← Li	10 nm	6	50°C
5	Mn + Si ← Li	10 nm(中性安定)	6	50°C
6	Mn + Si ← Li	4 nm	4.6	50°C
7	Mn + Si ← Li	8 nm	4.6	50°C
8	Mn + Si ← Li	4 nm	<1.0	50°C
9	Li + Si ← Mn	リチウムシリケート	<1.0	50°C
10	Mn + Si ← Li	TEOS	-	50°C
11	Mn + Si ← Li	TEOS+アスコルビン酸	-	50°C

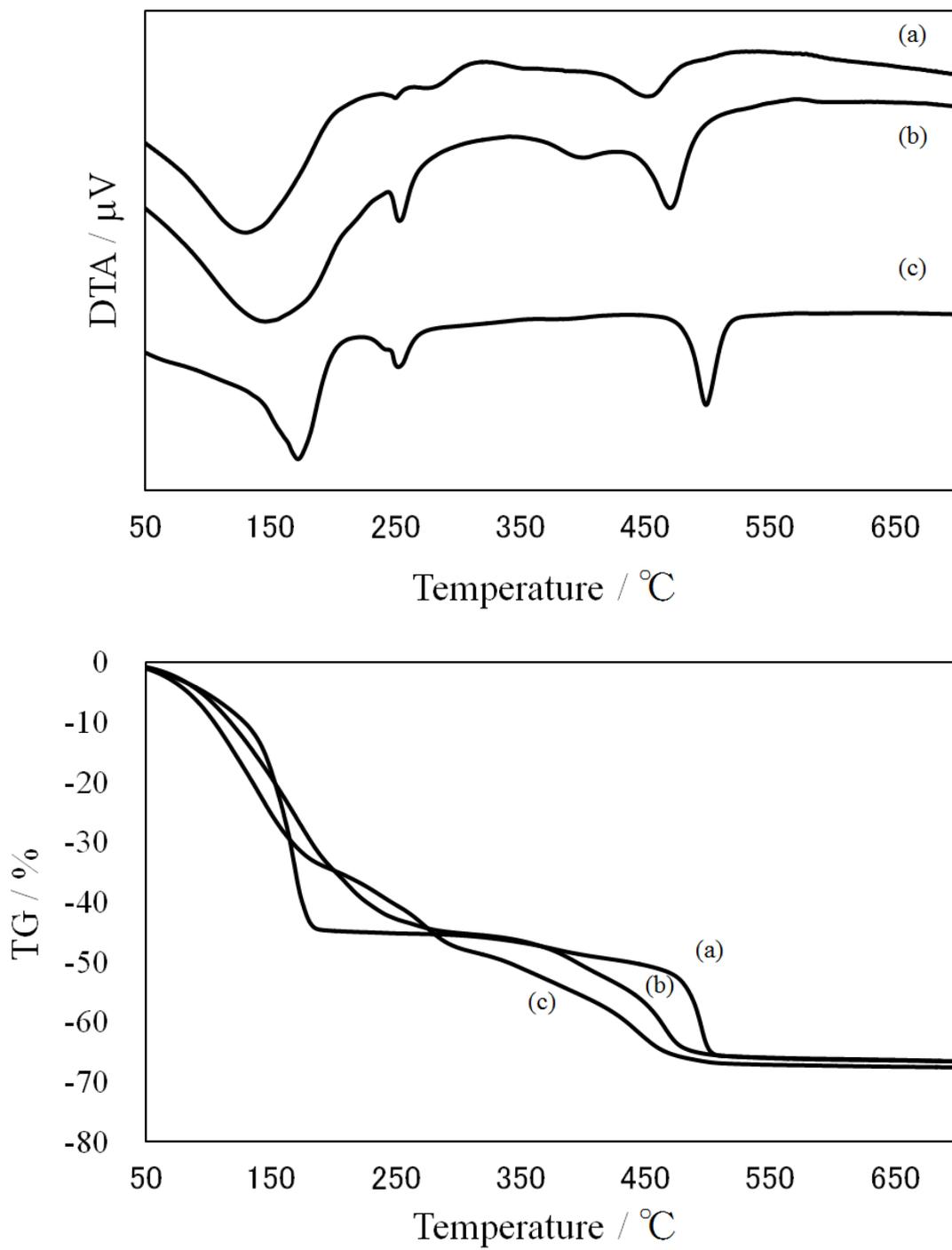


Fig.2-10 Table 1-1 の 4,8,9 の条件で調整した原料溶液の TG-DTA データ  
 (a)4(コロイダルシリカ 10 nm, pH=4.6)、(b)8(コロイダルシリカ 4 nm, pH<1.0)  
 (c)9(リチウムシリケート, pH<1.0)

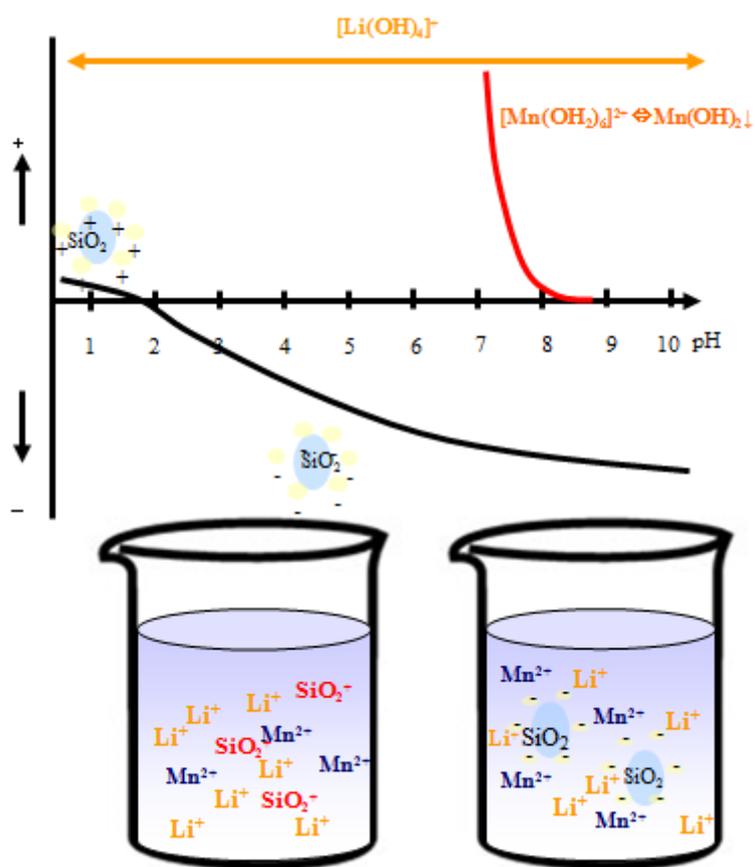


Fig.2-11 原料溶液 pH と各原料の表面電位の関係(上図)、  
 予測される原料溶液中での各イオンの状態(下左図 : pH<1.8, 下右図 : pH>1.8)

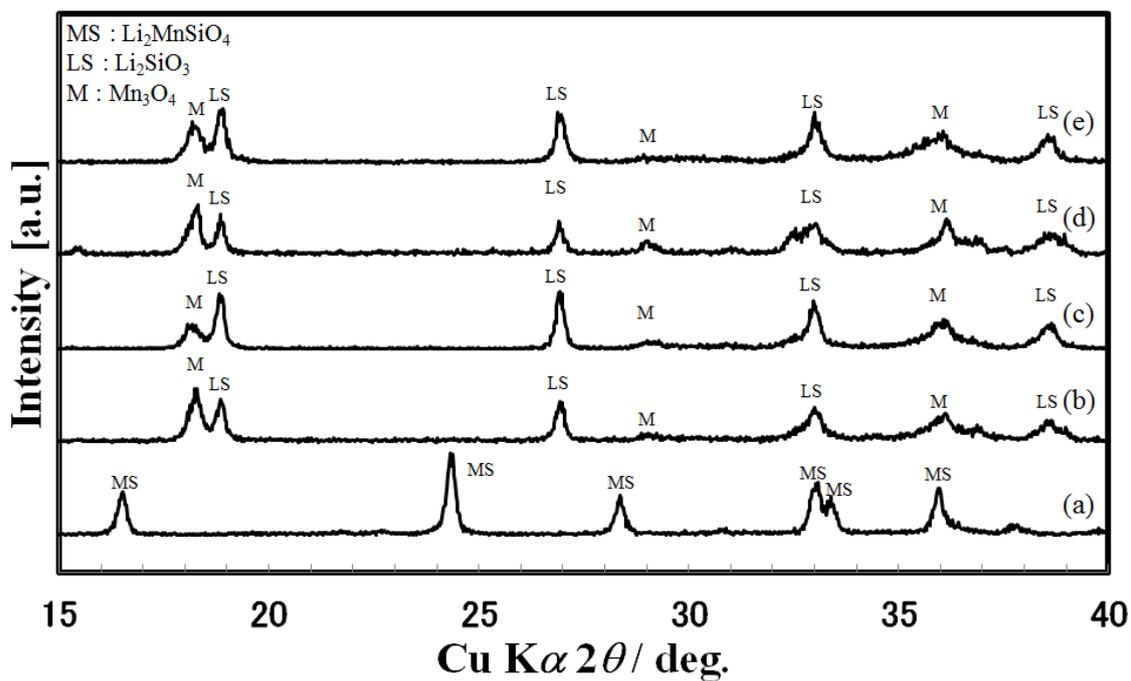


Fig.2-12 各サンプルの XRD パターン  
 (a)固相法、(b)コロイダルシリカ(4-6 nm)、  
 (c)コロイダルシリカ(10-20 nm)、(d)リチウムシリケート、(e)TEOS

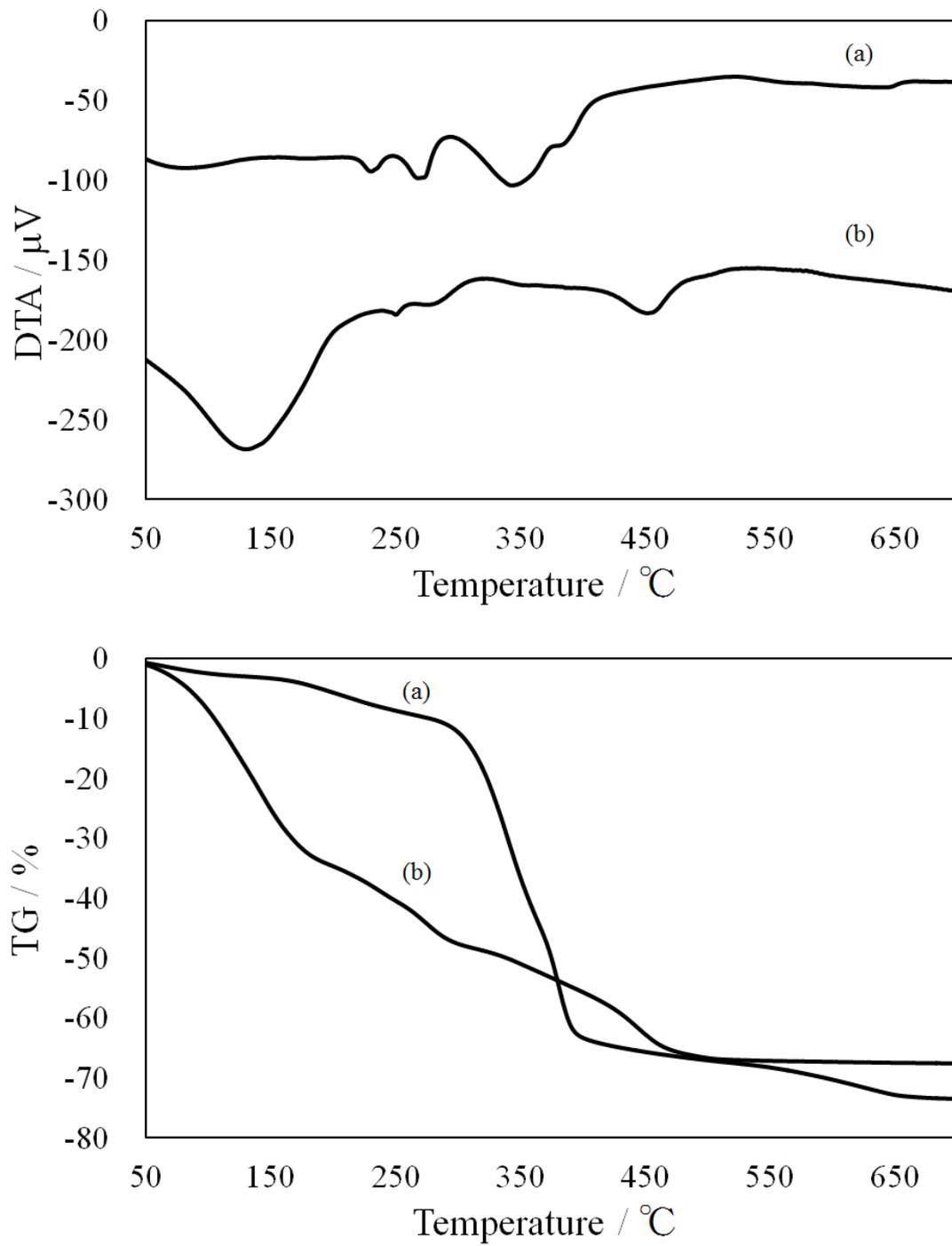


Fig.2-13 酢酸塩を用いて調整した原料溶液(a)と  
Table.2-1 の 8 番の条件で硝酸塩を用いて調整した原料溶液(b)の TG-DTA データ

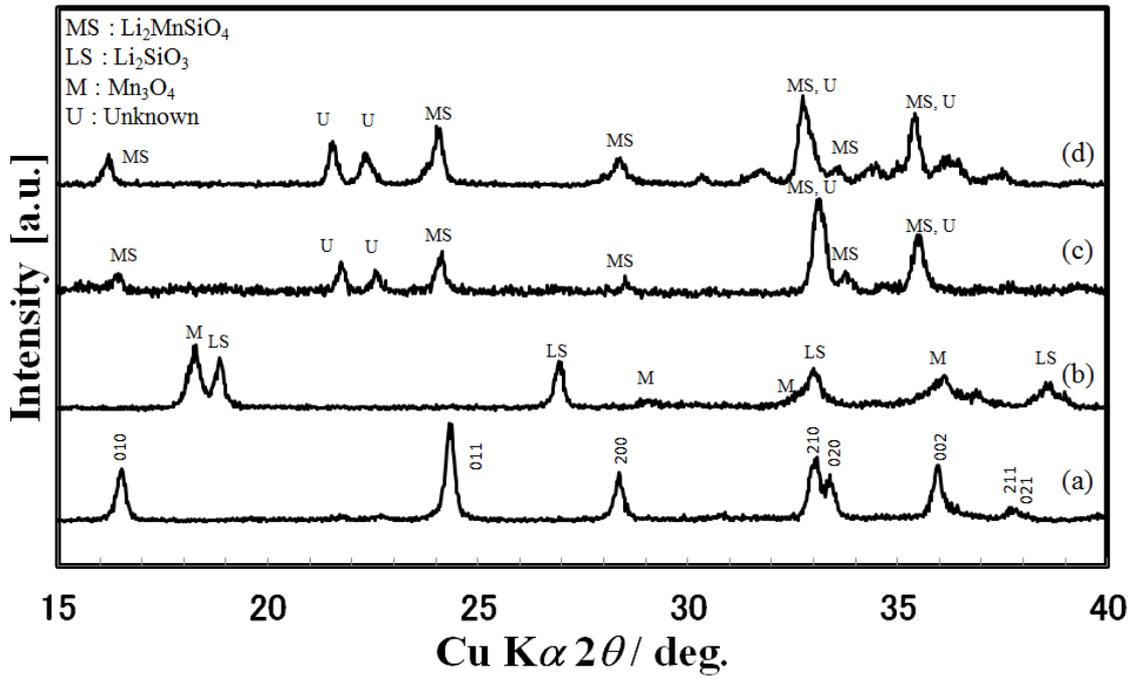


Fig.2-14 各サンプルの XRD パターン  
 (a)固相法、(b)硝酸塩(900°C)、(c)酢酸塩(900°C)、(d)硝酸塩(1200°C)

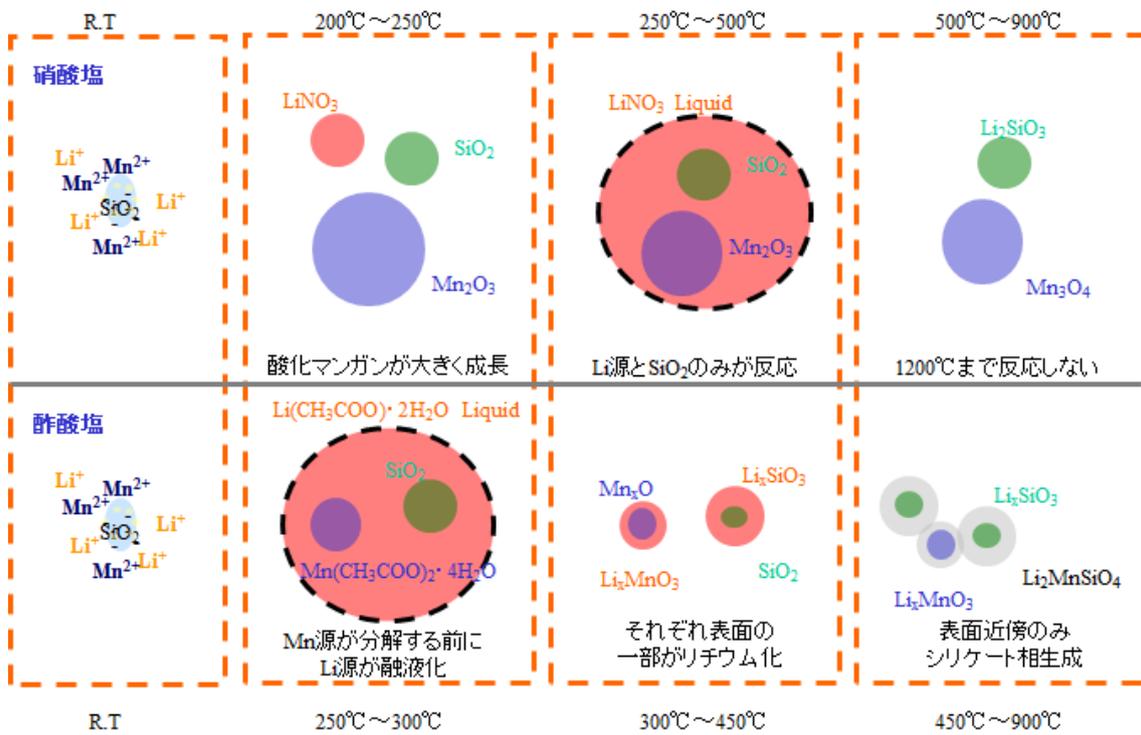


Fig.2-15 硝酸塩使用時と、酢酸塩使用時の噴霧熱分解過程のイメージ図



## 第3章 噴霧熱分解法による $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M=Mn, Fe)-C 複合体の合成

### 3.1 はじめに

第2章では噴霧熱分解法単一プロセスによる  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の合成を試み、シリケート相を得るためには  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元される必要があることが明らかになった。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元するためには、 $\text{N}_2$  雰囲気下では  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度とする必要があるため、粒成長を防ぐためにも、より強い還元雰囲気とすることにより、還元反応の温度を下げる必要があることも明らかになった。第2章では、原料にカーボン源を含む酢酸塩を用いることにより還元雰囲気を作り出し、 $900^\circ\text{C}$  の噴霧条件でもシリケート相を得ることができた。

しかしながら、反応時間の短い噴霧熱分解法では全てをシリケート相とするまでには至らず、不純物を多く含むものであった。噴霧単一工程により単相のシリケートを得ることは困難であることが分かった。

本章では噴霧熱分解法により前駆体を得た後に、後熱処理工程を加えることを試みた。更に、シリケート系材料の低伝導性を補うために、導電性カーボンとの複合化を試みた。具体的には、噴霧熱分解法により合成した前駆体をアニール処理した後に、スクロース、PVA 等を混合して、更にアニール処理を行うことによりカーボン相を得ることを試みた。これは、Fig.2-1 に示す谷口らの報告例とほぼ同じプロセスである[1]。

また、第2章において噴霧熱分解用原料溶液にカーボン源を加えることにより局所的な還元雰囲気を作ることができること、また得られた前駆体にカーボンが残存することが明らかになった。本章では、噴霧熱分解法の原料溶液にカーボン源を添加することにより、前駆体粒子の生成とカーボンの複合化を同時に行うことも試みた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 噴霧熱分解法、後熱処理による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成

##### 3.2.1.1 噴霧熱分解用原料の選定

第2章では、噴霧熱分解法単一プロセスにてシリケート相を得るためには酢酸塩が適していることが明らかになったが、本章では、噴霧熱分解により得られた前駆体の後熱処理を行うので、再度前駆体の合成に最適な原料の選定を行う。本章で用いた原料を以下にまとめる。

Li 源 :  $\text{LiNO}_3$  (関東化学)、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬)

Mn 源 :  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬)

Fe 源 :  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)

Si 源 : コロイダルシリカ (日産化学)、TEOS(信越化学)

原材料濃度 : シリケート換算 50 g/L

カーボン源 : グルコース(群栄化学)、58-150 g/L

### 3.2.1.2 噴霧熱分解条件

噴霧熱分解の条件を以下に示す。噴霧熱分解用原料溶液を超音波噴霧器により液滴化した。キャリアガスを用いて電気炉で一定温度にコントロールされたセラミック管中に噴霧した。炉心管には 60 mmφ、850 mmL のアルミナ管を用いた。得られた粉末をサイクロンにより捕集した。

キャリアガス	: N <sub>2</sub> 、5 L/min]
ブローア流量	: 1 m <sup>3</sup> /min
捕集サイクロン	: 50A
噴霧熱分解温度	: 250-900°C

### 3.2.1.3 前駆体のボールミル、熱処理条件

噴霧熱分解法により得られた前駆体をボールミルにて微粉碎した後に、熱処理を行った。結晶相を観察するための実験ではボールミル処理は行わずに、得られた前駆体の状態のまま熱処理を行った。ボールミル条件、および熱処理条件を以下に示す。熱処理はセラミック電气管状炉にて行った。噴霧熱分解法に得られた前駆体約 0.5 g をアルミナさやの中心に入れ、電气管状炉の中心にセットした。

#### 熱処理条件

キャリアガス	: N <sub>2</sub> または Ar/H <sub>2</sub> (1%)、100 mL/min
炉心管	: KM チューブ(ニッカトー) 150 mmφ、長さ 1000 mmL
熱処理温度	: 500-900°C

#### ボールミル条件

ボール	: 0.5 mm ジルコニア製(ニッカトー)
回転数	: 200 rpm
処理時間	: 270 分

## 3.2.2 分析方法

各試料中の構成結晶相は XRD で同定した。微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)、および透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。原料溶液の分解挙動は TG-DTA を用いて測定した。試料中に含まれる C 量は炭素・硫黄分析装置を用いて C 分析を行った。表面カーボンの状態を顕微レーザーラマン分光、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で測定した。各分析について、主な条件を以下に示す。

## FE-SEM

装置 : JSM-7000F (日本電子)  
印加電圧 : 10kV

## TEM

装置 : H-9500 (日立ハイテクノロジーズ)  
印加電圧 : 300 kV

## XRD

装置 : RINT Ultima II (リガク)  
検出器 : D/teX Ultra  
X線源 : CuK $\alpha$   
ステップ幅 : 0.02 °  
スキャンスピード : 0.1 ° /sec  
測定範囲 : 2 $\theta$  = 15-75°

## TG-DTA

装置 : TG-DTA 2000S (ブルカー)  
昇温速度 : 10 °C/min  
キャリアガス : N<sub>2</sub>  
測定範囲 : 0°C-1000°C

## CS 分析

装置 : EMIA-320V (堀場製作所)  
方式 : 酸素気流中燃焼 (高周波加熱炉方式) -赤外線吸収法  
試料量 : 0.5 g  
キャリアガス : O<sub>2</sub>

## 顕微レーザーラマン分光

装置 : NRS-5100 (日本分光)  
検出器 : 電子冷却 CCD 検出器  
レーザー波長 : 532 nm  
レーザー出力 : 300 mW  
積算回数 : 100 回  
波数分解能 : 13.8 cm<sup>-1</sup>  
測定波数範囲 : 100-3700 cm<sup>-1</sup>

## FTIR

装置 : FT/IR-6200 (日本分光)  
検出器 : DLATGS  
手法 : KBr 錠剤法  
光源 : 高輝度セラミック光源 (7800 cm<sup>-1</sup>-350 cm<sup>-1</sup>)

ペレット径	:	φ 5 mm
積算回数	:	100 回
測定波数範囲	:	400-4000 cm <sup>-1</sup>
波数分解能	:	4 cm <sup>-1</sup>

### 3.2.3 充放電試験方法

電気化学測定は、CR2032 コインタイプセルを用いた。正極はアルミニウム箔に合剤スラリーが塗布された電極を、負極は金属リチウムを、電解液はエチレンカーボネート（以下、EC）と 1,2-ジメトキシエタン（以下、DMC）を体積比 1:1 で混合した溶媒に、1.0 mol/L の濃度になるように六フッ化リン酸リチウム（以下、LiPF<sub>6</sub>）を溶解させた混合溶液を用いた。合剤スラリーは、正極材料、アセチレンブラックと導電性グラファイトの混合粉末、そしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合して作製した。混合には遊星攪拌装置を用いた。

なお本測定では、CR2032 コインタイプセルへの水分の混入を抑えるため、作製した正極、負極集電板、ならびにコインタイプセル組部品をガラスチューブオープンにて 180 °C で 240 分間加熱・真空乾燥処理した。

電気化学測定は、充放電試験装置（BTS-2010, 長野計器（株））を用い、25°C に一定に保ったオープン内で評価を行った。主な条件を以下に示す。また、コイン電池の構成部品を Fig.3-1 に示す。

装置	:	BT2010 (長野計器)
測定モード	:	CCCV (Constant Current / Constant Voltage)
*あらかじめ設定した充電容量まで定電圧、定電流で充電		
電圧範囲	:	1.5-5.0 V、1.0-5.0 V
レート	:	0.1 C (C 量は除いた正極材料重量から計算)
*あらかじめ設定した充電容量を 1 時間で充電する充電速度を 1C レートとする。0.1 C レートは 10 時間で充電が完了する電流条件で、充電・放電をそれぞれ行うことを意味する。		
コイン電池	:	CR2032
温度	:	25 °C
正極材料重量	:	15 mg
導電性バインダー	:	導電助剤：ポリテトラフルオロエチレン = 1: 1 (宝泉)、20 mg
電解質	:	エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート= 1: 2 1 M LiPF <sub>6</sub> (キシダ化学)
セパレーター	:	ガラス濾紙 GA-100 (ADVANTEC)

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 酢酸塩を原料に用いた噴霧熱分解法、後熱処理による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成

第2章にて酢酸塩を用いることにより、900°C噴霧条件でシリケート相が得ることができることが分かった。本章では後熱処理を行うので、噴霧熱分解後の段階でシリケート相である必要はなく、不純物相が粒成長していない、もしくは不純物相が生成していないものが好ましい。そこで、900°C以下の噴霧条件で前駆体の試作を行い、評価を行った。得られた前駆体試料のXRDパターンをFig.3-2に示す。700°Cでもシリケート相が得られることが分かった。250°Cでは分解反応は起こらないため(Fig.2-5の原料溶液のTG-DTAデータ参照)、250°Cの噴霧条件では噴霧乾燥のみが起きているものと思われる。また、500°C条件では不純物相の生成が始まっている。得られた試料のSEM像をFig.3-3に示す。SEM像から、500°Cで噴霧試作した試料は、粒子表面が滑らかであり、粒子同士が融着していることが分かる。これはLi源が融液化した後に、分解する前に固化してしまったことが原因であると推測される。250°Cで噴霧処理することにより得られた試料と、500°Cで噴霧処理することにより得られた試料のTG-DTAデータをFig.3-4に示す。350°C付近でMn源、380°C付近でLi源が分解すると考えられるので、250°C噴霧条件ではMn源、Li源共に分解していないと思われる。500°C噴霧条件では分解温度の低いMn源の分解は進んでいるが、Li源は分解していなかったことが分かった。噴霧条件は500°Cであるが、実際にかかっている温度は500°Cよりも低く、更に反応時間が数秒のため、Li源の分解が十分に進まなかったものと思われる。その結果、270°Cで融解したLi源が分解される前に固化するため、500°C噴霧条件で作製した試料では融着が生じたのだと推測される。噴霧熱分解温度を上げることによりLi源を完全に分解することはできるが、不純物相が粒成長してしまうので、酢酸塩、TEOSの系では噴霧乾燥条件(300°C以下)で得られた前駆体が最適であると思われる。

続いて、250°C噴霧乾燥法で得られた前駆体の熱処理を行った。Ar/H<sub>2</sub>(1%)下で500°C~800°C、N<sub>2</sub>雰囲気下800°Cで焼成を行った。得られた試料のXRDパターンをFig.3-5に示す。Ar/H<sub>2</sub>(1%)下、600°C以上で焼成した試料、N<sub>2</sub>下、800°Cで試作した試料は、少量の不純物は含むもののシリケート相がメイン相であった。Ar/H<sub>2</sub>(1%)下、500°Cでは焼成した試料が、アモルファスなシリケート相であるのか、不純物であるのかは明らかにはなっていない。得られた試料のSEM像をFig.3-6に示す。焼成温度が高くなるほど、前駆体の一次粒子が粒成長していることが分かる。500°C、600°Cでは数十nmの微小な一次粒子径を保っていたが、700°Cでは100nm程度、800°Cでは200nm以上に粒成長した。

500°C、および600°Cで焼成した試料は乳鉢で容易に解砕できたので、乳鉢を用いて解砕処理を行った。得られた解砕試料のTEM像をFig.3-7に示す。500°C試料は20nm以下の一次粒子が焼結した状態にあること、600°C試料は50nm程度の一次粒子となっていることが分かった。

ここまでの検討で、原料に酢酸塩を用いて 250°C で噴霧乾燥した前駆体を、600°C で焼成することにより、一次粒子径が約 50 nm の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を得ることができた。前駆体を低温の噴霧乾燥条件で作製し、600°C 以下の低温で焼成したため、微細な粒子を得ることができたのだと思われる。

一方で、以下に示す二つの理由から、酢酸塩系は原料の選択肢が少ないため、実用化の際に問題が生じる可能性が高い。そこで、次項では硝酸塩を原料として用いて、同様の検討することとした。

- ① 原料の選択肢が狭い：酢酸塩、TEOS の組み合わせでしか合成できなかった。
- ② 最終的には原料溶液にカーボン源を添加する検討を行う予定であるが、250°C 以下で分解、もしくは乾燥体となるカーボン源しか用いることができない。例えば、150°C 付近に融点を持ち、250°C では分解しないグルコースをカーボン源に用いて試作した試料は、数十  $\mu\text{m}$  の粒子であった。これは、Fig.3-3 に示す 500°C 噴霧条件で作製した試料の Li 源が融解固化した時と同様に、グルコースが融解した状態で乾燥されてしまったことが原因である。

### 3.3.2 硝酸塩を原料に用いた噴霧熱分解法、後熱処理による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の単相合成

硝酸塩を用いて、Table.2-1 の 8 番の溶液調整条件で噴霧熱分解用原料溶液を調整した。8 番の条件は、コロイダルシリカの系で最も Li 源と Mn 源の分解温度の差を小さくすることができた条件である。各種温度での噴霧熱分解処理を行ったが、500°C 以下の温度では全ての原料が分解しなかったため、潮解性を有する硝酸塩が吸湿し、後の焼成工程において粗大粒子が生成する原因となってしまった。500°C で反応は終わるはずであるが(Fig.2-10 の TG-DTA データを参照)、反応時間が足りないため、一部分解せずに固化してしまったためと思われる。600°C の噴霧条件では全ての原料が分解したため、600°C の噴霧条件で前駆体を作製した。600°C で噴霧熱分解処理することにより得られた前駆体粒子、および 900°C 条件で噴霧熱分解処理することにより得られた試料の TEM 像を Fig.3-8 に示す。600°C、900°C で、中実、中空の違いはあるものの、どちらも微小粒子の集まりであることが分かった。しかしながら、900°C の噴霧試料では一部の小さな粒子が溶融固化し、ガラス状の粒子となっていることが分かった。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の融点は 1000°C 付近であるため、900°C 噴霧条件下でこのようなガラス状の粒子が得られた原因は明らかになっていない。

続いて、600°C で噴霧熱分解して得られた前駆体を  $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$  下で 600°C、700°C、800°C で焼成した。得られた試料の XRD パターンを Fig.3-9 に示す。700°C、800°C で焼成した試料はシリケートがメインの相となったが、600°C で焼成した試料はシリケート相を有しておらず、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  と  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の混合物であった。Fig.3-5 に示すように、酢酸塩を原料に用いて作製した前駆体は  $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$  下、600°C 熱処理で単相を得ることができたが、硝酸塩を原料に用いた系では 600°C ではシリケート相を得ることができな

った。

続いて、600°Cで噴霧熱処理することにより得られた前駆体を、800°C、各種雰囲気(大気、N<sub>2</sub>下、Ar/H<sub>2</sub>下)で焼成した。得られた試料、および酢酸塩を用いて噴霧乾燥して得た前駆体を N<sub>2</sub> 雰囲気下、800°Cで焼成することにより得られた試料の XRD パターンを Fig. 3-10 に示す。硝酸塩を原料として試作すると N<sub>2</sub> 雰囲気ではシリケート相を得ることができなかったが、酢酸塩を原料として試作した場合は、少量の不純物は見られるものの、N<sub>2</sub> 雰囲気下でもシリケート相をメインとする試料を得ることができた。また、大気下で焼成すると Mn の価数が大きいスピネル型の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が得られた。

ここまでの検討で、硝酸塩系では Ar/H<sub>2</sub>(1%)下であっても 600°Cではシリケート相が得ることができないこと、また酢酸塩系では N<sub>2</sub>下でもシリケート相が得ることができると、硝酸塩系では N<sub>2</sub>下ではシリケート相が得ることができないことが分かった。この現象を熱力学的に考察する。

第 2 章において、シリケート相を得るためには Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が MnO まで還元されることが必要条件であることが明らかになった。従って、カーボン非存在下(硝酸塩系)では、N<sub>2</sub> 雰囲気下-800°C、Ar/H<sub>2</sub>(1%)-600°Cでは MnO まで還元されず、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> として存在していることが考えられる。Fig.2-8 の温度、酸素濃度による Mn 価数の関係をプロットした図から、N<sub>2</sub> 雰囲気下では 1000°Cまで MnO に還元されないことが分かる。一方で、雰囲気を Ar/H<sub>2</sub>(1%)とすることにより、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が MnO に還元される温度が 600°C～700°Cまで下がったことが推測される。

一方で、酢酸塩を用いて作製した試料は噴霧溶液中にカーボン源(酢酸)を含んでいるため、噴霧プロセス過程でより強い還元雰囲気を作り出していることが推測されることは第 2 章でも述べた。同様のメカニズムで、焼成プロセス過程においても残存カーボンが還元雰囲気を作り出していることが想定される。カーボン非存在下(硝酸塩系)と比較して、より低い温度、およびより酸素濃度の高い N<sub>2</sub> 雰囲気でも Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が MnO に還元されるため、シリケート相が得られたものと考えられる。

この問題は、カーボン非存在下で大量合成を考えた時に重大な課題を生じる。少量で単相を得ることができる Ar/H<sub>2</sub>(1%)雰囲気下であっても、粉末に流動性を持たせることができなければ、内側の粉末まで Ar/H<sub>2</sub>(1%)ガスが供給されないため、不純物相が生じてしまうことが推測される。実際に大量合成を試みたが、るつぼ内側の粉末は不純物相を多く含んだものであった。大量合成を行うためには、シリケート相を合成する段階で、カーボン源が存在することが必須の条件となることが想定される。

続いて、電池特性の評価を行うためにカーボン被覆処理を行った。これまでで確立した Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> 単相合成プロセスとカーボン被覆条件を Fig.3-11 に示す。原料溶液の調整条件は、Li 源と Mn 源の分解温度が最も小さくなる Table2.1 の 8 番の条件を用いた。噴霧熱分解温度は全ての原料が分解する温度である 600°C、焼成温度は単相の得ることができる最も低い温度である Ar-H<sub>2</sub>(1%)下、700°Cを選択した。

各工程における試料のTEM像をFig.3-12に示す。粉碎後の試料の粒子径は100~200 nmであり、カーボン被覆処理後は200 nm以上に粒成長した。酢酸塩系を用いた系では250°Cで噴霧乾燥し、600°Cで焼成することにより約50 nmの微細な粒子を得ることができたが、単相を得るために700°C以上の焼成温度が必要になる硝酸塩系では微細な粒子を得ることはできなかった。また、カーボン被覆後もシリケート相を保ったままであり、カーボン被覆処理後のカーボン残存量は2.7 wt%であった。

シリケート系では粒子径が100 nmを超えると良好な充放電特性は得られないと思われたが、比較のためにFig.3.11の条件で得られた $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$ 複合体の充放電特性評価を行った。充電はCCCV(定電流/定電圧充電)条件で、充電容量が250 mAh/g(1.5 Li:1ユニット中のLi量が2 Li)に達するまで充電した。また、カットオフ電圧は1.5-5.0 Vとし、レートは0.1 Cとした(あらかじめ設定した充電容量を1時間で充電する充電速度を1Cレートとする。0.1 Cレートは10時間で充電が完了する電流条件で、充電・放電をそれぞれ行うことを意味する。)。Fig.3-13に得られた充放電曲線を示す。放電容量は最大でも約80 mAh/g(0.48 Li)であった。粒径が数 $\mu\text{m}$ であった固相法の結果は約30 mAh/gであったので若干の向上は見られたが、目標としていた250 mAh/g(1.5 Li)までは程遠い結果であった。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 系においても同様の検討を行い、Fig.3-11と同様のプロセスで $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ 複合体を合成したが、放電容量は83 mAh/gであった。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 系において、粒子径を更に小さくするために、噴霧工程後の前駆体を遊星ボールミルにより湿式粉碎した。粉碎条件は、回転数200 rpm、処理時間270分とした。なお、直径0.5 mmのジルコニア製ボールを用い、溶媒にはエタノールを用いた。粉碎された前駆体を $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$ 下、500°C10時間で焼成し、Fig3.11の方法と同様の方法でカーボンコートを行った。得られた試料のXRDパターンをFig.3-14に示す。得られた試料は空間群 $\text{P}2_1/\text{n}(\gamma)$ に帰属された[2]。シリケート単相が得られ、結晶子サイズは48 nmであった。また、残存カーボン量は8.8 wt%であった。微細化により粒子比表面積が増大したため、残存カーボン量が増加したと思われる。充放電特性を評価した結果をFig.3-15に示す。結果は第2サイクル目の結果を用いている。シリケート系では1サイクル目の充電曲線が2サイクル目以降の充電曲線と大きく異なるため、正極材料としての特性を比較するためには第2サイクル目以降の結果で比較されている。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ に関しては充放電過程における構造変化、特に1サイクル充電時の構造変化に関する数多くの報告がなされている[3-6]。詳細は第4章で説明する。

遊星ボールミルによる微細化を行った結果、粒子径が小さくなり、カーボン量が増加したため、放電容量は大幅に増加したが、130 mAh/g(0.78 Li)であった。リチウムイオン電池用正極材料では、リチウムの拡散経路が綺麗に整っている必要があり、結晶構造を崩す可能性のある粉碎による微細化は敬遠されている。また、一度粒成長した粒子を10 nmレベルまでに粉碎することは困難であるため、噴霧過程、焼成過程における粒成

長を抑制する必要がある。これまでの検討で、硝酸塩を原料として単相の  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4\text{-C}$  複合体(M=Mn, Fe)を作製することができたが、単相を得ることができる条件の範囲では合成のプロセス過程で粒成長が起こってしまうことが分かった。次項以降では、以下の3つの効果が得られることを期待して、カーボン源を噴霧熱分解用原料溶液に添加し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  複合体の合成を行う。

- ① 噴霧過程、焼成過程の還元雰囲気制御
- ② 粒成長抑止効果
- ③  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  とカーボンの効率的、かつ均一な複合化

### 3.3.3 カーボン源同時添加法による $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ 複合粒子の作製

これまでは  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の検討結果を報告してきたが、噴霧熱分解用原料溶液にカーボン源を添加する条件(以下、カーボン源同時添加法と呼ぶ)は  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の系で詳細に検討したので、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の結果を報告する。

噴霧熱分解用原料溶液にカーボン源としてグルコースを添加した。添加グルコース量と噴霧熱分解処理後の前駆体中の残存カーボン量を調査した。Fe 源として  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、Si 源として TEOS を用い、噴霧熱分解温度は  $800^\circ\text{C}$  とした。グルコース濃度が  $50 \text{ g/L}$  以下ではカーボンが残存しなかった。グルコース濃度( $58 \text{ g/L} \sim 150 \text{ g/L}$ )と残存カーボン量の関係を Fig.3-16 に示す。 $58 \text{ g/L}$  以上でカーボンの残存が確認され、グルコース添加量と残存カーボン量には比例関係があることが確認された。

続いて、 $100 \text{ g/L}$  の濃度でグルコースを添加し、噴霧熱分解法により得られた前駆体を  $\text{N}_2$  雰囲気下、 $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$  雰囲気下において  $800^\circ\text{C}$  で焼成した結果、 $\text{N}_2$  雰囲気下であっても、 $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$  雰囲気下であっても、一部 Fe まで還元されてしまうことが分かった。一方で、カーボン残存量が  $2.4 \text{ wt}\%$  の  $58 \text{ g/L}$  の条件で噴霧処理した前駆体では、 $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$ 、 $800^\circ\text{C}$  で焼成しても Fe のピークは確認されなかった。 $100 \text{ g/L}$  の条件で噴霧処理した前駆体に含まれるカーボン残存量は  $13.1\%$  であるため、前駆体内部にまで存在するカーボンが焼成中に強い還元雰囲気を作るため、Fe まで還元されてしまったものと考えられる。Fe が生成する下限の温度を調査するために、 $500^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  まで焼成温度を変えて焼成を行った結果、 $600^\circ\text{C}$  以上で Fe が生成することが明らかになった。 $500^\circ\text{C}$  では単相のシリケートが得られた。Fig.3-17 に  $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  で焼成した試料の XRD パターンを示す。今後は、 $500^\circ\text{C}$  下、 $\text{Ar}/\text{H}_2(1\%)$  を  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の基本条件とするが、焼成温度が低く、十分な結晶性が得られない可能性があるため、反応時間は 10 時間とした。

グルコース濃度、 $58 \text{ g/L}$ 、 $75 \text{ g/L}$ 、 $100 \text{ g/L}$  で作製した試料の XRD パターンを Fig.3-18 に、また残存カーボン量、結晶子サイズを Table.3-1 にまとめる。残存カーボン量が  $1.6 \text{ wt}\%$  のグルコース量が  $58 \text{ g/L}$  の条件でも、粒子径は  $23 \text{ nm}$  であることが分かった。また、グルコース量を  $100 \text{ g/L}$  まで増やすことにより、一次粒子径を  $12 \text{ nm}$  まで小さく

することに成功した。あらかじめカーボン源を噴霧用原料溶液に添加することにより、噴霧過程、および焼成過程における粒成長を阻害することができたのだと考えられる。100 g/L の濃度のグルコースを添加して作製した試料の TEM 像を Fig.3-19 に示す。カーボンの海の中に微細な 10~20 nm の  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  が分散している構造となっていることが分かった。

各試料の充放電特性を評価した結果を Fig.3-20 に示す。充電は CCCV(定電流/定電圧充電)条件で、充電容量が 250 mAh/g(1.5 Li)に達するまで充電した。また、カットオフ電圧は 1.5-5.0 V とし、レートは 0.1 C とした。グルコース濃度が高いほど残存カーボン量が多く、かつ一次粒子径が小さかったため、高い放電特性を示した。特に、100 g/L の系では、250 mAh/g 充電条件で 250 mAh/g の放電を示したので、クーロン効率(放電容量/充電容量)100%を達成した。電子伝導性、イオン電導性が著しく低いシリケート系においては、世界初の成果である。更に、Fig.3-21 に示すように、本製法で作製した試料は良好なサイクル特性を示した。シリケート系において、250 mAh/g の放電容量を 20 サイクルまで保った例はこれまで報告されていない。12 nm という非常に微細な粒子を得ることができたため、充放電過程における膨張収縮の影響を緩和することができたためであると考えられる。

ここで、カーボン源同時添加法により作製した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  複合体のカーボンの特徴を調査した。カーボン後付け法で作製した試料(Fig.3-14 の試料)、および 75 g/L のグルコースを添加してカーボン源同時添加法で作製した試料の XRD パターンを Fig.3-22 に示す。カーボン源同時添加法で作製した試料は斜方晶  $\text{Pmn}2_1(\beta)$ 、カーボン後付け法で作製した試料は単斜晶  $\text{P}2_1/\text{n}(\gamma)$  に帰属された。最終焼成温度が同時添加法では 500°C であったのに対し、カーボン後付け法では 700°C であったため(Fig.3-11 参照)、相違が出たと考えられる。Yabuuchi らは、焼成温度による  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  を調査しているが、本結果は Yabuuchi らの結果と一致する[2]。カーボン後付け法で得られた試料の結晶子サイズ、残存カーボン量は、それぞれ 48 nm、8.8 wt%であった。また、カーボン源同時添加法で得られた試料の結晶子サイズ、残存カーボン量は、それぞれ 20 nm、8.2 wt%であった。

得られた試料の FT-IR スペクトルを Fig.3-23 (1)に、カーボン源同時添加法により得られた試料、および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のラマンスペクトルを Fig.3-23 (2)に示す。カーボン源同時添加法により得られた試料のみ、 $1445\text{cm}^{-1}$ 、 $1505\text{cm}^{-1}$  にピークを有していた。これらのピークは、通常炭酸塩の  $\nu_3$  伸縮振動に帰属される[7]。しかしながら、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のラマンスペクトルに観察された  $\nu_1$  対称伸縮振動に帰属される  $1085\text{cm}^{-1}$  のピークが、カーボン源同時添加法により得られた試料のスペクトルには観察されなかった。これは、カーボン源同時添加法により得られた試料中には炭酸塩が存在しないことを示唆している。また、カーボン源同時添加法により得られた試料のラマンスペクトルには、 $1300\text{cm}^{-1}$  付近、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが観察されたが、それぞれグラファイト構造

由来の G-band と欠陥由来の D-band に帰属される[8]。また、FT-IR スペクトルの  $1450\text{cm}^{-1}$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$  のピークは芳香族カーボンの C=C 伸縮振動にも帰属される[9]。一方で、芳香族の C-H 面外変角振動に帰属される  $700\text{-}900\text{cm}^{-1}$  の強いピークは観察されなかった。以上のことから、カーボン源同時添加法により得られた試料表面にはグラフェンライクな導電性の高いカーボンが存在していると考えられる。カーボン源同時添加法によりグラフェンライクなカーボンが得られた理由は明らかではない。Fe 触媒存在下でグラフェンライクなカーボンが生成されやすいという報告があるが[10]、噴霧熱分解初期過程の Fe イオンが触媒として働いている可能性が考えられる。

また、その他のピークとして、Si-O-Fe 振動に帰属されるピークが  $800\text{cm}^{-1}$  付近に、COO、C-O 振動に帰属されるピークが  $1260\text{cm}^{-1}$  と  $1650\text{cm}^{-1}$  付近に観察された[11, 12]。ここで、Fig.3-24 にカーボン源同時添加法で作製した  $\text{LiFePO}_4$ 、および他社  $\text{LiFePO}_4$  の電解液への分散性を観察した結果を示す。カーボン源同時添加法で作製した  $\text{LiFePO}_4$  は電解液に良好に分散しているが、他社の  $\text{LiFePO}_4$  は分散していないことが分かる。これは、カーボン源同時添加法で作製された表面のカーボンはカルボキシル基(-COOH)などの親水性官能基を有するため、親水性溶媒であるカーボネート系電解液に分散したものと考えられる。カーボン源同時添加法で作製した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  複合体も同様に、電解質溶媒との濡れ性が高いことが想定される。結果として、正極とした場合に正極細部まで電解質が容易に浸透できるものと考えられる。特に、カーボン源同時添加法で得られた試料は Fig.3-19 に示すようにカーボンの海の中に微細な  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  が分散している状態であるので、カーボンと電解液の濡れ性は重要となる。噴霧熱分解法における炉内の雰囲気は水蒸気雰囲気のため、親水性の官能基が残存すると推測している。

カーボン源同時添加法、およびカーボン後付け法で作製した試料の充放電特性を評価した結果を Fig.3-25 に示す。2 サイクル目の放電容量は、カーボン源同時添加法で作製した試料は  $219\text{ mAh/g}$ 、カーボン後付け法で作製した試料は  $129\text{ mAh/g}$  であった。カーボン源同時添加法で作製することにより、カーボン量は同程度あったものの高い放電容量を得ることができた。

カーボン源同時添加法により、電子伝導性、イオン導電性が著しく低いシリケート系材料の特性を引き出すことに成功した。カーボン源同時添加法の利点は以下の 4 点であると考えられる。

- ① 焼成時にカーボン源が還元雰囲気を作り、低温で  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元されるため、シリケート相を得るために  $700^\circ\text{C}$  以上の高温で焼成をする必要がなくなる。
- ② また、噴霧過程、および焼成過程における粒成長を阻害することのできるため、粉砕処理では得られない  $20\text{ nm}$  以下の微細粒子を得ることができる。
- ③ 得られたカーボンは親水性の官能基を有するため電解液との濡れ性が良く、正極とした場合に正極細部まで電解液が容易に浸透できる。
- ④ カーボン後付け法と比較して、均一なカーボン被覆を得ることができる。

ここまでの検討により、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  で 250 mAh/g の放電容量を達成した。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  においても同様の条件で検討を行った。グルコース濃度は 100 /gL を採用した。また、Mn は Fe と比較して還元されにくく、カーボン存在下で 700°C 焼成を行っても Mn まです還元されないため、700°C、2 時間の条件で焼成を行った。カーボン同時添加法で得られた、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ 、および  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  の XRD パターンを Fig.3-26 に示す。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  の結晶子サイズは 19 nm、残存カーボン量は 11.2 wt% であった。Fig.3-27 に得られた  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の充放電結果を示す。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  においても、1 Li 以上の 240 mAh/g (1.45 Li) の放電容量を得ることができた。

Fig.3-28 に  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  のサイクル特性結果を示す。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  では 250 mAh/g 条件でも良好なサイクル特性を得ることができたが、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  ではサイクル毎に放電容量が低下した。200 mAh/g 条件下では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  でも良好なサイクル特性を示した。既報の報告と同様に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較して  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性が悪いことが明らかになったが、200 mAh/g 条件下で 20 サイクルまで  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  のサイクル特性が良好であった例は、高圧化で 10-15 nm の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  を合成した Zhang らの報告など少数である [13]。

Fig.3-29 にカーボン源同時添加法で作製した、高電位タイプとして期待されているオリビン型  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{PO}_4\text{-C}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  の 2 サイクル目の放電特性を示す。シリケート系、特に  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の作動電位が低いことが分かる。Fig.3-30 に各試料のエネルギー密度 (Wh/kg) を示す。エネルギー密度は、以下の式 (5-1) で求めることができる。

$$\text{エネルギー密度 (Wh/kg)} = \text{作動電位 (V)} \times \text{放電容量 (Ah/kg)} \quad (5-1)$$

各試料のエネルギー密度は、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{PO}_4\text{-C}$  : 607.8 Wh/kg,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  : 717.6 Wh/kg,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  : 635.8 Wh/kg であった。放電容量の差は約 1.5 倍あるにも関わらず、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{PO}_4\text{-C}$  と  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  のエネルギー密度の差は 1.05 倍、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{PO}_4\text{-C}$  と  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  のエネルギー密度の差は 1.18 倍であった。従って、シリケート系の実用化を実現するためには、Mn 系のサイクル特性を向上し、更に内部抵抗を低減することにより作動電位を向上させることが必須課題となる。

第 4 章においては、XANES による局所分析を行い、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  特有のサイクル特性劣化原因の解明を行う。

### 3.4 まとめ

- 噴霧熱分解法により得られた前駆体を焼成することにより、シリケート相を得ることができた。
- 噴霧熱分解用原料溶液にグルコースを添加することにより、低温での単相合成が可能になった。更に、残留カーボンが噴霧熱分解過程、焼成過程における粒成長を防ぎ、20 nm 以下の微細な粒子を得ることができた。
- また、噴霧熱分解用原料溶液にグルコースを添加することにより、親水性のカーボンが表面に形成され、電解液との濡れ性が改善した。
- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  で 250 mAh/g、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  で 240 mAh/g の放電容量を得ることができた。
- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  系では 1.5 Li(250 mAh/g)の条件下でも良好なサイクル特性を有していたが、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  の系では 1.5 Li の条件ではサイクル毎に放電容量が低下した。1.25 Li(200 mAh/g)条件下では良好なサイクル特性を示した。既報の報告と同様に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較して  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性が悪いことが明らかになった[14]。

既報の報告と同様に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較して  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性が悪いことが明らかになった[14]。次に、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムの解明を行った。

また、将来の課題としてカーボン量の低減化が残されている。リチウムイオン電池において、導電性カーボンは充放電には直接関与しないため、カーボン量が増加するとエネルギー密度の低下につながる。製法の更なる工夫において、10 wt%以下のカーボン量下でも 250 mAh/g に放電容量を示す目指す必要がある。

### 3.5 参考文献

- [1] B. Shao, I. Taniguchi, *Electrochim. Acta*, **128**, 156 (2014)
- [2] N. Yabuuchi, Y. Yamakawa, K. Yoshii, S. Komaba, *Dalton Trans.*, **40**, 1846 (2011)
- [3] T. Masese, Y. Orikasa, C. Tassel, J. Kim, T. Minato, H. Arai, T. Mori, K. Yamamoto, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *Chem. Mater.*, **26**, 1380 (2014)
- [4] T. Masese, C. Tassel, Y. Orikasa, Y. Koyama, H. Arai, N. Hayashi, J. Kim, T. Mori, K. Yamamoto, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10206 (2015)
- [5] D. Lv, J. Bai, P. Zhang, S. Wu, Y. Li, W. Wen, Z. Jiang, J. Mi, Z. Zhu, Y. Yang, *Chem. Mater.*, **25**, 2014 (2013)
- [6] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13031 (2011)
- [7] N. Tian, C. Hua, Z. Wang and L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 14173 (2015)  
Supporting Information.
- [8] M. R. Nunes, G. M. Perez, L. F. Loguercio, E. W. Alves, N. L.V. Carreño, J. L. Martins and I. T. S. Garcia, *J. Braz. Chem. Soc.*, **22** [11], 2027 (2011)
- [9] 機器分析の手引き、化学同人 (1982) p.p. 1-13
- [10] A. Tanaka, S. H. Yoon, I. Mochida, *Carbon*, **42**, 591 (2004)
- [11] K. Duczmal, M. Darowska and E. D. Raczyn'ska, *Vibrational Spectroscopy*, **37**, 77-82 (2005).
- [12] Q. Deng, J. Xue, W. Zou, L. Wang, A. Zhou and J. Li, *J. Electroanal. Chem.*, **761**, 74 (2016)
- [13] M. Zhang, Q. Chen, B. Miao, S. Liu, *J. Solid State Electr.*, **19**, 943 (2015)
- [14] A. Manthiram, T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, *Chem. Mater.*, **22**, 5754 (2010)

**コイン電池の構成部品**

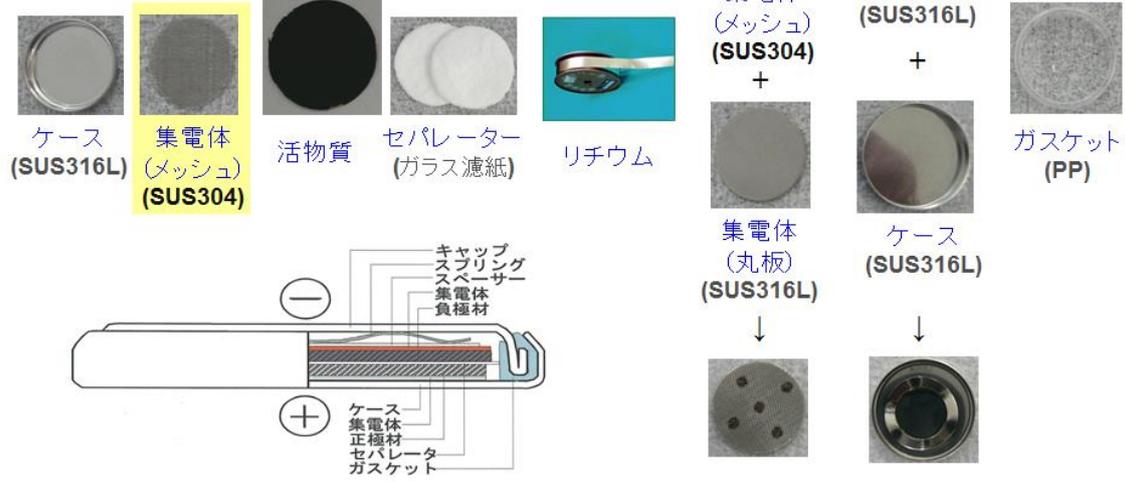


Fig.3-1 コイン電池の構成部品

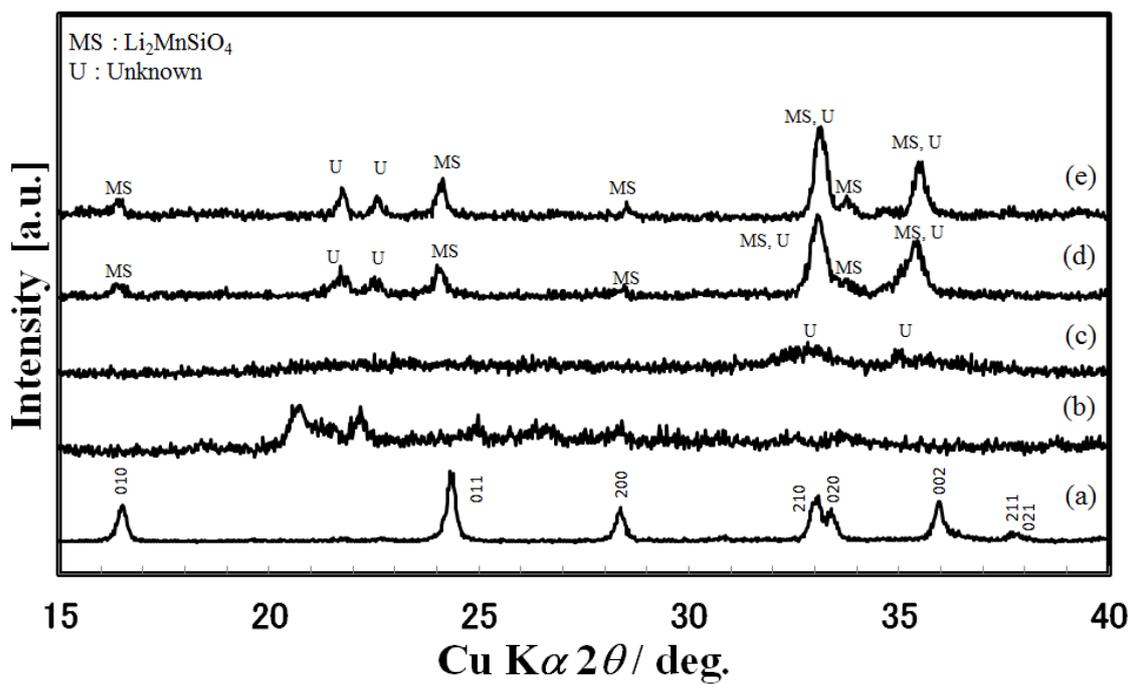


Fig.3-2 各種温度で試作した試料の XRD パターン  
 (a)固相法、(b)250°C、(c)500°C、(d)700°C、(e)900°C

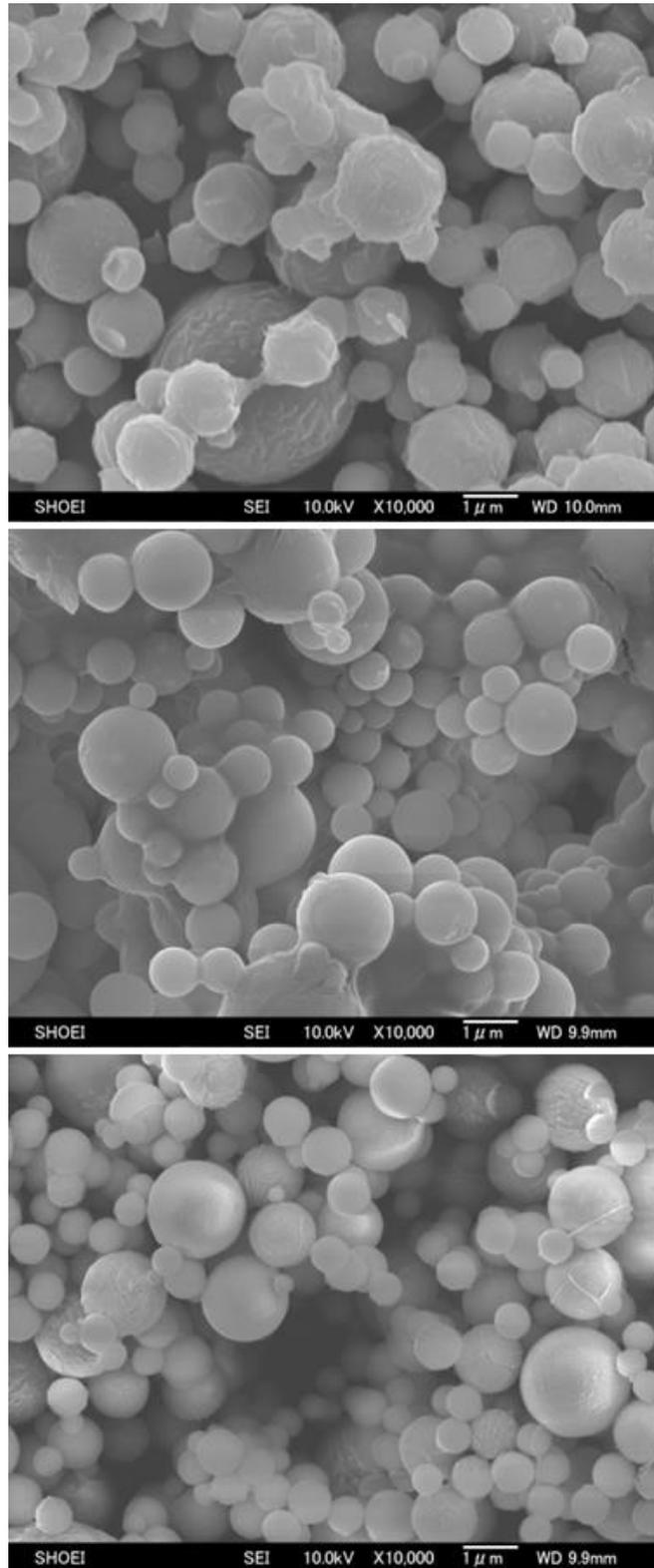


Fig.3-3 各種温度で試作した試料のSEM像  
上：250℃、中：500℃、下：700℃

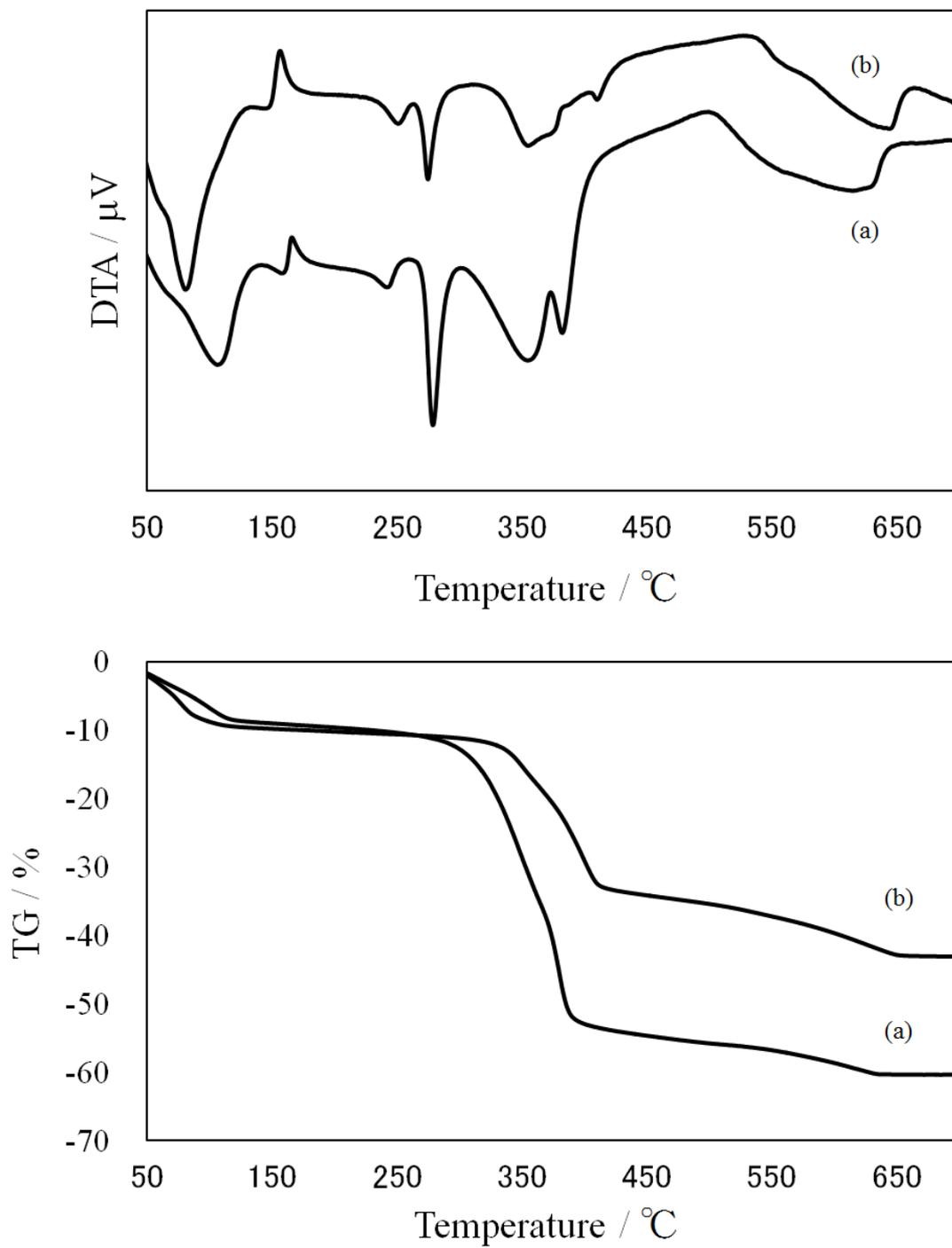


Fig.3-4 250°C噴霧(a)、および 500°C噴霧(b)、サンプルの TG-DTA データ

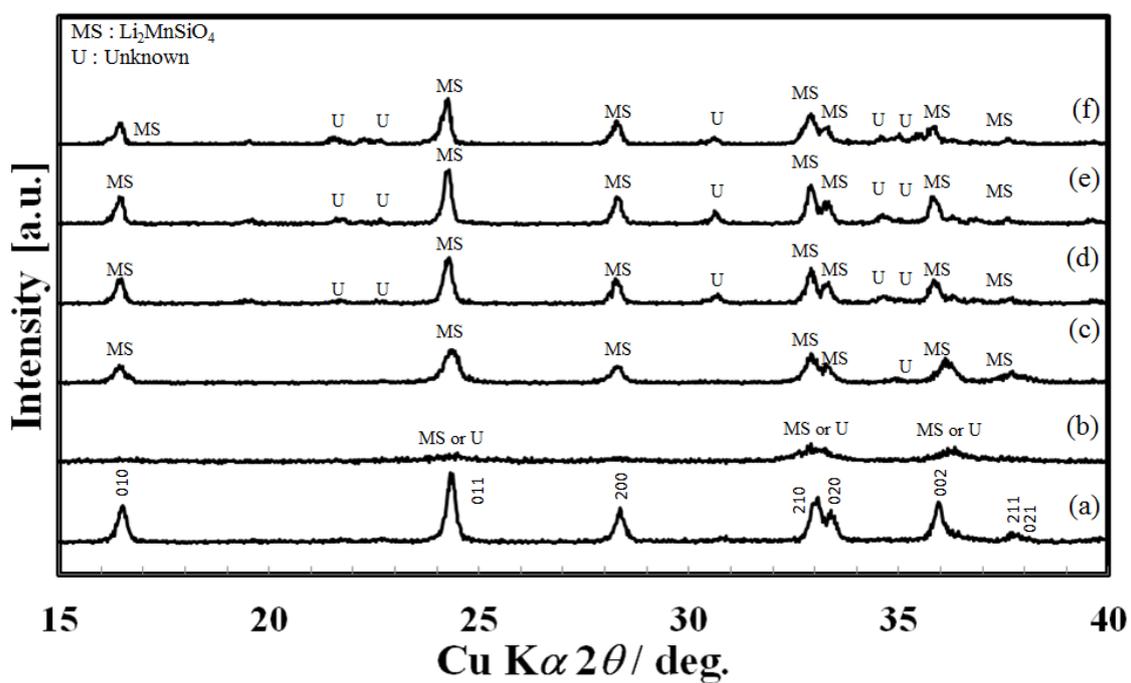


Fig.3-5 得られたサンプルの XRD パターン  
 (a) 固相法、(b)500°C(Ar/H<sub>2</sub>(1%))、(c) 600°C(Ar/H<sub>2</sub>(1%))  
 (d) 700°C(Ar/H<sub>2</sub>(1%))、(e) 800°C(Ar/H<sub>2</sub>(1%))、(f) 800°C(N<sub>2</sub>)

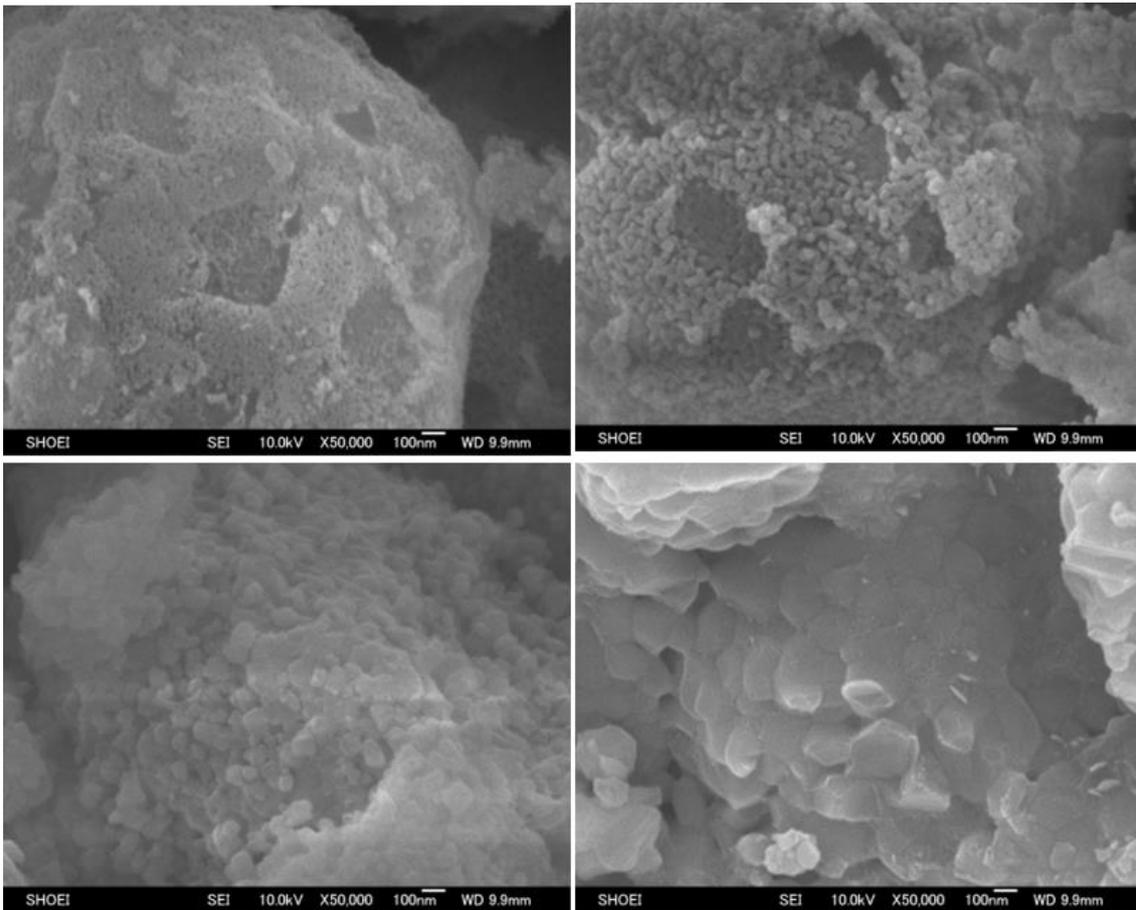


Fig.3-6 各種温度で熱処理した試料の SEM 像

左上：500℃、右上：600℃

左下：700℃、右下：800℃

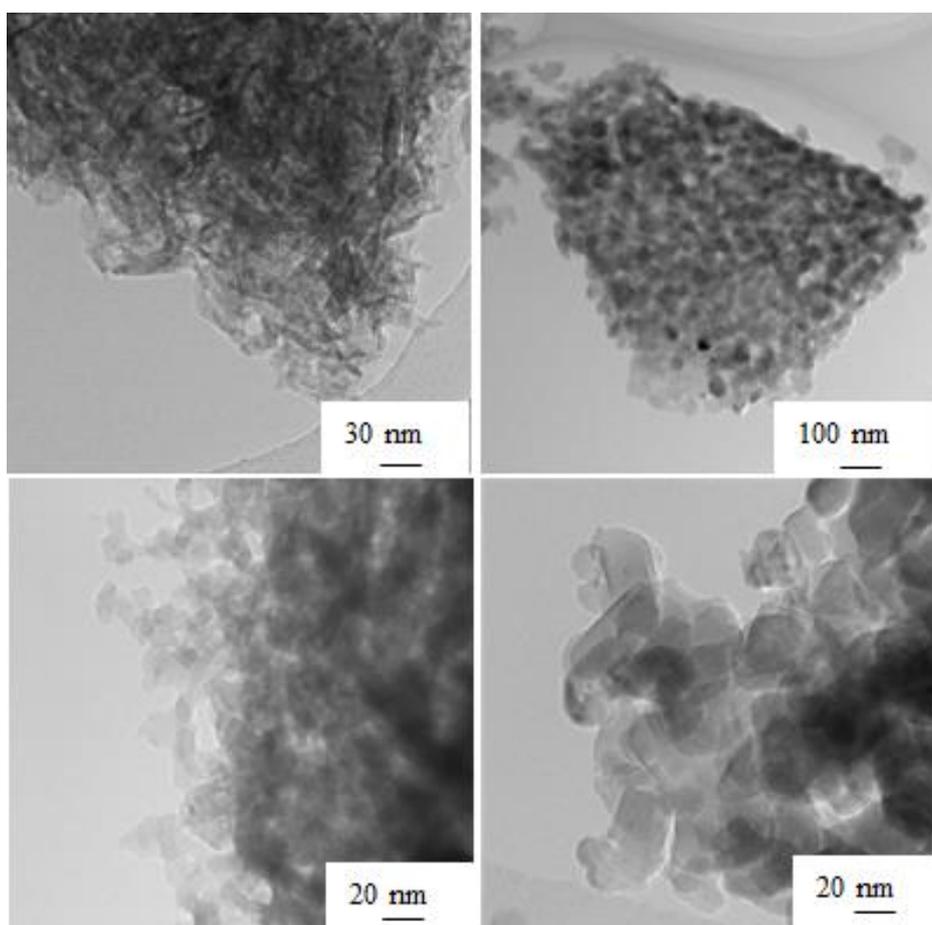


Fig.3-7 解砕サンプルの TEM 像  
左：500℃熱処理サンプル、右：600℃熱処理サンプル

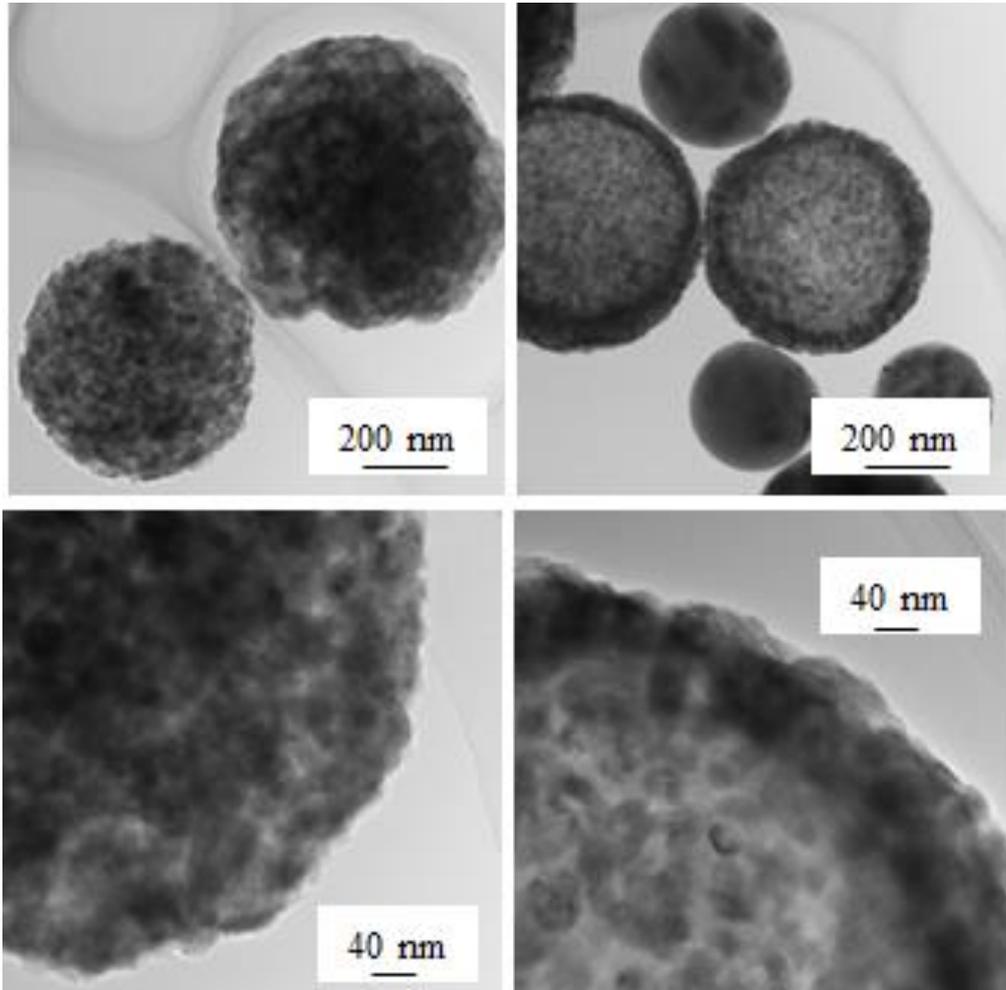


Fig.3-8 各サンプルの TEM 像

左：600°C噴霧サンプル、右：900°C噴霧サンプル

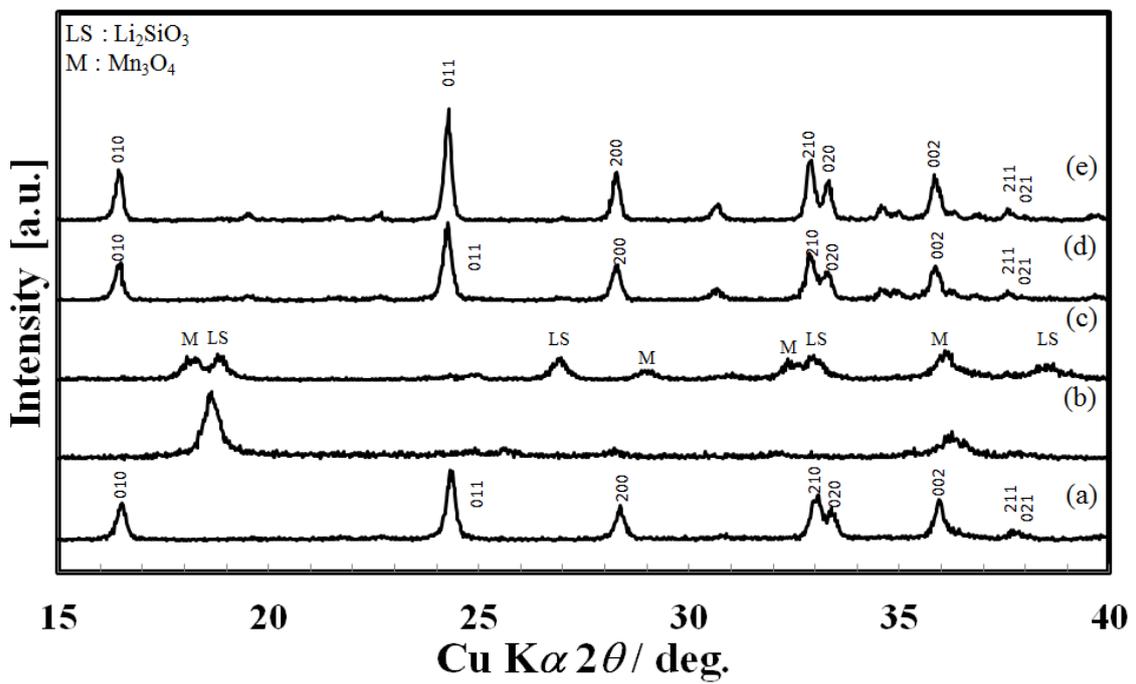


Fig.3-9 噴霧熱分解法により得られた前駆体を焼成したサンプルの XRD パターン  
(a)固相法、(b)600°C噴霧前駆体、(c)600°C、(d)700°C、(e)800°C

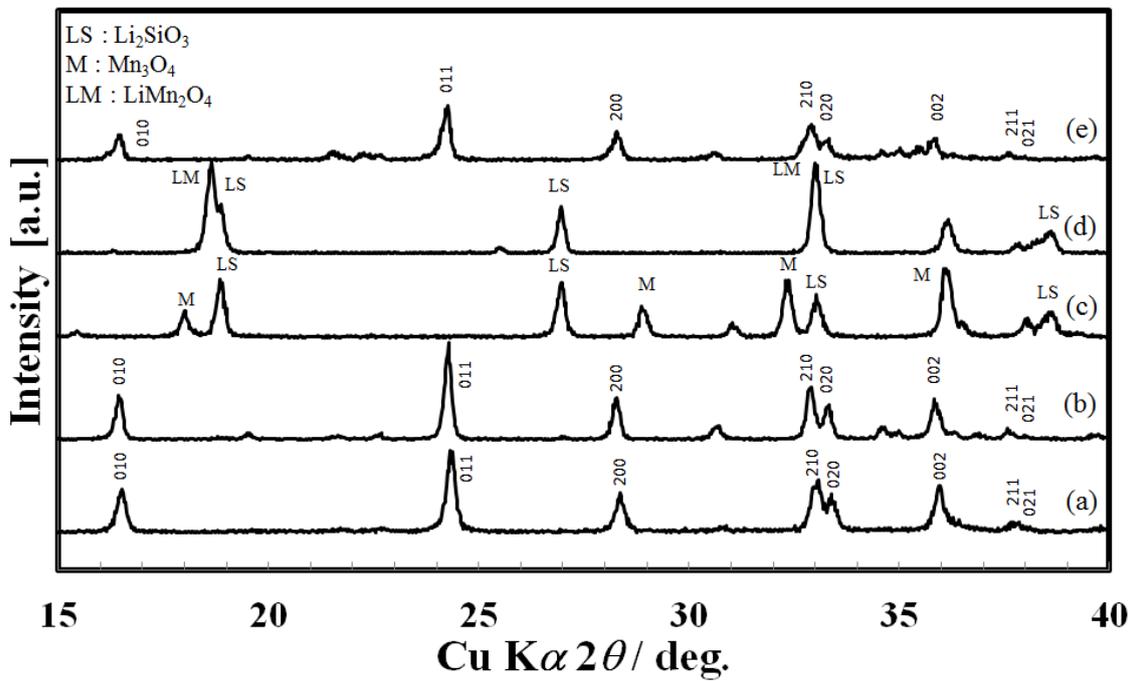


Fig.3-10 600°Cで噴霧し、800°C、各種雰囲気下で焼成したサンプルの XRD パターン  
 (a)固相法、(b)酢酸原料を用いて 250°Cで噴霧し、800°C、 $\text{N}_2$  雰囲気下で焼成  
 (c)  $\text{N}_2$  雰囲気、(d) 大気下、(e)  $\text{Ar}/\text{H}_2$  雰囲気

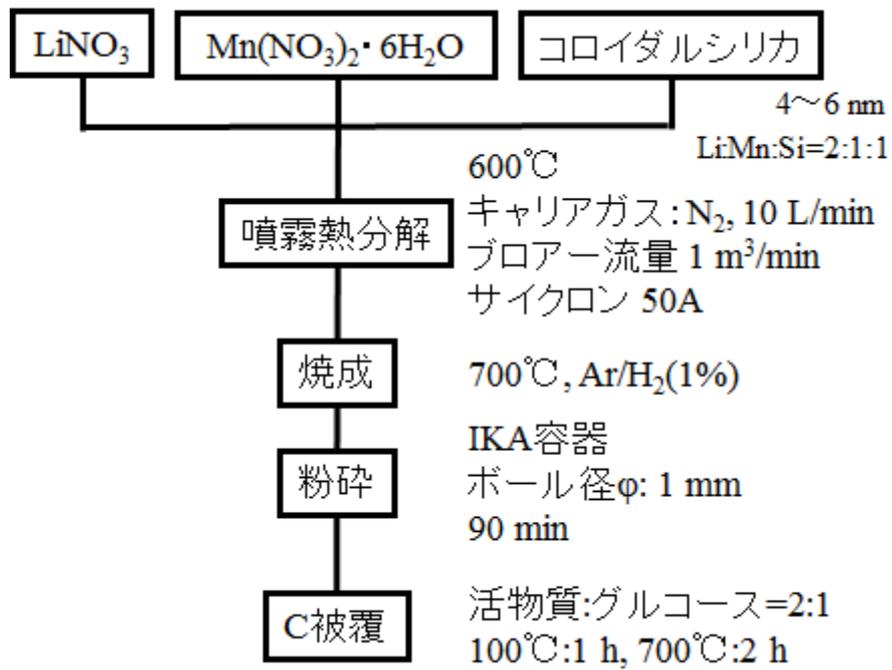


Fig.3-11 Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> 基本プロセスとカーボン被覆条件

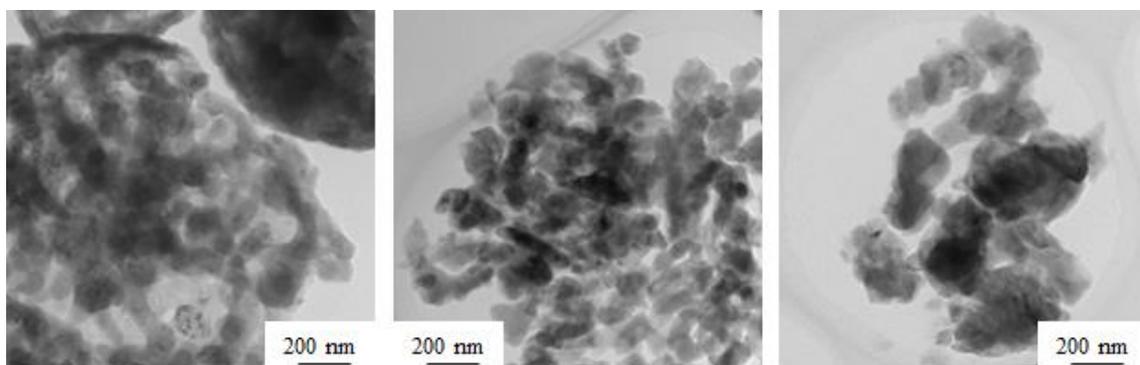


Fig.3-12 各サンプルの TEM 像

左：600°C噴霧、700°C焼成後、中：粉碎後、右：カーボン被覆処理後

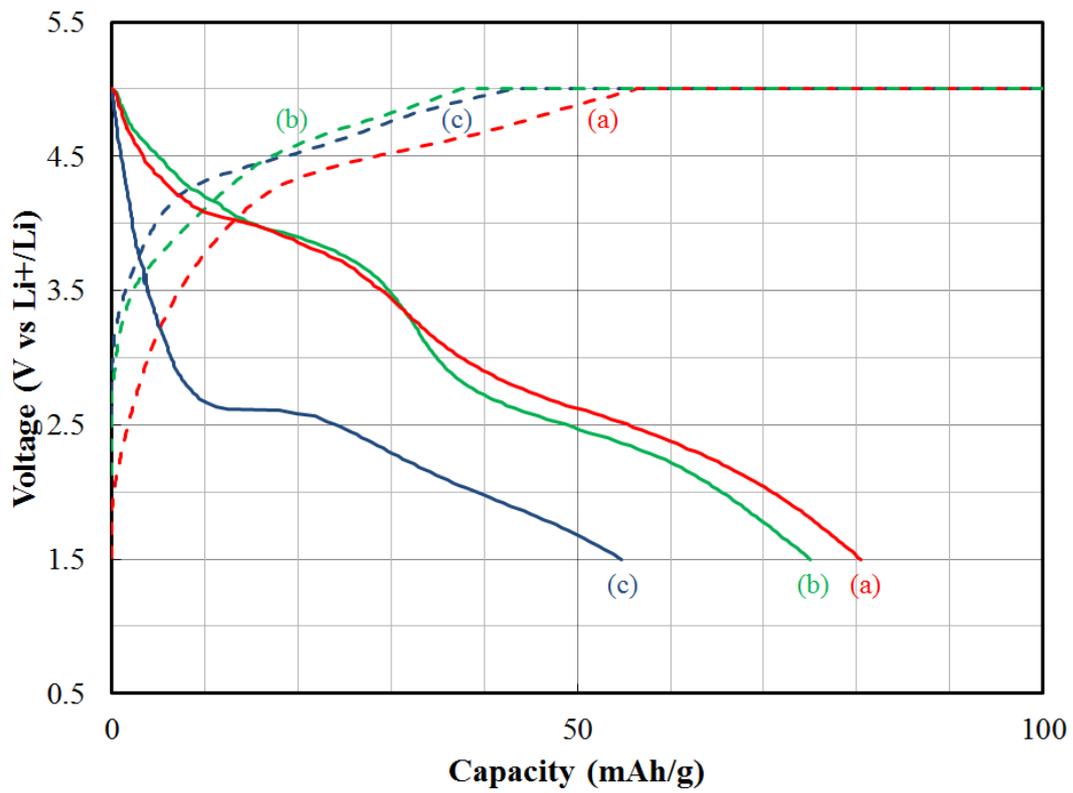


Fig.3-13 カーボン被覆後  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  サンプルの 2~4 サイクル目の充放電特性  
 (a)2 サイクル目、(b)3 サイクル目、(c)4 サイクル目  
 点線：充電曲線、実線：放電曲線

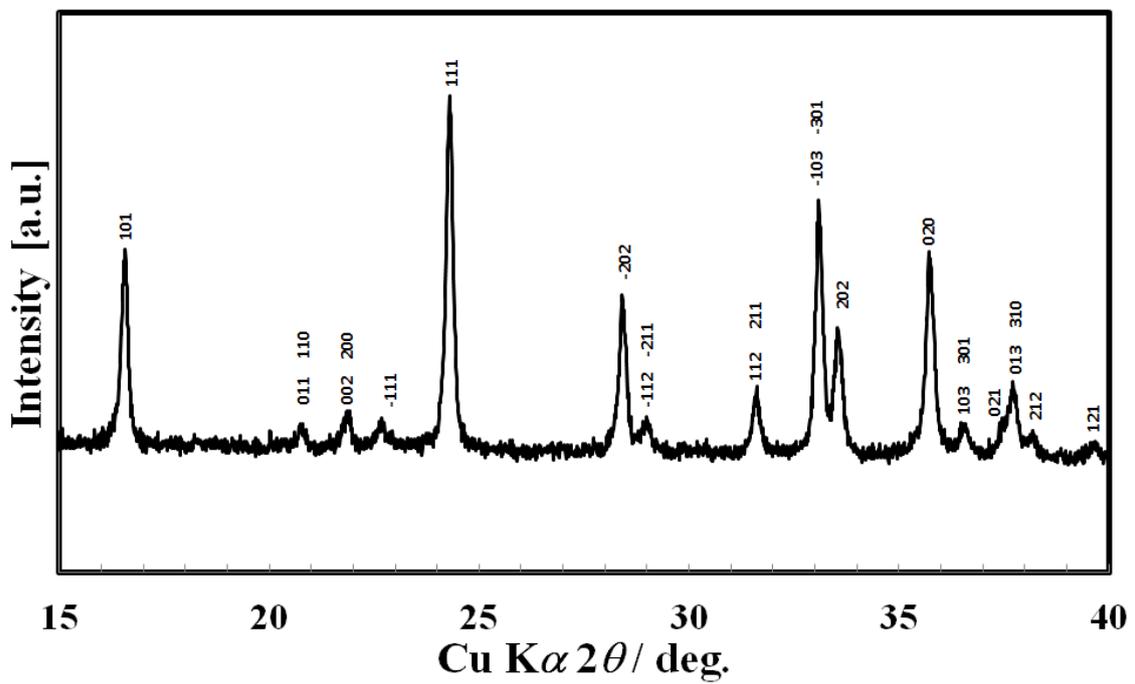


Fig.3-14 遊星ボールミルにて粉碎処理を行った  
 カーボン被覆後  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  サンプルの XRD パターン

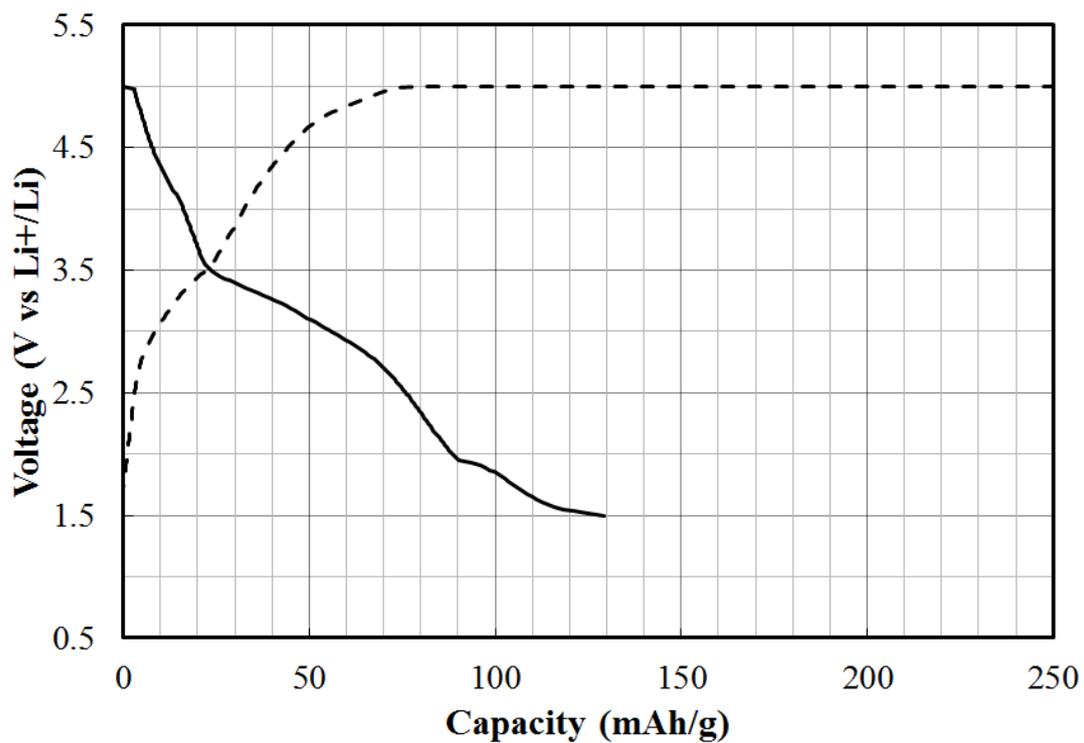


Fig.3-15 遊星ボールにて粉碎した前駆体に  
 カーボン被覆処理をした  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  サンプルの 2 サイクル目の充放電特性  
 点線：充電曲線、実線：放電曲線

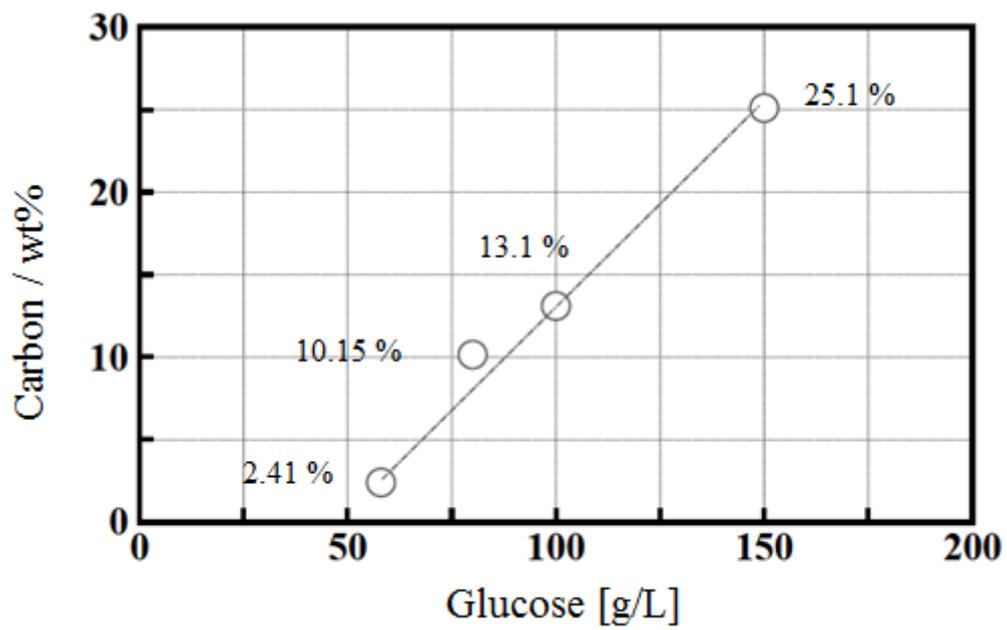


Fig.3-16 グルコース濃度と前駆体の残存カーボン量の関係

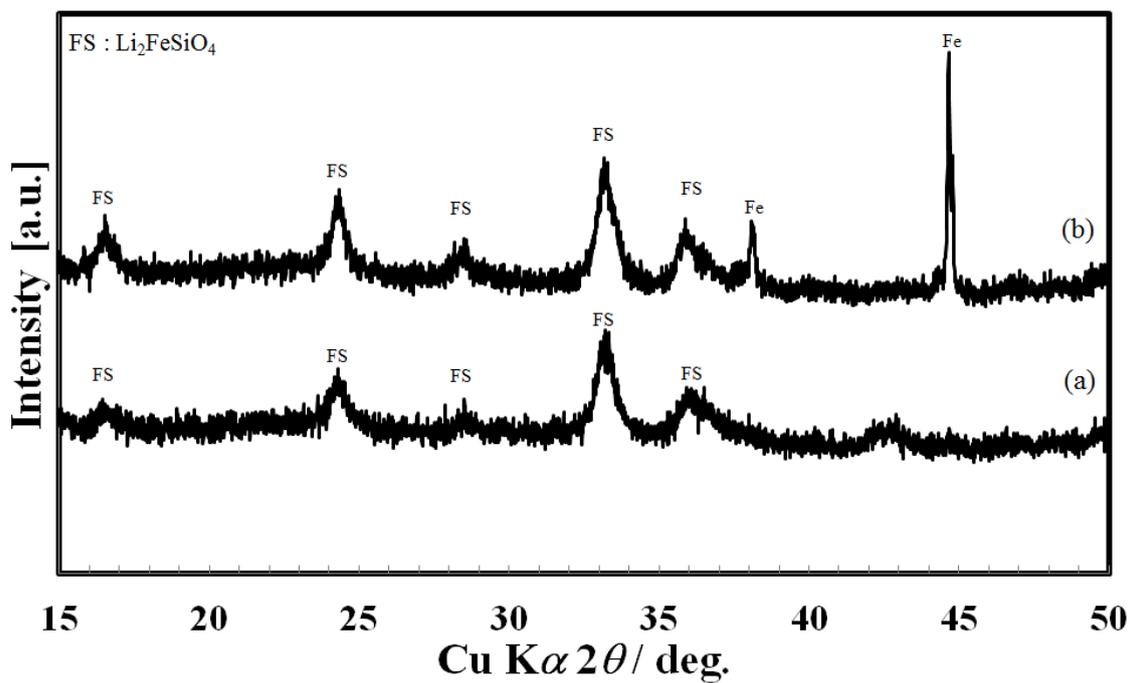


Fig.3-17 100 g/L の濃度でグルコースを添加し作製した前駆体を、  
 Ar/H<sub>2</sub>(1%)下、500°C、600°Cの条件で焼成した試料の  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の XRD パターン  
 (a) 500°C, (b) 600°C

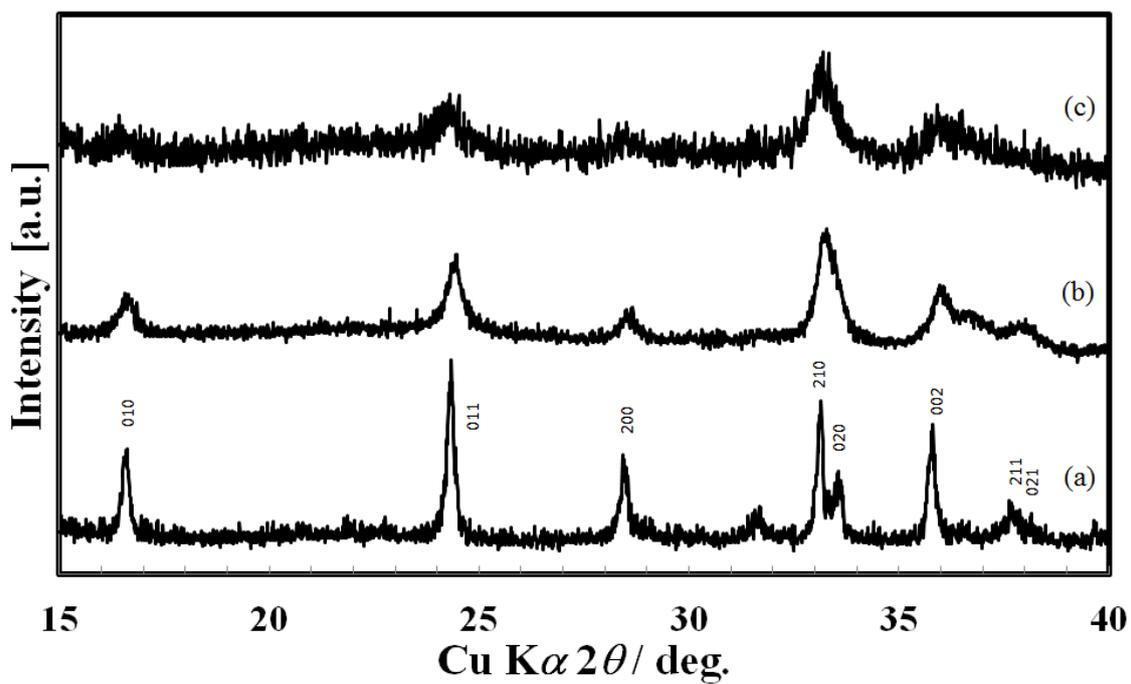


Fig.3-18 各グルコース濃度で作製したサンプルの XRD パターン  
(a)58 g/L、(b)75 g/L、(c) 100 g/L

Table.3-1 各サンプルの残存カーボン量、および結晶子サイズ

Concentration of Glucose solution(g/L)	58	75	100
Carbon content of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ (wt %)	1.6	8.2	10.0
Crystallite size (nm)	23	20	12

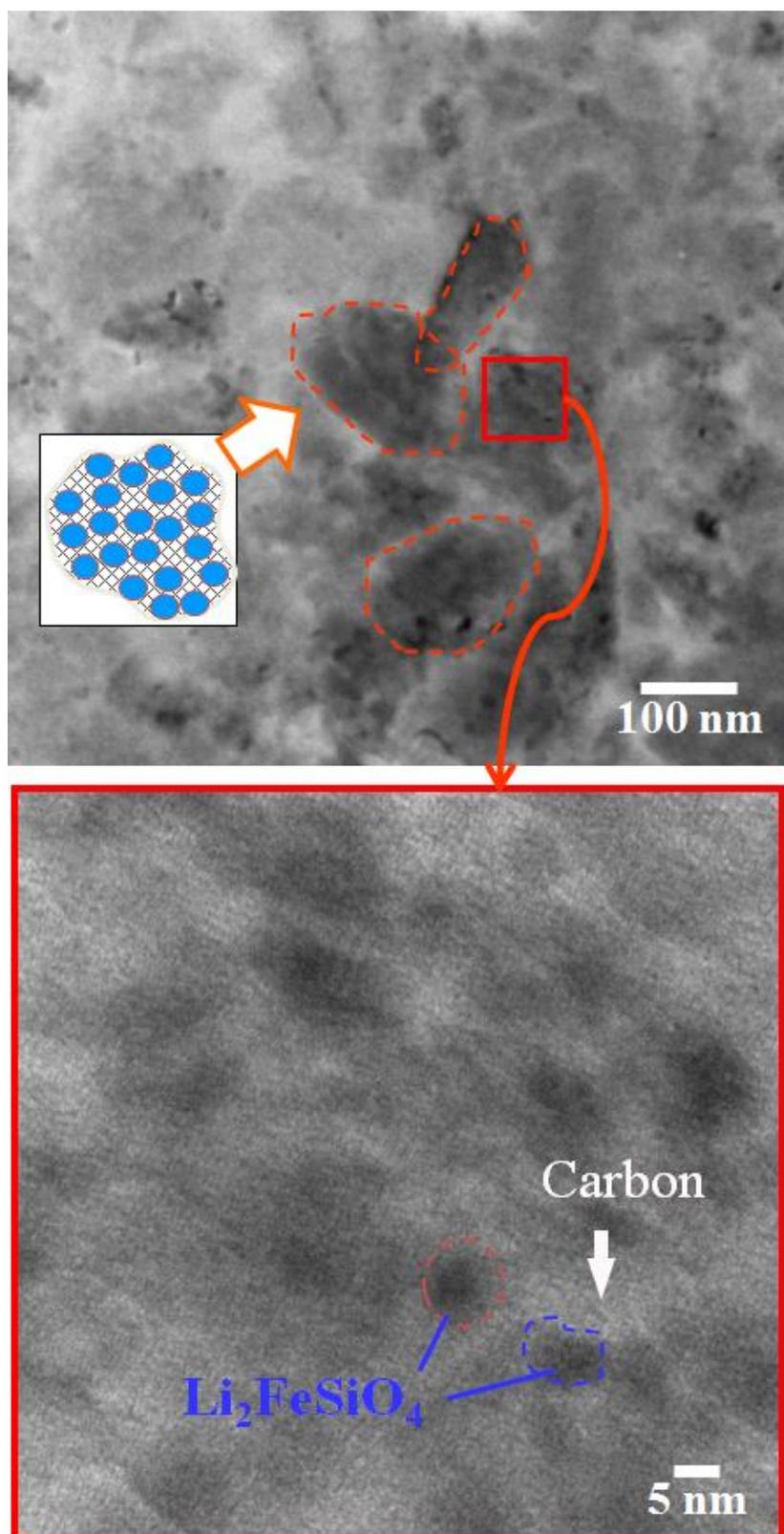


Fig.3-19 各グルコース濃度 100 g/L で作製した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  の TEM 像

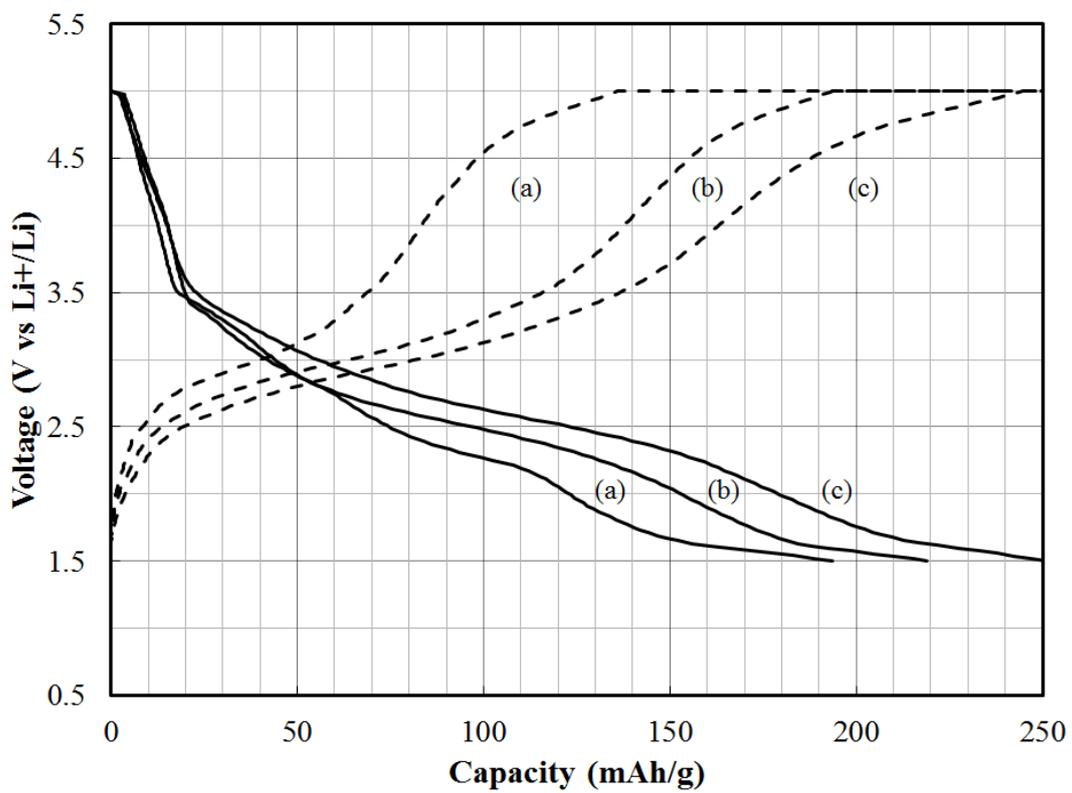


Fig.3-20 各サンプルの2サイクル目の充放電特性

(a)58 g/L、(b)75 g/L、(c) 100 g/L

点線：充電曲線、実線：放電曲線

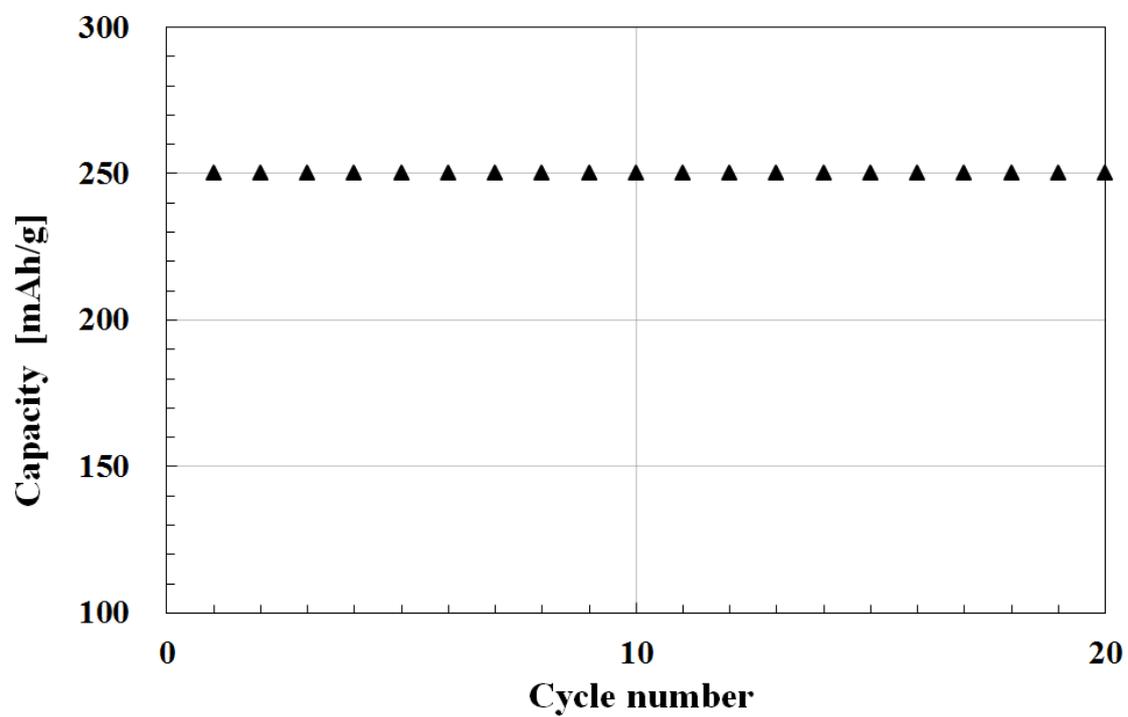


Fig.3-21 250mAh/g 充放電条件で充放電した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  のサイクル特性

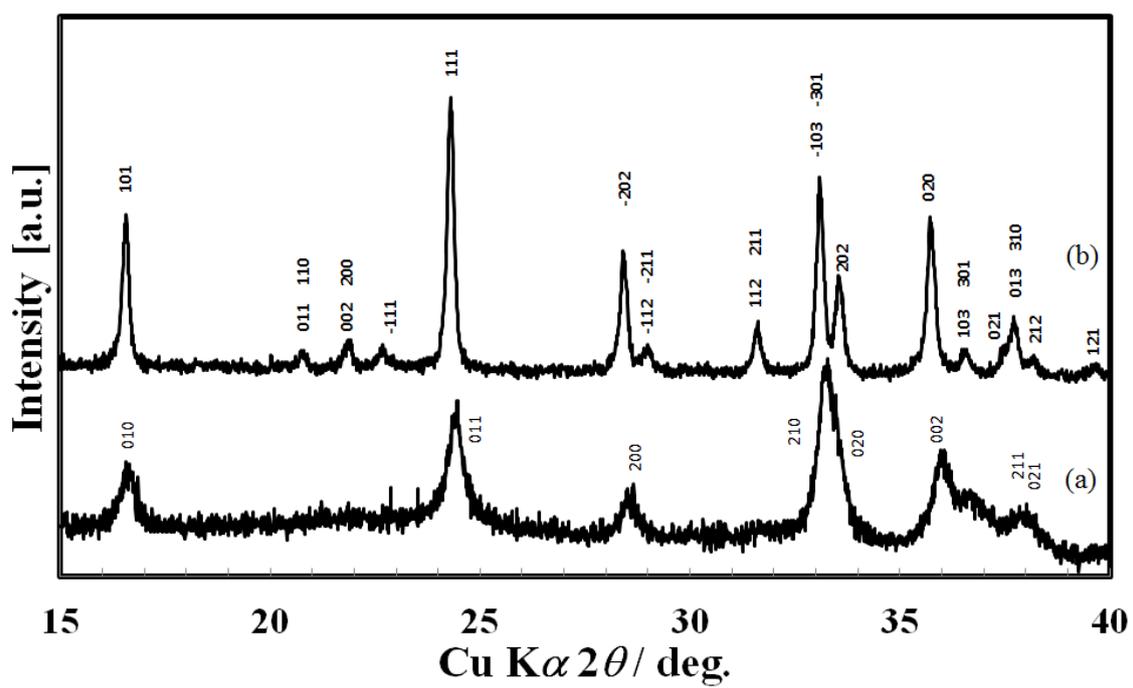


Fig.3-22 カーボン源同時添加法(a)、およびカーボン後付け法(b)で作製した試料の XRD パターン

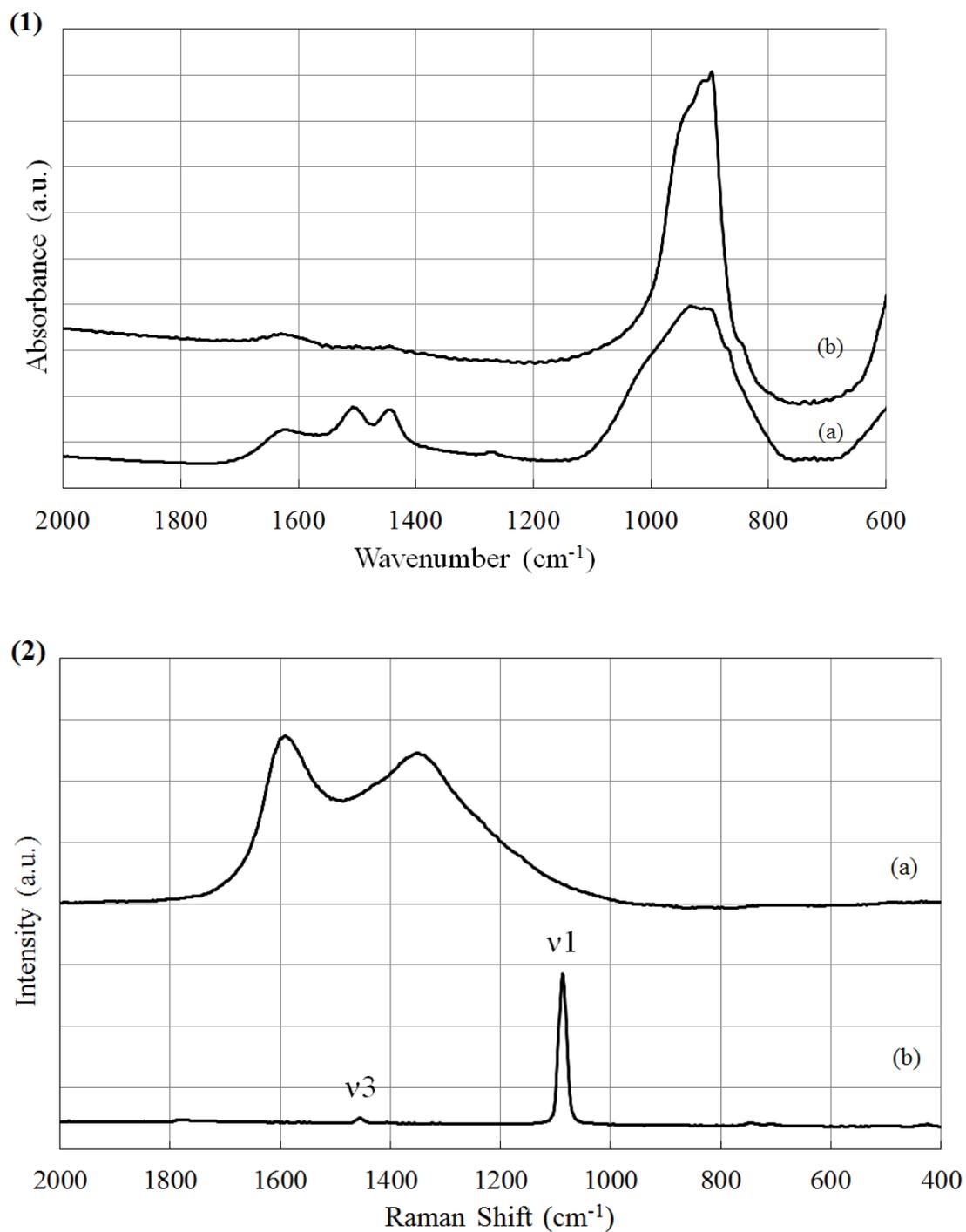


Fig.3-23 カーボン源同時添加法(a)、およびカーボン後付け法(b)で作製した試料のFT-IR スペクトル(1)、カーボン源同時添加法で作製した試料(a)、および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (b)のラマンスペクトル(2)

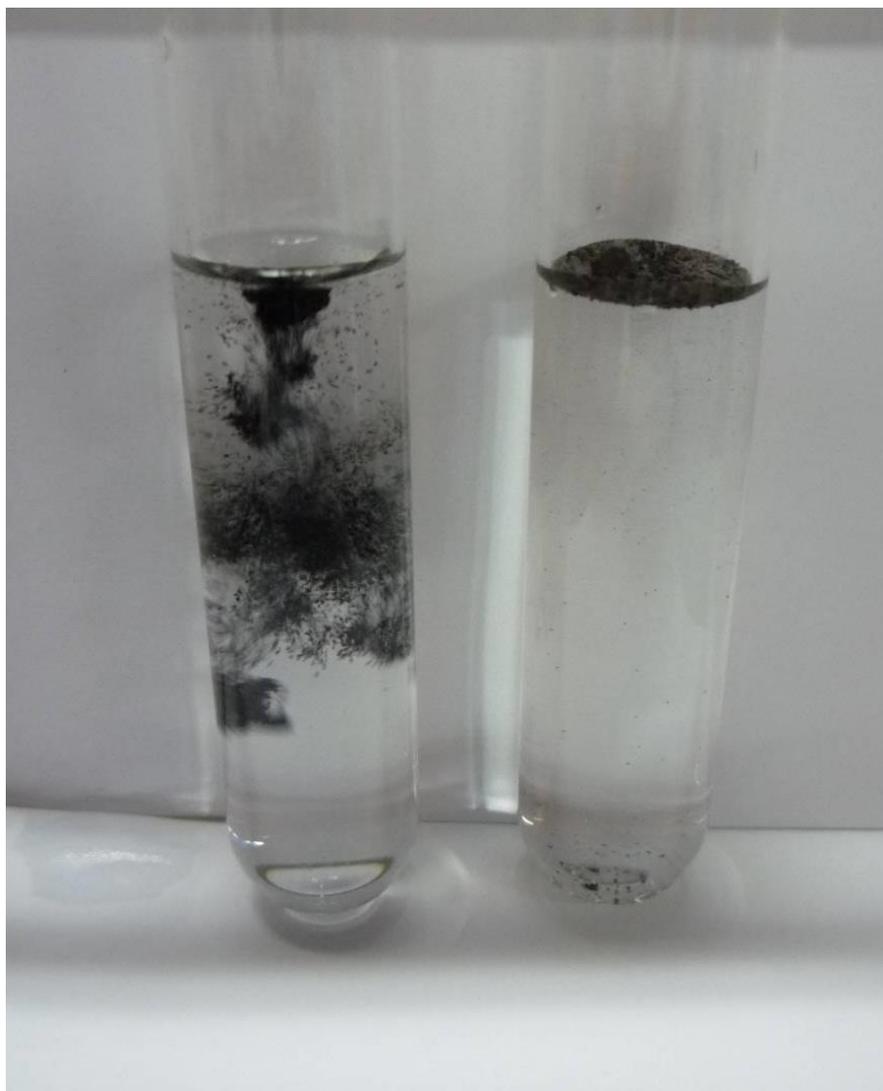


Fig.3-24 カーボン同時添加法で作製した  $\text{LiFePO}_4$ (左)、  
および他社  $\text{LiFePO}_4$ (右)の電解液への分散性、

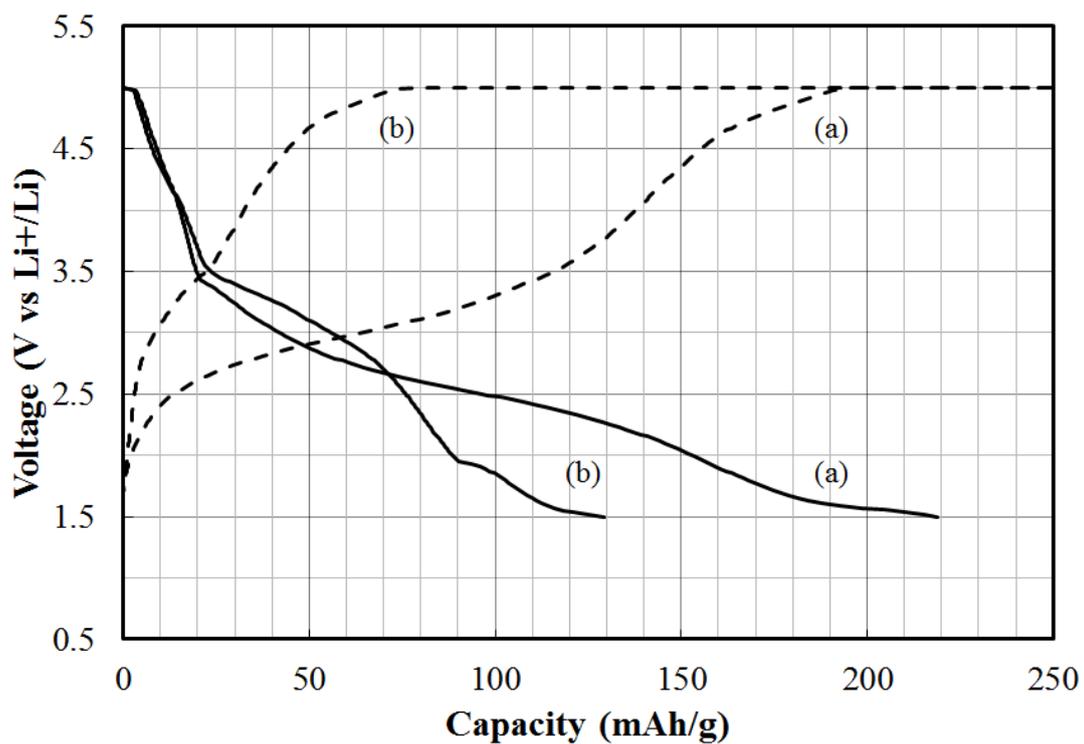


Fig.3-25 カーボン同時添加法(a)、およびカーボン後付け法(b)で作製した試料の2サイクル目の充放電特性  
 点線：充電曲線、実線：放電曲線

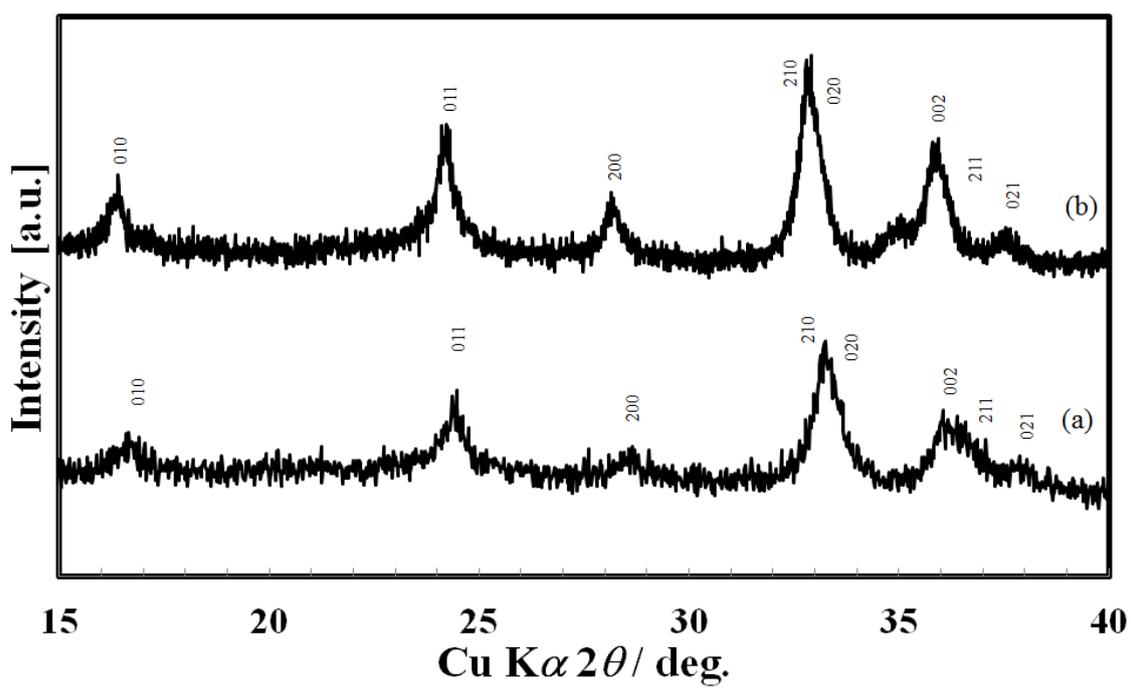


Fig.3-26 100 g/L グルコース濃度で作製した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (a),  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (b)の XRD パターン

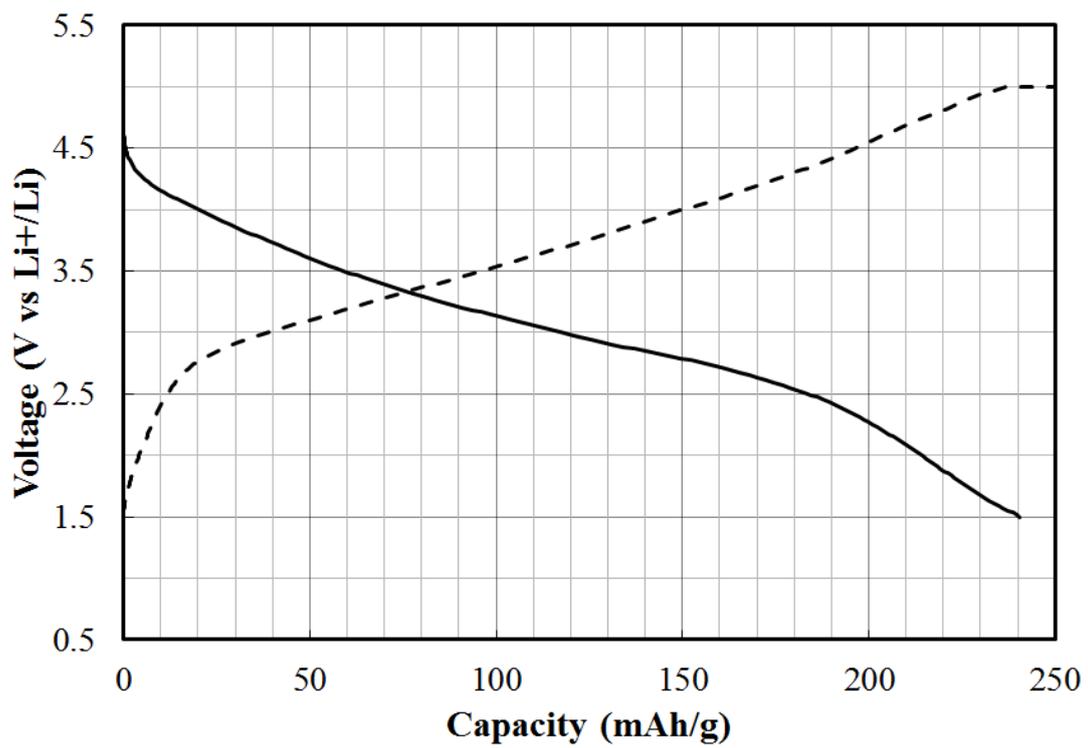


Fig.3-27 グルコース濃度 100 g/L の条件で作製した  
 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の 2 サイクル目の充放電特性  
 点線：充電曲線、実線：放電曲線

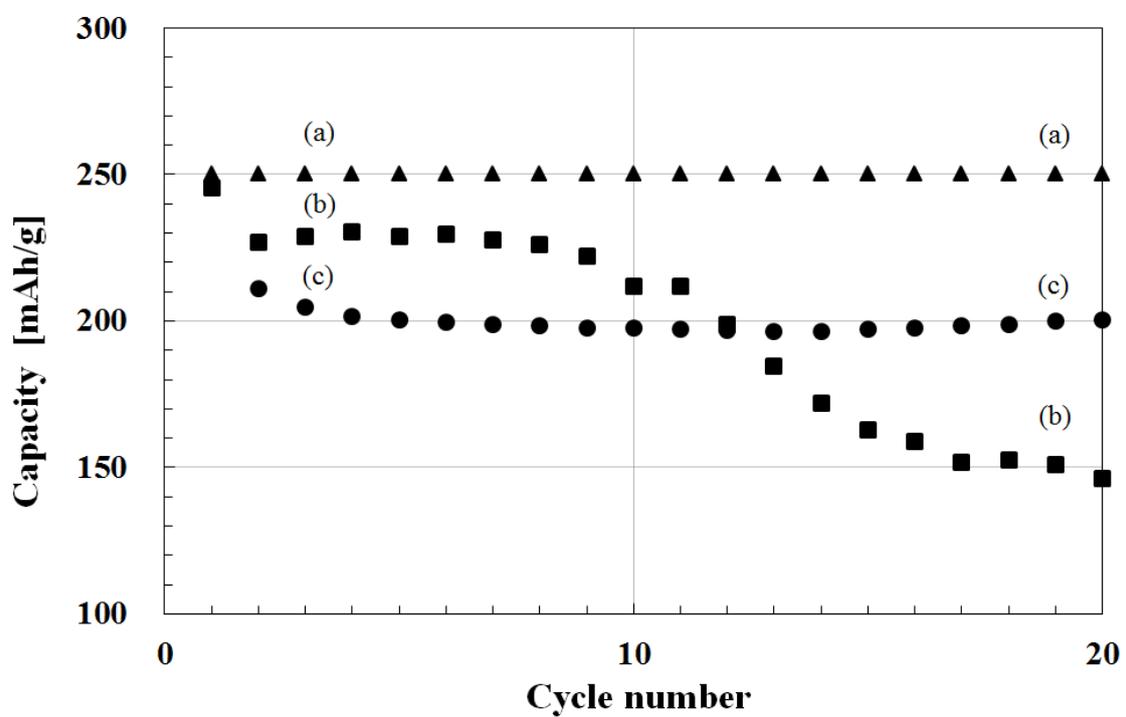


Fig.3-28  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  のサイクル特性  
 (a)  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$  の 250mAh/g 条件、(b) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  の 250mAh/g 条件  
 (c)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  の 200mAh/g 条件

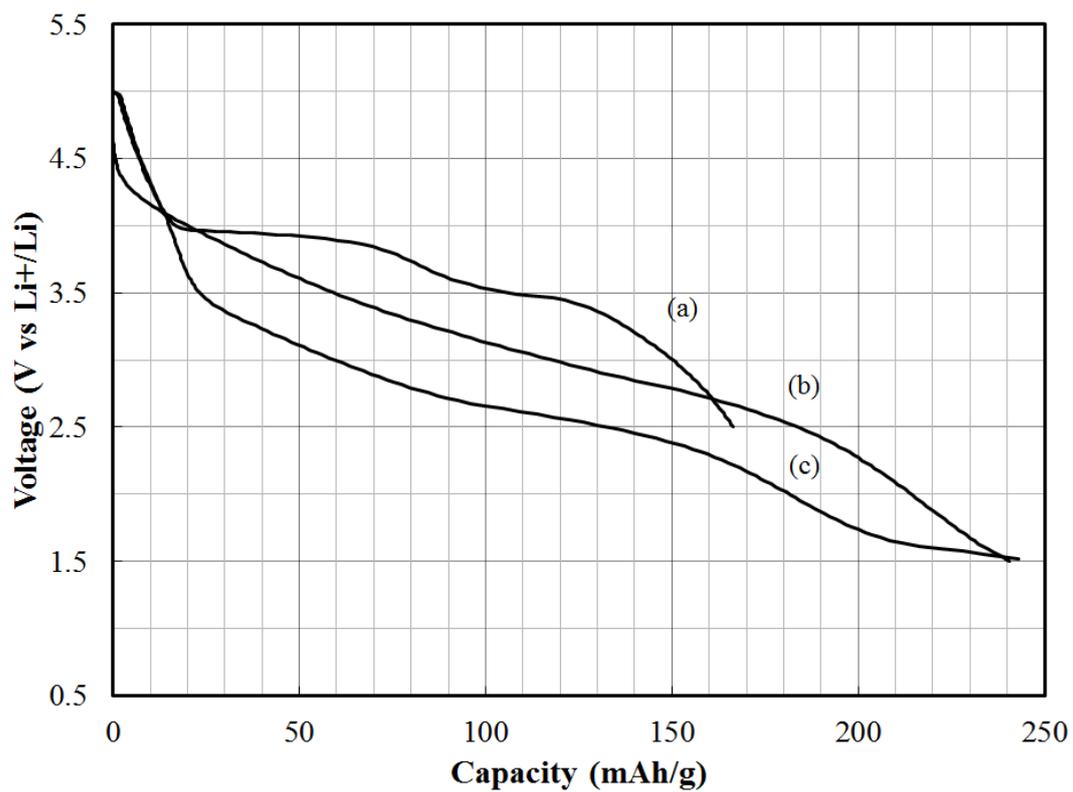


Fig.3-29 カーボン同時添加法で作製した試料の 2 サイクル目の放電特性  
 (a)  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{PO}_4$ , (b)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , (c)  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

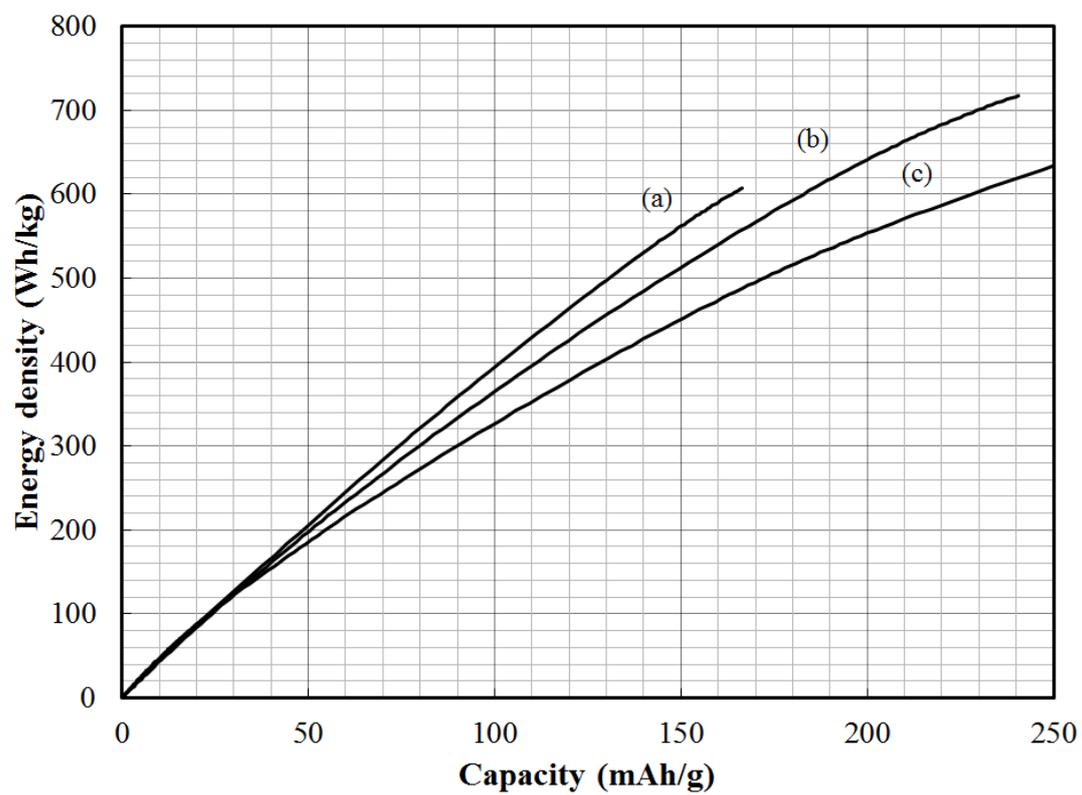


Fig.3-30 カーボン同時添加法で作製した試料のエネルギー密度  
 (a)  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.67}, \text{Fe}_{0.33})\text{PO}_4$ , (b)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , (c)  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$



## 第 4 章 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムの解明

### 4.1 はじめに

第 3 章において、噴霧熱分解法にて前駆体を作製した後に焼成工程を加えることにより、シリケート単相を得ることができた。更に、噴霧熱分解原料溶液にグルコースを添加することにより、粒成長を阻害し、一次粒子径 20 nm 以下の微細なシリケート粒子を得ることに成功した。得られたシリケート粒子は、高い放電容量と、良好なサイクル特性を有していた。Fe 系では 1.5 Li(250 mAh/g)近い充放電を 20 サイクル行っても容量を保ったままであったが、Mn 系では 1.5 Li 近い充放電を繰り返すと放電容量が徐々に低下していった。これまでも、Mn 系が Fe 系と比較してサイクル特性が悪いことは数多く報告されており、その違いは Mn が充放電過程でヤーンテラーイオン( $\text{Mn}^{3+}$ )を経由するためだと説明するものが多い[1-2]。しなしながら、その詳細なメカニズムを検証した例はない。一方で、シリケート系以外の Mn 系材料においても、ヤーンテラーイオンの影響は常に議論に上がり、Mn 系材料( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ )の安定性を著しく劣化させる主要因であるとされてきた[3-6]。上記のスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、オリビン型  $\text{LiMnPO}_4$  の材料系では Mn イオンは 6 配位サイトに配位している。6 配位サイトの Mn イオンのヤーンテラー効果が大きいことは広く知られているため[7]、このような考察がなされてきた。一方で、シリケート系材料では Mn は 4 配位サイトに位置しており、この場合ヤーンテラーイオンの影響は小さくなる[8]。本章では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムはヤーンテラーイオン効果以外にあると推測し、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化機構を XANES 等により評価し、劣化メカニズムを解明することを目的とした。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 カーボン源同時添加法による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$ の単相合成

第 2,3 章までで確立したカーボン源同時添加法により  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4\text{-C}$  複合体粒子を作製した。本章で用いた原料を以下にまとめる。

Li 源 :  $\text{LiNO}_3$  (関東化学)

Mn 源 :  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)

Fe 源 :  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)

Si 源 : コロイダルシリカ (日産化学)、TEOS(信越化学)

原材料濃度 : シリケート換算 50 g/L

カーボン源 : グルコース(群栄化学)、58-150 g/L

噴霧熱分解、ボールミル、熱処理条件は第 3 章の条件と同じである。

#### 4.2.2 分析方法

各試料中の構成結晶相は XRD、および高エネルギー X 線回折(HE-XRD)で同定した。局所微細構造を X 線吸収微細構造 (XANES) により解析した。各分析について、主な条件を以下に示す。

##### XRD

装置	:	RINT Ultima II (リガク)
検出器	:	D/teX Ultra
X 線源	:	CuK $\alpha$
ステップ幅	:	0.02 °
スキャンスピード	:	0.1 ° /sec
測定範囲	:	2 $\theta$ = 15-75°

##### HE-XRD

装置	:	Line 11-ID-C (アルゴンヌ研究所)
光子エネルギー	:	115 keV

光源	:	シンクロトロン光 : 1.4 GeV
測定範囲	:	2 $\theta$ = 0.1-4.0°

##### XANES, EXAFS

装置	:	BL07、11 (九州シンクロトロン)
手法	:	透過法 XAFS 計測システム
光源	:	シンクロトロン光 : 1.4 GeV
電流値	:	100-250 mA
光子エネルギー	:	5-35 keV (BL07), 2.1-16 keV (BL11)
Fe 測定範囲	:	6780-8625 eV
Mn 測定範囲	:	6200-8055 eV

#### 4.2.3 充放電試験方法

第 3 章と同様の条件で充放電特性を評価した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の安定性

Fig.3-30にて、1.5Li 充電条件において  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  は良好なサイクル特性を示したが、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  は 10 サイクル程度で劣化し始めることを報告した。Table.4-1 に充放電過程における d 電子数を整理し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムを考察する。

1 Li 充電時に、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  においては、100%の Mn イオンがヤーンテラーイオンである  $d^4$  イオンとなる。一方で、1.0 Li 充電時の  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  中の Fe イオンは非ヤーンテラーイオンの  $d^5$  イオンが 100%となる。これらの事実から、既報の論文では 1 Li 充放電条件下における Mn 系と Fe 系のサイクル特性の違いをヤーンテラーイオンの影響であると考察している。しかしながら、本研究では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  において全ての Mn イオンが一度ヤーンテラーイオンを経由する 1.0 Li を超える 1.25 充放電条件下でも良好なサイクル特性を有していた。また、1.5 Li 充放電条件下では、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  でも 50% の  $d^4$  ヤーンテラーイオンを経由するが、良好なサイクル特性を有していた。

ここで、正八面体配位、および正四面体配位におけるヤーンテラー効果に関して考察する。Fig.4.1 に正八面体配位、正四面体配位における d 軌道を示す。遷移金属イオンが配位子場に置かれた場合、自由イオンの 5 重に縮退した準位は、二つに分かれる。正八面体配位では、x, y, z 方向に電荷密度の大きい  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  は、軸方向にある酸素イオンと反発して不安定化し、一方で軸間に向かっている  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  はそれに比べて安定化される。その結果、5 重に縮退していた d 準位は、2 重に縮退した  $e_g$  軌道と 3 重に縮退した  $t_{2g}$  軌道に分かれる。2 つの準位の分裂の大きさは通常  $10Dq$ ,  $\Delta$ 等で表される。正四面体配位では e,  $t_2$  軌道のどちらも配位子に向いていないので、 $10Dq(T_g)$ は正八面体配位よりも小さくなり、正八面体配位の  $10Dq(O_h)$ の約 4/9 である[9-10]。

また、正八面体配位では図中赤矢印方向に歪むことにより、 $d_z^2$  配置の電子と z 軸上の 2 個の陰イオンとの間の静電的反発エネルギーが減少する。一方で、八面体の体積を保つために xy 平面上の陰イオンが八面体の中心に近づくため、 $d_{x^2-y^2}$  配置の電子と xy 平面上の陰イオンの間の静電的反発エネルギーは増加する。その結果、 $e_g$  準位は二つに分裂し、 $e_g$  準位に奇数個の電子がある場合( $d^4$ および  $d^9$ )に $\delta^2(O_h)$ だけ安定化される。こうした変形による安定化効果がヤーンテラー効果と呼ばれている。結晶中の全ての八面体が変形を受けるので、全体の歪みエネルギーを最小化するために全ての八面体の歪み方向が揃い、結果として立方晶から正方晶などへの結晶対称の変化が起こる。一方で、 $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  の軌道は酸素の中間に位置するため影響は小さい。正四面体配位では、e,  $t_2$  軌道のどちらも配位子に向いていないのでヤーンテラー効果も小さくなり、 $\delta^2(O_h)$  は  $\delta^2(T_d)$ よりも小さくなる[8]。

以上より、全ての Mn イオンが一度ヤーンテラーイオンを経由する 1.25 充放電条件下でも  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  が良好なサイクル特性を示したという実験事実、また四面体配位でのヤーンテラー効果は小さいという事実から、ヤーンテラー効果ではない別の影響によ

り、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のサイクル特性が悪化していると考えた。次に、XANESにより局所構造の解析を行った。

Fig.4-2 に、充放電前、および 1.5 Li 充放電条件で 1 回、および 10 回充放電後の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の Mn K 吸収端 XANES スペクトルを示す。充放電前と充放電後でスペクトルの形状に変化があるが、これは充放電により局所構造に何かしらの変化があったことを示唆している。Fig.4-3 に 1~3 サイクル目までの充放電曲線を示す。1 サイクル目の充電曲線が 2,3 サイクル目の充電曲線と形状が異なるが、この結果も一回目の充電時に構造変化が起きていることを示唆している。また、1 サイクルの放電容量が 2~5 サイクル目よりも大きかった。原因は明らかではないが、不可逆な反応が起きていることが推察される。

ここで、XRD により充放電過程での構造の変化を評価した。1.25 Li 充放電条件で 1 回充放電後、5 回充放電後のサンプルを作成し、XRD にて評価を行った。1.25 Li 充放電条件での充放特性評価結果を Fig.4-4 に示す。1.5 Li 充放電条件時と同様に、1 回目の充電曲線が 2 サイクル目以降の充電曲線と異なっていた。Fig.4-5 に充放電過程における XRD パターンを示す。充放電試験にて正極材料とバインダー(テフロンとカーボンの混合物)を混合するため、充放電後のピークにはバインダーのピークが観察される。充放電前の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の結晶は空間群  $\text{Pmn}2_1(\beta)$  に帰属された[11,12]。1 回目の充電時にシリケートのピークは消失した。放電することにより、充放電前と比較してピークは小さくなるものの、元の状態に戻った。充放電を繰り返すとピークは更に小さくなり、5 回充放電時にはほぼ全てのピークが消失した。このように、Mn 系では充放電過程でピークが消失してしまうため、Fe 系のような充放電過程における構造の変化を詳細に調査した例がない。

ここで、より詳細な情報を得るために、米アルゴンヌ研究所のシンクロトロン X 線を用いて評価を行った。Fig.4-6 に、 $\text{Cu-K}\alpha$  の  $\lambda$  に換算し、 $2\theta$  を算出して作成した HE-XRD パターンを示す。5 回放電後において、実験室用の装置を用いて測定した際は観察できなかったピークを確認することができた。また、5 回充放電後のピーク位置は、充電前のものと同様であった。このことから、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  では充放電後も当初の構造である  $\text{Pmn}2_1(\beta)$  を維持していることが明らかになった。一方で、シンクロトロンを用いて測定しても 5 回充電後の XRD パターンにはピークを確認することができなかった。これは、充電時に大きく構造が歪んでいることが示唆している。

Fig.4-7 に  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  の構造を示す。 $\text{MnO}_4$  と  $\text{SiO}_4$  が交互にジグザグに並び、層を形成している。この層間を Li イオンが 2 次元的に拡散することになる。Li イオンが脱離していくにつれ、負に帯電している  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層同士の静電反発が強くなることが推測され、層間の静電反発を抑えるために、空いた Li サイトに Mn が移動することが考えられる。その結果、周期的な構造は大きく崩れ、充電時の XRD パターンにピークが観察されなかったのだと考えられる。また、Lee らは、シミュレーションにより全て

の Li イオンが抜けると  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層は剥離するとの計算結果を示している[13]。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  に関しては、1 Li 以上の充放電を得ることができない、充放電中に XRD パターンが観察されなくなってしまう充放電過程の構造変化を解析できないといった理由から、充放電過程における構造変化に関する報告が少ない。一方で、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  に関しては充放電過程における構造変化、特に 1 サイクル充電時の構造変化に関して数多くの報告がなされている[14-18]。Masese らは、1/50 C レートという非常に遅い条件で充電を行うことにより、1 回目の充電過程において、初期の単斜晶  $\text{P2}_1/\text{n}$  構造から約 50%の Li イオンと Fe イオンのカチオンミキシングを伴って斜方晶  $\text{Pnma}$  構造に変化すると報告している。放電後も元の構造には戻らず、Li と Fe がカチオンミキシングしたままの状態である斜方晶  $\text{Pmn}2_1$  に変化するとしている[15,16]。Armstrong らも、充放電後に初期の  $\text{P2}_1/\text{n}$  構造から  $\text{Pnma}$  構造に変化すると説明している[18]。これらの背景から  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  に関してもカチオンミキシングは起こる可能性があるが、結晶構造が変化する場合は XRD パターンに変化が現れるはずである。Fig.4-8 に  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の 1 Li 充電後の XRD パターンを示すが、 $\text{P2}_1/\text{n}$  構造と  $\text{Pnma}$  構造とで異なるパターンを有していることが分かる。Fig.4-6 に示すように、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  では、1 回充電時の XRD パターンには、充放電前の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  と同じ位置に小さなピークが観察された。1.25Li 充電条件であるので、残存している  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のピークが観察されたものと推測される。充電された  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のピークは確認できないため、1 回充電時の結晶構造の変化は結論付けられないが、充電電位が変化していること、Fig.4-2 の XANES スペクトルの形状が変化していることから微細構造においては変化しているものと推測される。

再度、Fig.4-2 の XANES スペクトルの考察に移る。Fig.3-28 の結果から、1.5 Li 条件下での 10 サイクル充放電時には構造の崩壊が始まっていると思われる。Fig.4-2 の XANES スペクトルではこの崩壊過程の構造変化が観察されているものと思われる。1.5 Li 条件下での 10 サイクル充放電後のサンプルの HE-XRD パターンが得られるとより詳細な考察ができると思われるが、測定することができてない。Fig.4-2 右側の図は、6537 eV 付近のプレッジスペクトルを拡大した図である。プレッジピークが観察されているが、プレッジピークがあることは、Mn が正四面体配位位置に配位していることを示している。各種 Mn 酸化物の正四面体配位、正八面体配位における Mn K 吸収端 XANES スペクトルを Fig.4-9 に示す[19]。四面体配位構造を持つ  $\text{Mn}^{7+}\text{O}_4$  だけ鋭いプレッジピークを有していることが分かる。

ここで、四面体配位のみプレッジピークを有する理由を説明する。Fe、Mn の電子配置を Fig.4-10 に示す。どちらも  $1s\sim 3p$  軌道まで埋まっているが、 $1s\rightarrow 3d$  遷移は禁制であるため、XANES スペクトルのメインピークは  $1s\rightarrow 4p$  遷移のピークである。 $1s\rightarrow 4p$  遷移のピークよりも低エネルギー側に現れるプレッジピークは  $1s\rightarrow 3d$  遷移のピークである。Fig.4-11 に四面体配位、八面体配位の指標表を示す。図から、正四面体配位には p-d 軌道の重なりがあるため、p-d 軌道間の電子の遷移が可能になる[20]。結

果として、空いた 3p 軌道において、1s→3p 許容遷移が起こる。そのため、Mn が四面体配位を取る場合だけ、プレッジピークが観察される。

Fig.4-2 において、充放電を繰り返すごとにプレッジピークが小さくなっていることが分かる。これは、四面体対称性が崩れていることを示唆している。Fig.4-12 に同様の方法で得られた  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の Fe K 吸収端 XANES スペクトルを示す。図から、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  では 10 回充放電後も四面体構造を保っていることが分かる。これらの結果から、10 回放電時に  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  では四面体構造を保っているものの、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  では四面体対称性が崩れてしまっていることが示唆された。Fig.4-13 に  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  と  $\text{LiMnPO}_4$  の Mn K 吸収端 XANES スペクトルを示す。 $\text{LiMnPO}_4$  中の Mn イオンは正八面体配位位置に位置しているが、10 回放電後の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の Mn K 吸収端 XANES スペクトルは似通っていることが分かる。これらの結果から、充放電過程で Mn イオンが四面体位置から八面体位置に移動していることが示唆された。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  で四面体位置から八面体位置への遷移金属イオンの移動が観察され、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  では観察されなかった原因は、配位子場理論で説明できる。Table 4-2 に 3d 元素の結晶場による安定化エネルギーを示す[7]。OSPE (Octahedral Site Preference Energies)が大きいほど正八面体選択性が強くなる。表からは、特に  $d^3$  の八面体選択性が強く、 $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  は四面体配位安定であることが分かる。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の充放電に関わるイオンでは、八面体選択性の大きい  $d^3$  は  $\text{Mn}^{4+}$ 、四面体選択性の大きい  $d^5$  は  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ である。

これまでの結果を踏まえ、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  が 1.25 Li 充放電条件下ではサイクル特性が良好で、1.5 Li 充放電条件下ではサイクル特性が悪かった理由を考察する。1.5 Li 充放電条件下では、充電時に約半分の Mn イオンが八面体配位選択性を有する  $d^3$  イオンであり、更に約 3/4 の Li イオンが脱離したために、系中が酸素リッチになったために、四面体位置から八面体位置への移動が起こってしまったのだと思われる。3/4 の Li が脱離したことが層間を不安定にしたために不可逆な構造変化が起こるといふ仮説も考えられるが、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  では 1.5 Li 脱離する条件下でも 20 サイクルの間安定的であったので、Li 脱離による層間の不安定化よりも、八面体選択性イオンである  $\text{Mn}^{4+}(d^3)$  の割合が増えたことの方が、影響が大きかったものと推測できる。

以上の結果から、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  が  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較してサイクル特性が劣る原因は、 $\text{Mn}^{3+}$ ヤーンテラーイオンの影響ではなく、八面体選択性イオンである  $\text{Mn}^{4+}(d^3)$  を充電過程で生じるため、八面体サイトへの Mn の移動が起こるためであると思われる。

#### 4.4 まとめ

- シンクロトロン X 線を用いて得られた XRD パターンでは、1.25 Li 充放電条件下における  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の構造変化を確認することができなかった。
- しかしながら、充電時のサンプルの XRD パターンでは全てのピークが消失するので、カチオンミキシング等により周期構造が大きく崩れていることが推測される。
- XANES により、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  では四面体配位から八面体配位に変化していることが示唆された。一方で  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  では充放電後も四面体配位は保たれていた。
- 配位場理論を用いて、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  のサイクル特性の違いを考察した。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  が  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と比較してサイクル特性が劣る原因は、 $\text{Mn}^{3+}$  ヤーンテラーイオンの影響ではなく、八面体選択性イオンである  $\text{Mn}^{4+}(\text{d}^3)$  を充電過程で生じるため、八面体サイトへの Mn の移動が起こるためであることが示唆された。

第 4 章では、XRD、XANES 等を用いて、充放電過程の局所構造を解析することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムの解明を行った。1 回目の充電時の電位変化に関しては、構造解析までには至らなかった。今後詳細に解析していく必要がある。また、XANES を用いた局所構造解析によって、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化は 1 Li 以上充放電した時の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンの八面体サイト選択性による Mn イオンの正四面体から正八面体への移動による構造変化が原因であることが示唆された。第 5 章では本知見を用いて、組成制御等による  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の崩壊抑制を検討した内容を記述する。

#### 4.5 参考文献

- [1] Y.X. Li, Z.L. Gong, Y. Yang, *J. Power Sources*, **174**, 528 (2007)
- [2] A. Manthiram, T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, *Chem. Mater.*, **22**, 5754 (2010)
- [3] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)
- [4] G. Amatucci, A. Du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng, J-M. Tarascon, *Electrochem Acta.*, **45**, 255 (1999)
- [5] A. Yamada, S. C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A960 (2001)
- [6] A. Yamada, Y. Kudo, K. Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A1153 (2001)
- [7] 中平光興、結晶化学、講談社 (1982) p.p.168-174
- [8] D. Reinen, *Journal of Solid State Chemistry*, **27**, 71 (1979)
- [9] D. S. McClure, *J. Phys. Chem. Solids*, **3** 311 (1957)
- [10] A. L. Companion, M. A. Komarynsky, *J. Chem. Educ.*, **41**, 257 (1964)
- [11] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberšček, A. Meden, M. Remškar, J. Jamnik, *Electrochem. Commun.*, **8**, 217 (2006).
- [12] B. Shao, I. Taniguchi, *Electrochim. Acta*, **128**, 156 (2014)
- [13] H. Lee, S. D. Park, J. Moon, H. Lee, K. Cho, M. Cho, S. Y. Kim, *Chem. Mater.* **26** 3896 (2014)
- [14] A. Manthiram, T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, *Chem. Mater.*, **22**, 5754 (2010)
- [15] T. Masese, Y. Oriyasa, C. Tassel, J. Kim, T. Minato, H. Arai, T. Mori, K. Yamamoto, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *Chem. Mater.*, **26**, 1380 (2014)
- [16] T. Masese, C. Tassel, Y. Oriyasa, Y. Koyama, H. Arai, N. Hayashi, J. Kim, T. Mori, K. Yamamoto, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10206 (2015)
- [17] D. Lv, J. Bai, P. Zhang, S. Wu, Y. Li, W. Wen, Z. Jiang, J. Mi, Z. Zhu, Y. Yang, *Chem. Mater.*, **25**, 2014 (2013)
- [18] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13031 (2011)
- [19] 山本孝、X線分析の進歩、第38集 p.p. 53
- [20] 山本孝、X線分析の進歩、第38集 p.p. 49-50

Table.4-1 充放電過程における d 電子数

d電子数	合成後			
	1.0 Li充電 Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	1.25 Li充電 Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	1.5 Li充電 Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	1.5 Li充電 Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>
	Mn			
d <sup>3</sup>	4+		25%	50%
<b>d<sup>4</sup></b>	<b>3+</b>	<b>100%</b>	<b>75%</b>	<b>50%</b>
d <sup>5</sup>	2+	100%	0%	0%
d <sup>6</sup>	2+	100%	0%	0%

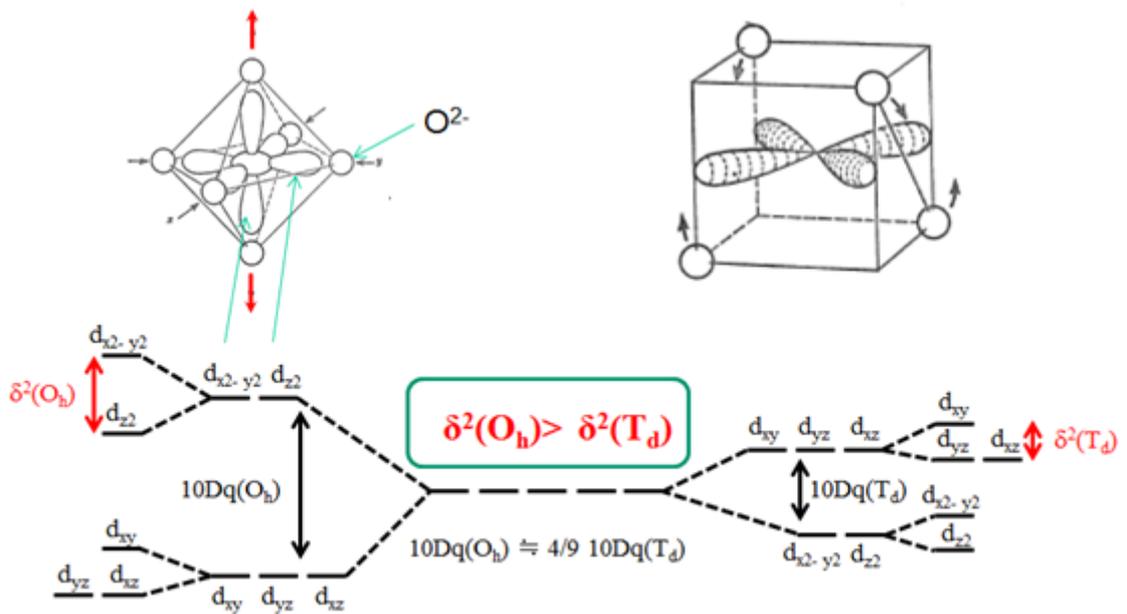
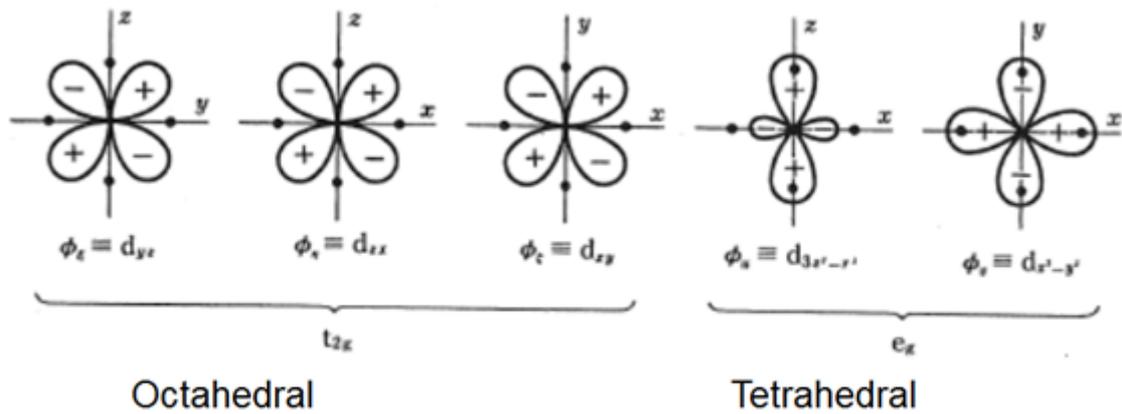


Fig.4-1 八面体配位、四面体配位における d 軌道

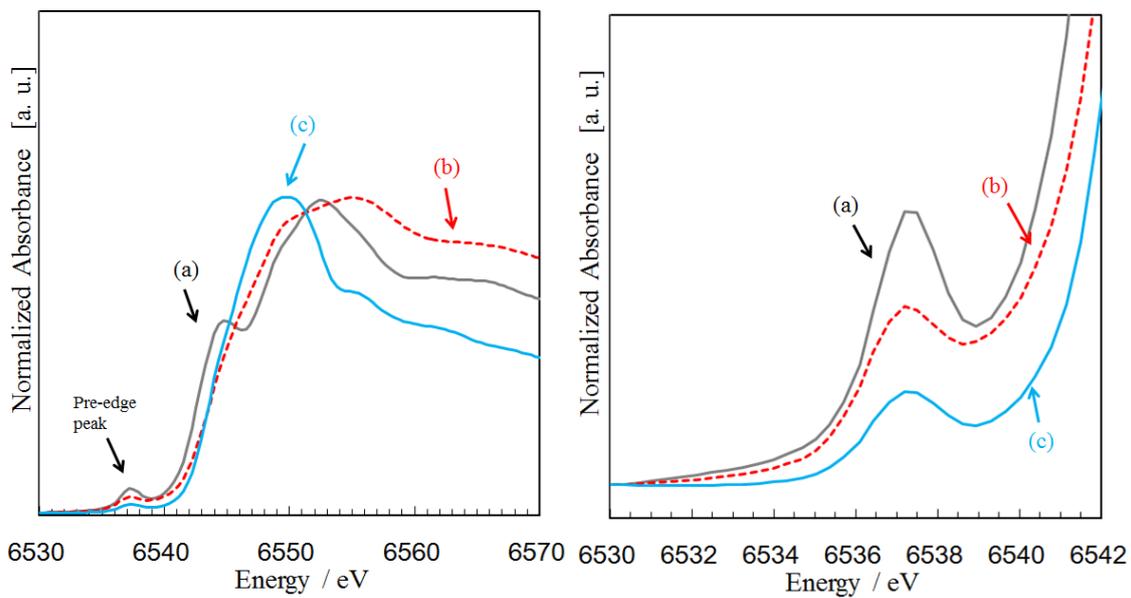


Fig.4-2 1.5 Li 充電条件で充放電した  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の Mn K 吸収端 XANES スペクトル  
 (a) 充放電前、(b)1 回充放電後、(c)10 回充放電後

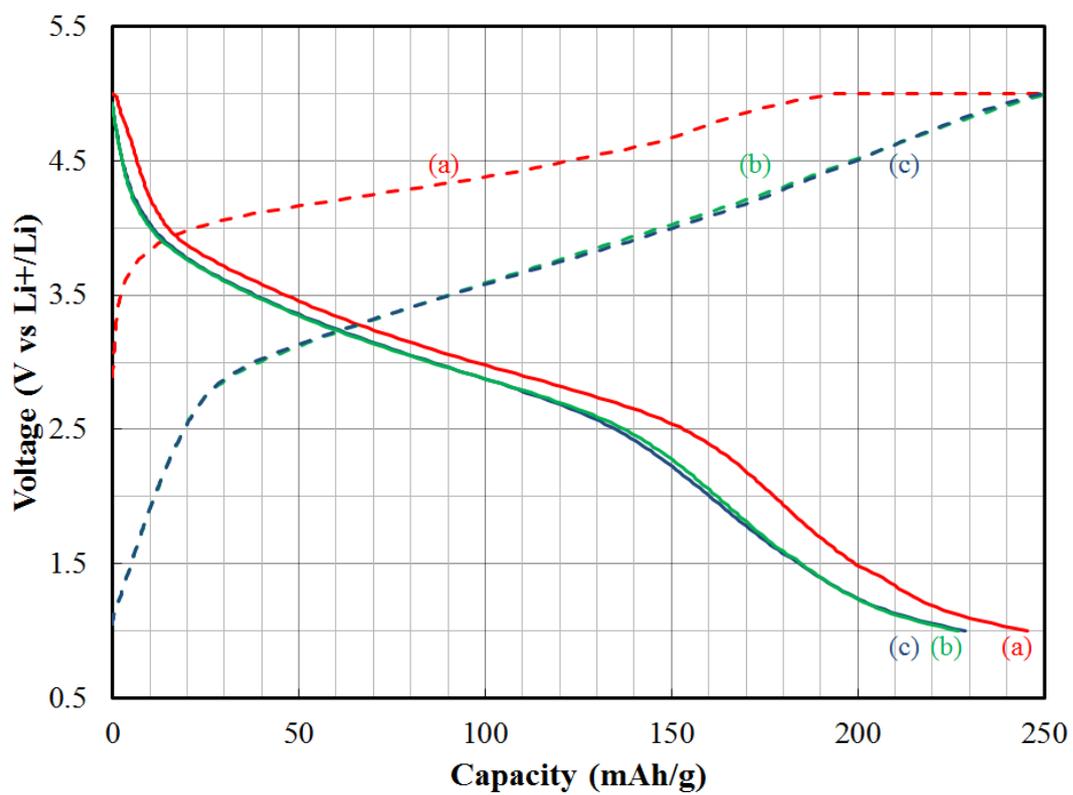


Fig.4-3 1.5Li 充放電条件での 1~3 サイクルの充放電曲線

(a)1 サイクル目、(b)2 サイクル目、(c)3 サイクル目

点線：充電曲線、実線：放電曲線

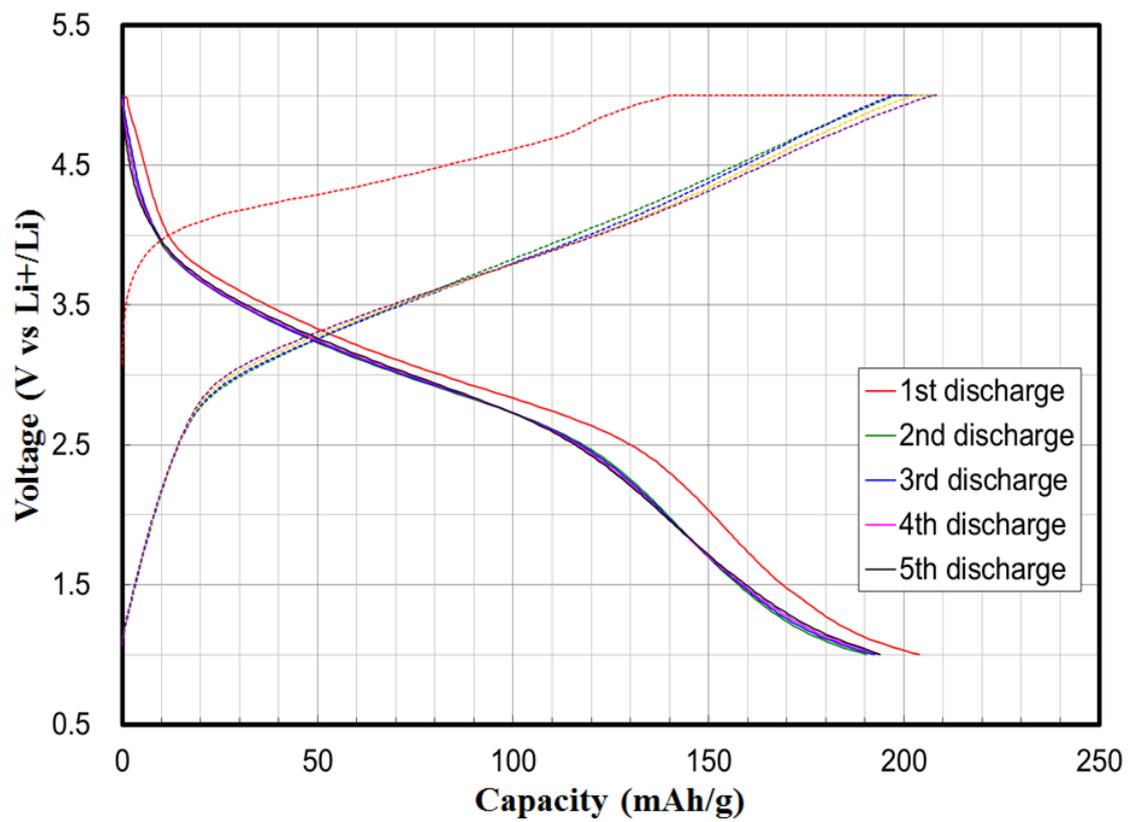


Fig.4-4 1.25Li 充放電条件での 1~5 サイクルの充放電曲線  
 点線：充電曲線、実線：放電曲線

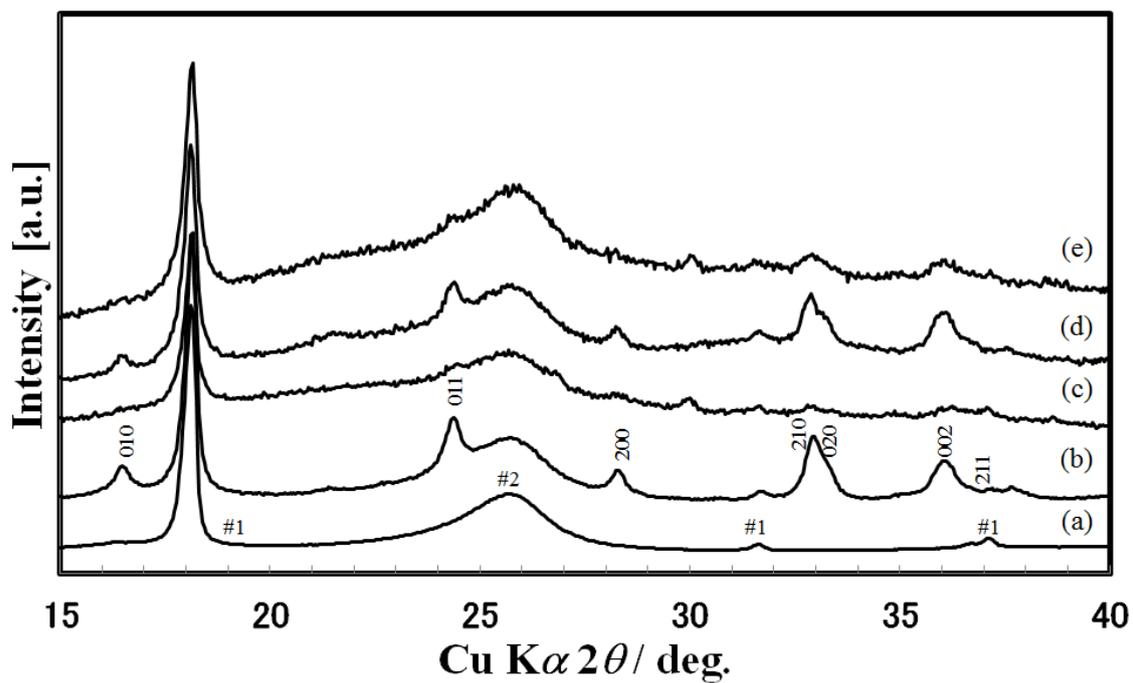


Fig.4-5 1.25 Li 充放電過程における  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の XRD パターン  
 (a) #1 PTFE、#2 アセチレンブラック、(b) 充放電前  
 (c) 1回充電後、(d) 1回充放電後、(e) 10回充放電後

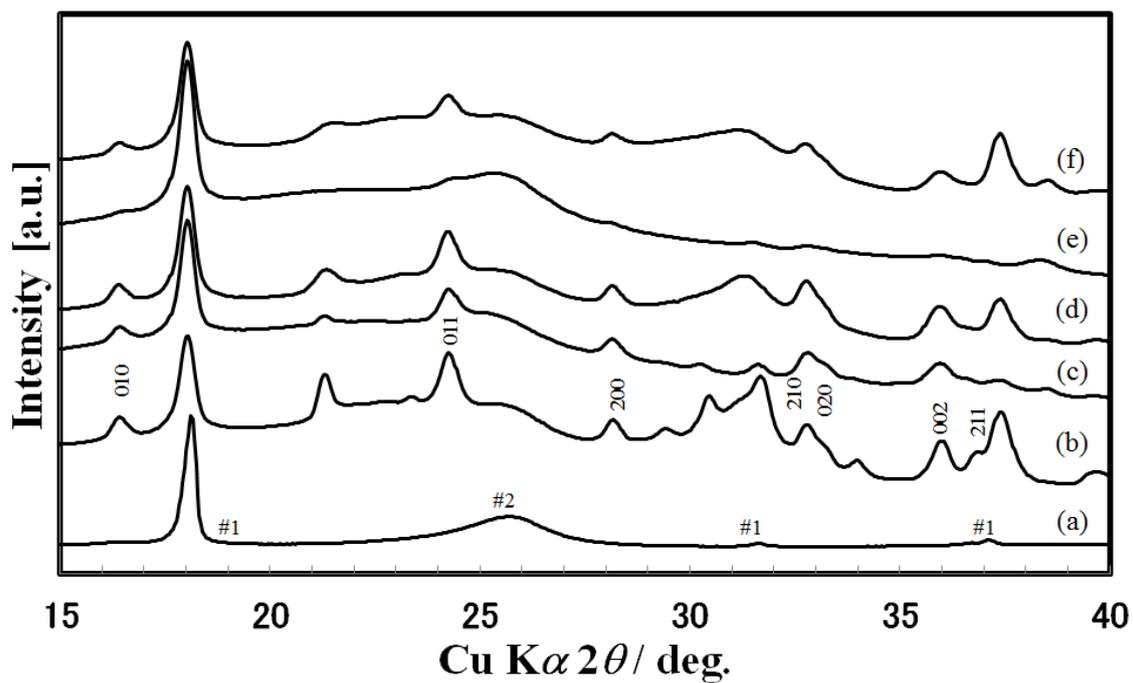


Fig.4-6 シンクロトロン光を用いて測定した 1.25 Li 充放電過程における  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の充放電過程における HE-XRD パターン  
 $\lambda = 0.1078 \text{ \AA}$  から  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  (Cu-K $\alpha$ ) に変換  
 (a) #1 PTFE、#2 アセチレンブラック、(b) 充放電前  
 (c) 1 回充電後、(d) 1 回充放電後、(e) 5 回充電後、(f) 5 回充放電後

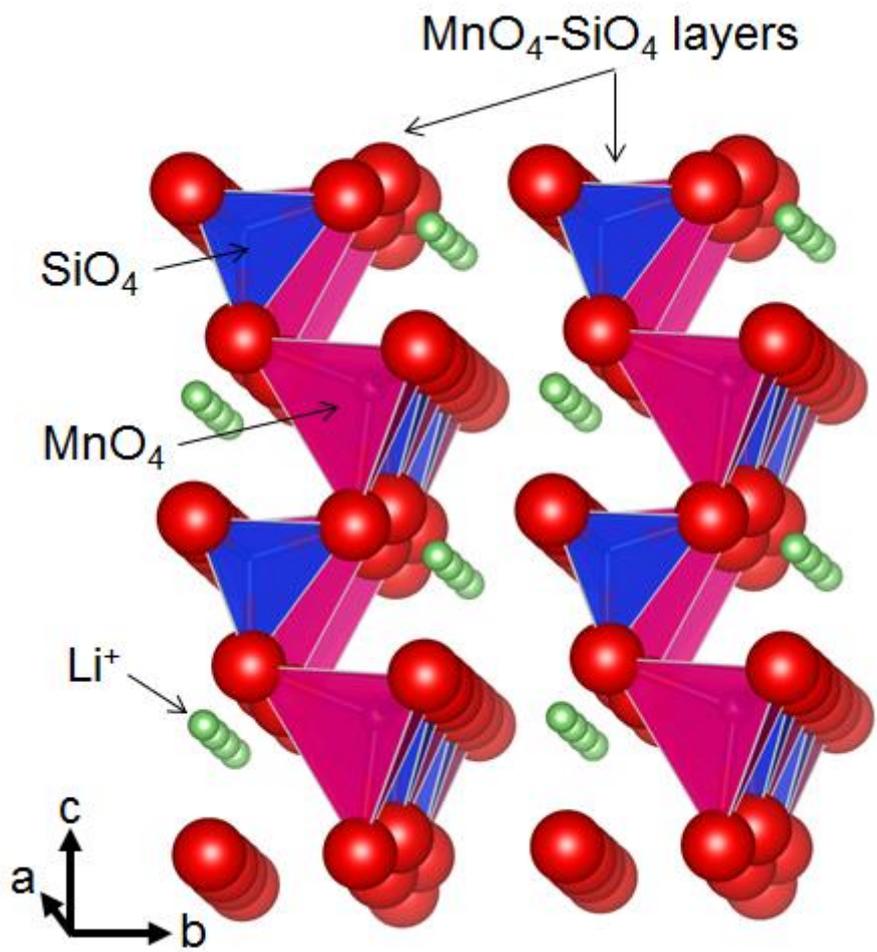


Fig.4-7  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  の構造

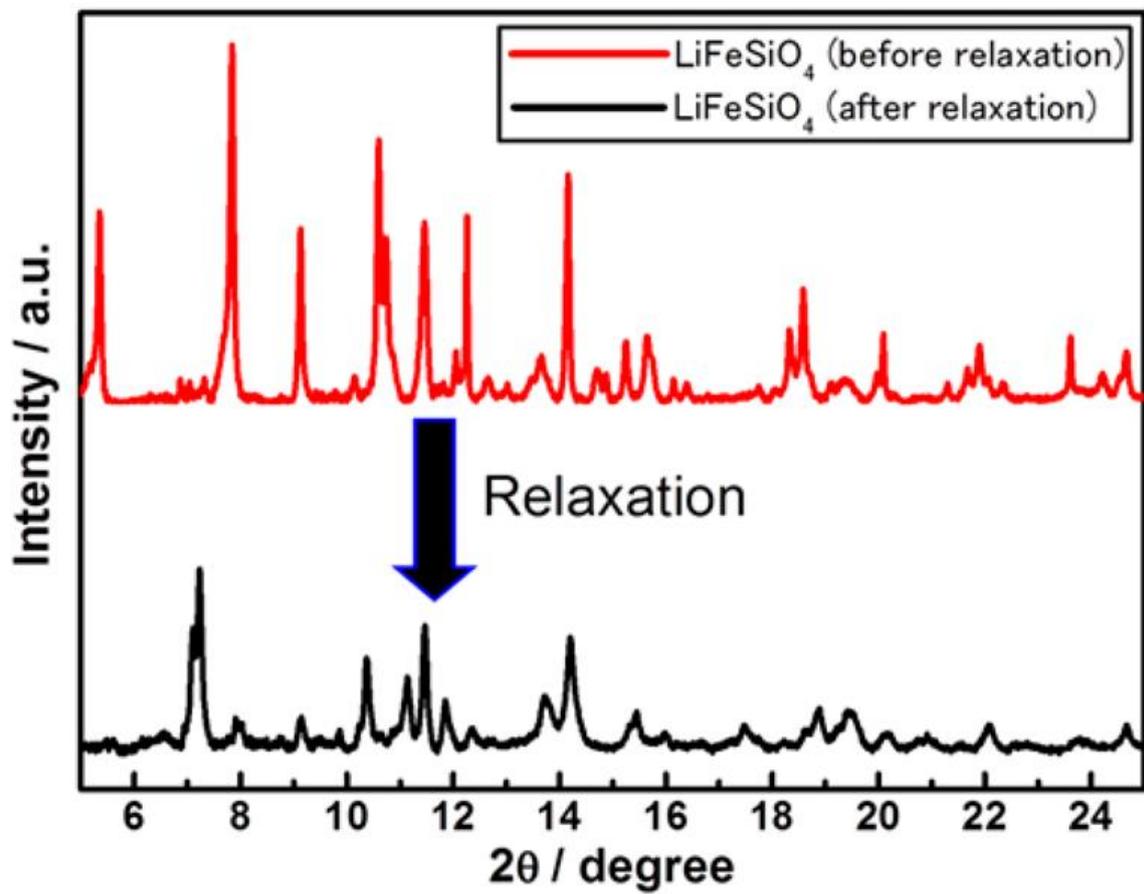


Fig.4-8  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の 1 Li 充電時の XRD パターン  
 $P2_1/n$  (上)、 $Pnma$  (下) [15]

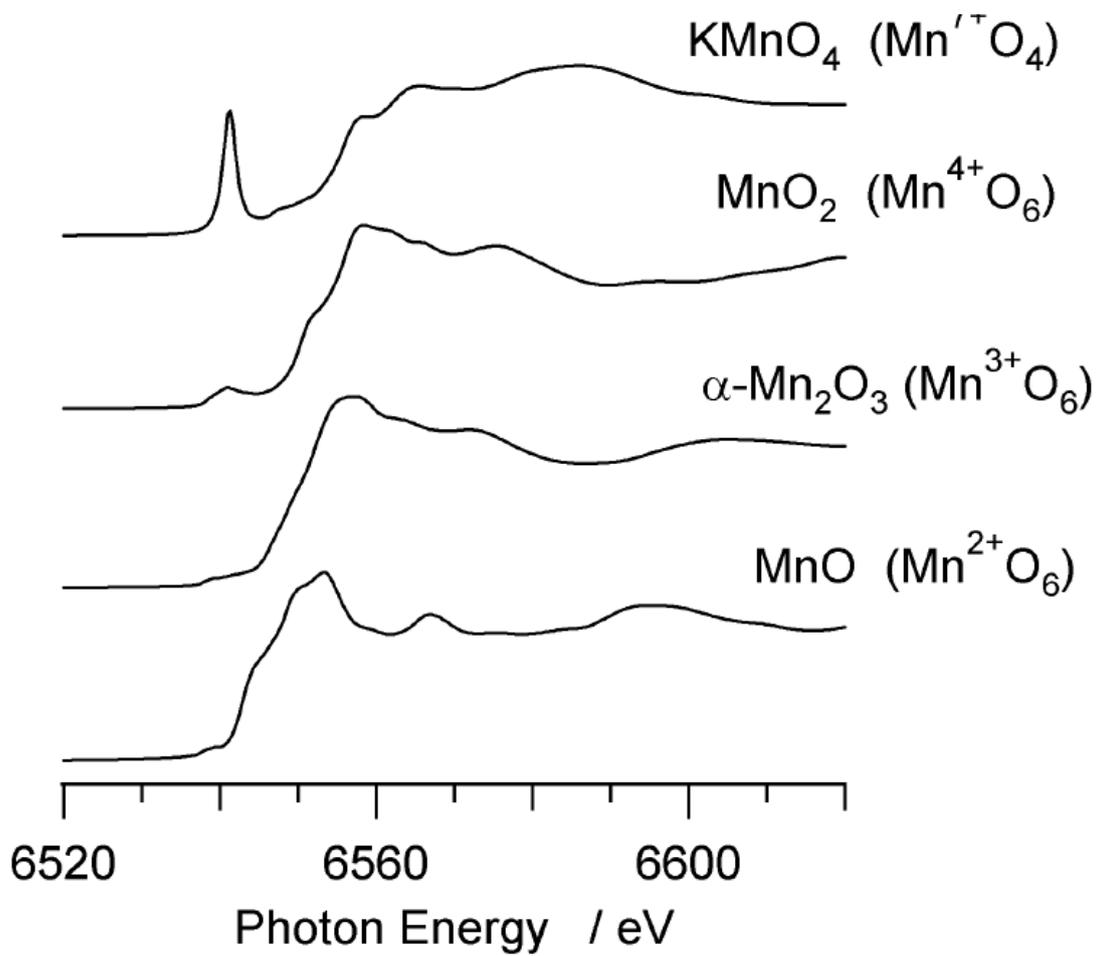


Fig.4-9 正四面体配位と正八面体配位での Mn K 吸収端 XANES スペクトル [19]

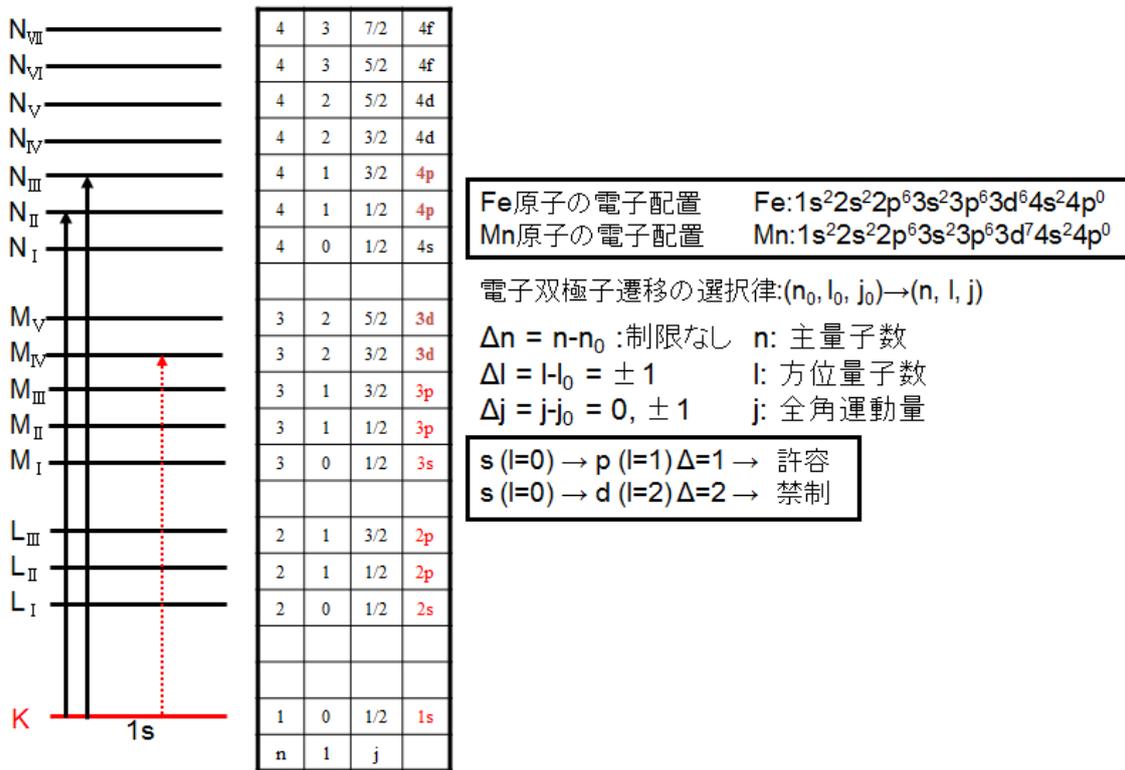


Fig.4-10 Fe, Mn の電子配置と電子双極子遷移の選択律

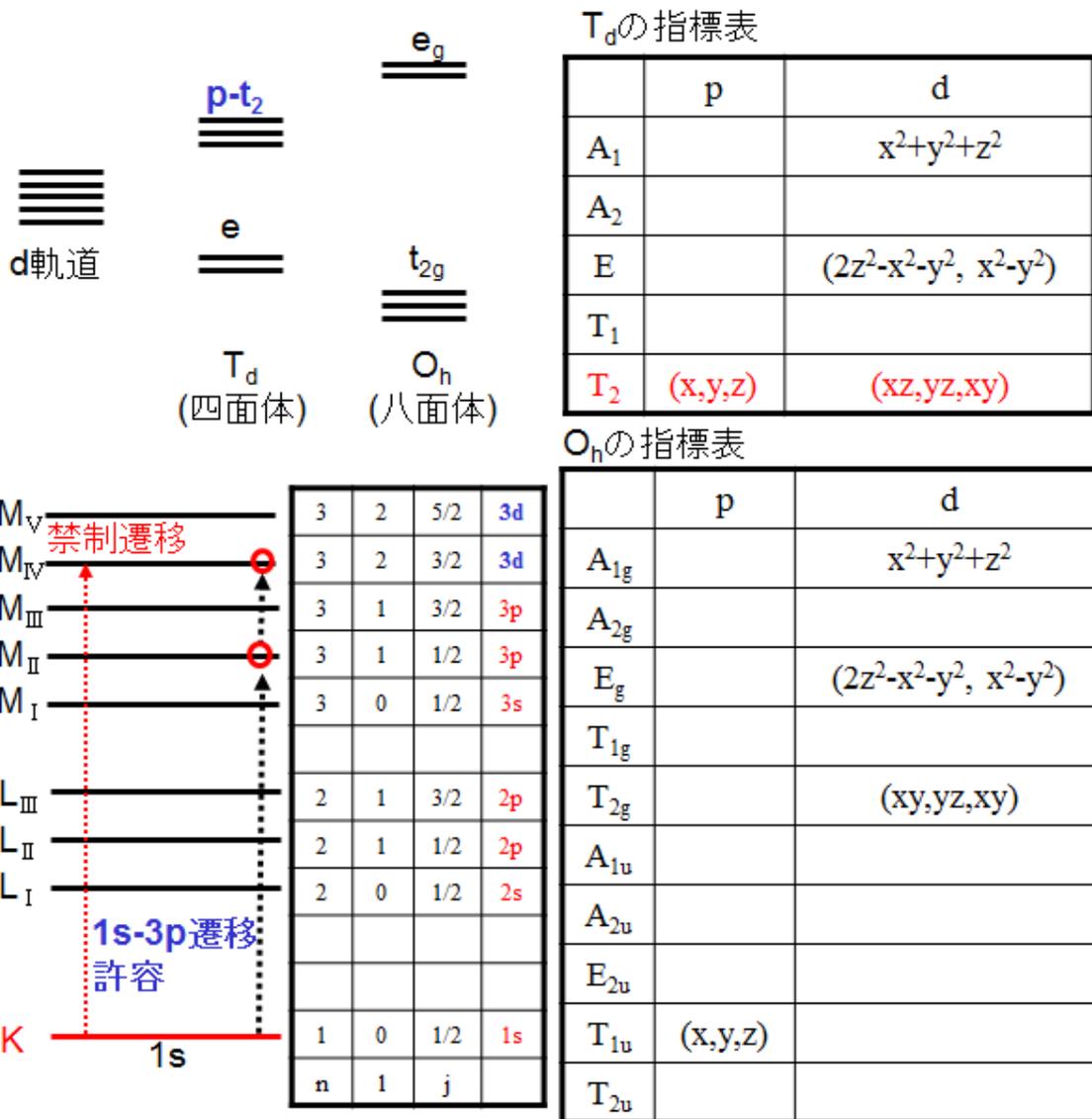


Fig.4-11 四面体配位、八面体配位の指標表

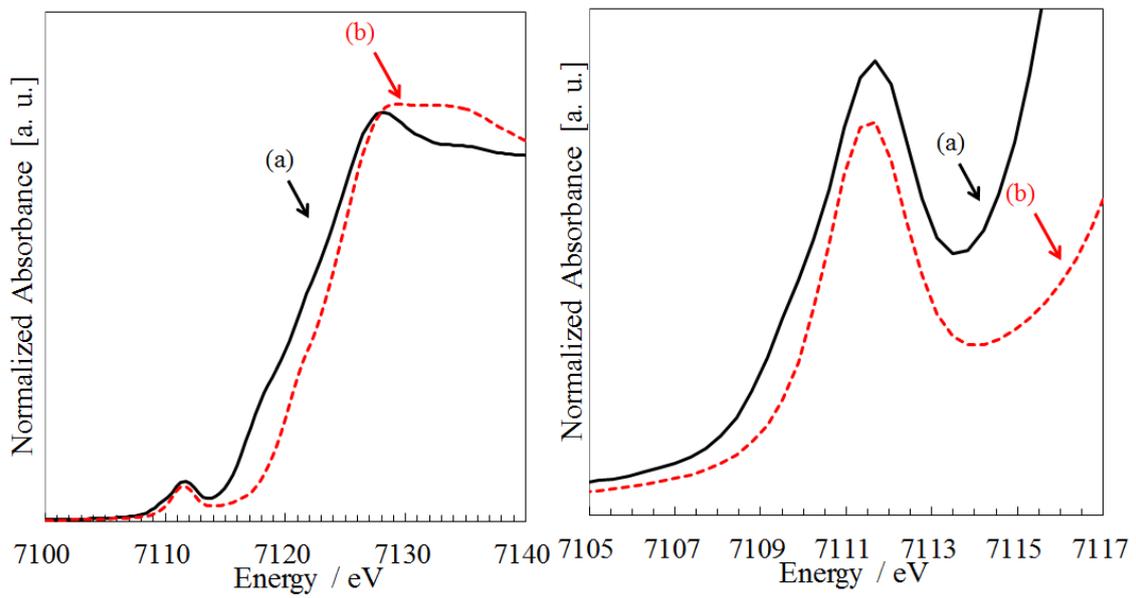


Fig.4-12 1.25 Li 充電条件で充放電した  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の Fe K 吸収端 XANES スペクトル  
 (a) 充放電前、 (b)10 回放電後

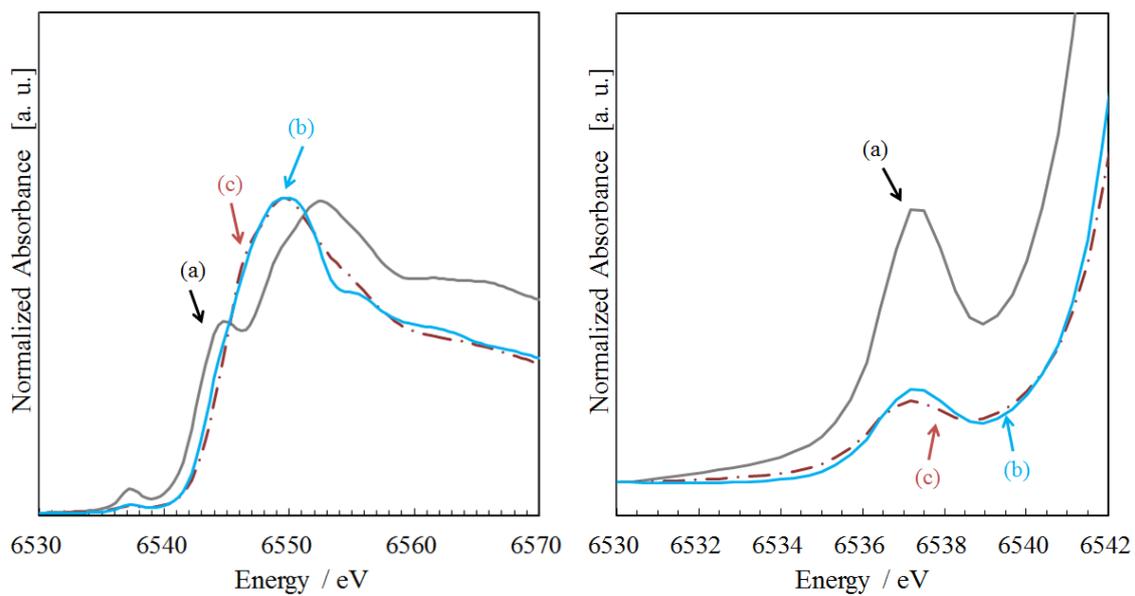


Fig.4-13 Mn K 吸収端 XANES スペクトル

(b)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  充放電前、(b) 1.5 Li 充電条件で 10 回放電後

(c)  $\text{LiMnPO}_4$  10 回放電後

Table 4-2 3d 元素イオン等の結晶場による安定化エネルギー[7]

Total d-electrons	Octahedral				Tetrahedral		OSPE	
	Mg	Mn	Fe	Co Ni Zn	CFSE	configuration		CFSE
d <sup>0</sup>	2+				0 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>0</sup>	0 Δt*1	0 Δo
d <sup>1</sup>					-2/5 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	-3/5 Δt	-6/45 Δo
d <sup>2</sup>					-4/5 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup>	-6/5 Δt	-12/45 Δo
d <sup>3</sup>	4+				-6/5 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup>	-4/5 Δt	-38/45 Δo
d <sup>4</sup>	3+	4+			-3/5 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	-2/5 Δt	-19/45 Δo
d <sup>5</sup>	2+	3+	4+		0 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	0 Δt	0 Δo
d <sup>6</sup>		2+	3+	4+	-2/5 Δo+P*2	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	-3/5 Δt+P	-6/45 Δo
d <sup>7</sup>			2+	3+	-4/5 Δo+2P	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	-6/5 Δt+2P	-12/45 Δo
d <sup>8</sup>				2+	-6/5 Δo+3P	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	-4/5 Δt +3P	-38/45 Δo
d <sup>9</sup>					-3/5 Δo+4P	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>3</sup>	-2/5 Δt +4P	-19/45 Δo
d <sup>10</sup>				2+	0 Δo	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>4</sup>	0 Δt	0 Δo

↑  
Unstable at  
Tetrahedral site

CFSE : The Crystal Field Stabilization Energy

OSPE : The Octahedral Site Preference Energies



## 第 5 章 組成制御による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の構造崩壊の抑制

### 5.1 はじめに

第 4 章において、XRD、XANES 等を用いて、充放電過程の局所構造を解析することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムの解明を行った。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化は 1 Li 以上充電した際に生じる  $\text{Mn}^{4+}$  イオンの八面体サイト選択性による、正四面体から正八面体への構造変化が原因であることが示唆された。第 5 章では本知見を用いて、組成制御による  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の崩壊抑制を検討した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の崩壊メカニズムと組成制御方針

Fig.5-1 に  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の崩壊メカニズムの仮説イメージ図を示す。Li イオンは  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間に位置し、充電前は負に帯電している  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間をつなぐピラーとしての役割も果たしている。充電が進むにつれて Li が脱離し、層間 Li サイトが空隙になっていくが、同時に Mn の価数が 2 価から 3 価、4 価に変化していき、 $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層の負の価数も減少していく。全ての Li イオンが抜けると  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層の帯電はゼロになる。Lee らは、Li イオンが完全に抜けると  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層が剥離することをシミュレーションにより示している[1]。また、 $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間の結合を保ってきた Li イオンが減少していくに従い、層構造を維持するために Li サイトへ Mn イオンが移動していくことが考えられる(四面体サイトにおけるイオン半径はそれぞれ  $\text{Li}^+$  が 0.59 Å、 $\text{Mn}^{2+}$  が 0.66 Å、 $\text{Mn}^{4+}$  が 0.39 Å、 $\text{Si}^{4+}$  が 0.26 Å である)。また、Mn の価数は 1 Li 以上の充電により、2 価から八面体選択性の 4 価になり、更に充電時における  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間は酸素過剰な状態である。そのため、Mn が  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間から Li サイトに移動する過程において、四面体配位位置から八面体配位位置に移動してしまうのではないかと考えている。放電により八面体配位位置から四面体配位位置への再度の移動は一部で起こるとは思われるが、不可逆な反応を誘発すると推測している。

そこで、本章では Fig.5-2 の組成制御方針に従って、各種組成制御を行った。具体的には下記のような検討を行った。

#### ① イオン半径の大きい Na イオン、K イオンによる Li サイトの置換

目的 :  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間を広くすることにより、層間において Mn が隣の  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層の酸素と八面体サイトを取らないようにする

#### ② Si を Al で置換し、Li 過剰にすることにより層間 Li イオン数を増加、②または Mn サイトを Li イオンで置換

目的 : Mn イオンの Li サイトへの移動を防ぐ

充電時に Mn イオンが Li イオンサイトに移動することを防ぐために、あらかじめ Li

が過剰な組成とすることにより、充電時の  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間の空の Li イオンサイトの数を減少する方法が考えられる。Fig.5-3 に、Li 過剰状態の構造のイメージ図を示す。本論では、Fig.5-3 上図は、Si の一部を Al で置換することにより、電荷補償のための過剰な Li が層間に入ることを想定した図である。この場合、Li は  $\text{LiO}_4$  と  $\text{AlO}_4$  間に稜共有する形で導入されると推測される。一方で、Fig.5-3 下図は Mn の一部を Li で置換することにより Li 過剰とし、電荷補償を Si の一部を P で置換することにより行っている。この場合、充電時に Li イオンが優先して空の Li イオンサイトに移動することを想定している。置換量を 0.125 とし、 $\text{Li}_{2.125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.875},\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$ 、および  $\text{Li}_2(\text{Mn}_{0.875}\text{Li}_{0.125})(\text{Si}_{0.875},\text{P}_{0.125})\text{O}_4$  を作製した。

### ③ 2 価イオンによる Li サイトの置換

目的：2 価イオンと負に帯電した  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層との静電作用による層間の安定化

層間の Li イオンの一部を 2 価のイオンに置換することにより、充電時に 2 価イオンが  $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間を支えるピラーとしての役割を果たすことが考えられる。イメージ図を Fig.5-4 に示す。置換量を 0.0625 とし、 $(\text{Li}_{1.875}, \text{A}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$  を作製した (A = Mn, Fe, Cu, Zn)

## 5.2.2 カーボン源同時添加法による各種組成検討

本章で用いた原料を下記にまとめる。

Li 源： $\text{LiNO}_3$  (関東化学)

Na 源： $\text{NaNO}_3$  (和光純薬工業)

K 源： $\text{KNO}_3$  (和光純薬工業)

Mn 源： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)

Fe 源： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (関東化学)

Cu 源： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業)

Zn 源： $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業)

Si 源：コロイダルシリカ (日産化学)

Al 源： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業)

P 源：精製リン酸(75%) (下関三井化学)

原材料濃度：シリケート換算 50 g/L

カーボン源：グルコース(群栄化学)、100 g/L

噴霧熱分解、ボールミル、熱処理条件は第 3 章の条件と同じである。噴霧熱分解温度は  $600^\circ\text{C}$ 、焼成温度は  $700^\circ\text{C}$  とした。各試料中の構成結晶相は XRD で同定した。また、第 3 章と同様の条件で充放電特性を評価した。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 Na イオン、K イオンによる Li サイトの置換

Fig.5-5 に Na で Li サイトを置換した $(\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x)\text{MnSiO}_4$  の XRD パターンを示す。15-18°、および 34-38° の領域を拡大した図も示した。x=0.125 の時、Na 置換することにより層間が広がっていることが観察された。一方で、x=0.25 の時は、層間距離が x=0.125 と同等の相と、更に層間が広い相の二つの層が観察された。x=0.5 の時は、層間が広がった一相のみ観察された。x=0.25 のように相が二つに分かれた原因は明らかになっていないが、目的であった層間の拡大には成功した。Fig.5-6 に得られた試料の充放電特性を示すが、Na 置換することによりサイクル特性だけでなく、初期の容量も落ちてしまった。これは、Li の拡散経路に Li(0.59 Å)よりも大きい Na(0.99 Å)が置換されると、リチウムイオンの拡散経路を阻害してしまうためであると考えられる。また、Fig.5-7 に示すように、イオン半径の大きく異なるイオンで置換することにより、局所的にリチウムの拡散経路がゆがんでしまったことも考えられる。また、イオン半径が Na イオンよりも更に大きい K(1.37 Å)についても同様の検討を行ったが、ピークシフトが観察されなかった。Li サイトへの置換が上手く行えなかったと判断した。

層間を広くし、Mn イオンの移動距離を物理的に長くすることにより Mn イオンの Li サイトへの移動を妨げることを目的として組成置換を行ったが、Li イオンよりも大きいアルカリイオンが充放電時の Li イオンの拡散を妨げることが示唆され、想定した効果を得ることはできなかった。

### 5.3.2 Mn イオンの Li サイトへの移動抑制

充電時において Mn イオンが Li イオンサイトに移動することを防ぐために、あらかじめ Li を過剰とする方法を検討した。Fig.5-2 に示すように、置換量を 0.125 とし、 $\text{Li}_{2.125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.875},\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$ 、および  $\text{Li}_2(\text{Mn}_{0.875}\text{Li}_{0.125})(\text{Si}_{0.875},\text{P}_{0.125})\text{O}_4$  を作製した。Fig.5-8 に得られた試料の XRD パターンを示す。ピークシフト等、大きな変化は見られなかった。四面体サイトにおけるイオン半径は、それぞれ  $\text{Li}^+$  が 0.59 Å、 $\text{Mn}^{2+}$  が 0.66 Å、 $\text{Si}^{4+}$  が 0.26 Å、 $\text{Al}^{3+}$  が 0.39 Å、 $\text{P}^{5+}$  が 0.31 Å である。 $\text{Li}_2(\text{Mn}_{0.875}\text{Li}_{0.125})(\text{Si}_{0.875},\text{P}_{0.125})\text{O}_4$  では、 $\text{Mn}^{2+}$  をイオン半径の小さい  $\text{Li}^+$  イオンで、Si をイオン半径の大きい P で置換しているため、効果が相殺されピークシフトが確認されなかった可能性がある。一方で、 $\text{Li}_{2.125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.875},\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$  では、Li を過剰に導入し、Si をイオン半径の大きい Al で置換しているため、低角側へのピークシフトが想定される。組成分析等の詳細な分析を行うことにより、置換が起こっているかどうか確認する必要がある。

Fig.5-8 に 1.5Li 充放電条件下におけるサイクル特性評価結果を示す。無置換品と置換品を比較して、有意な差が得られなかった。組成制御ができていない可能性があるため、詳細な検討をするために組成分析や置換サイトの同定を行う必要がある。

### 5.3.3 2価イオンによるLiサイトの置換

Fig.5-4 に示すように、充電時に2価イオンが $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$ 層間を支えるピラーとしての役割を果たすことを想定し、層間のLiイオンの一部を2価のイオンに置換することを検討した。電気的に不活性なZn、本実験の電位範囲内では充放電に関与しないCu、および充放電に関与する可能性のあるMn、Feを選択し、置換量を0.0625として、 $(\text{Li}_{1.875}, \text{A}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$ を作製した(A = Mn, Fe, Cu, Zn)。得られた試料のXRDパターンをFig.5-10に示す。 $(\text{Li}_{1.875}, \text{Fe}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$ を除いて、シリケート単相を得ることができた。 $(\text{Li}_{1.875}, \text{Fe}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$ ではFeが還元することを防ぐため、焼成条件を $500^\circ\text{C}$  10時間としたが、シリケート相を得ることができなかった。Fig.5-11に1.25Li充放電条件下におけるサイクル特性評価結果を示す。 $(\text{Li}_{1.875}, \text{Fe}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$ はXRDではシリケート相を確認できなかったが、充放電特性を示した。アモルファスなシリケート相が得られていることが考えられる。サイクル特性は他サンプルと比較して劣っていた。

Fig.5-11 から、Liの一部をMnで置換することによりサイクル特性が向上したことが分かる。一方で、Zn、Cuで置換した試料ではサイクル特性に効果はなかったため、Mn置換によりサイクル特性が向上した原因は2価イオンがピラーとして働いたためではないと考えられる。また、八面体選択性は $\text{Mn}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ は共に0であり、四面体配位選択性を有するため、層間の四面体配位安定な2価イオンがサイクル特性に影響を与えたためでもないと考えられる。残る可能性として、Liサイトに置換されたMnも充放電時に酸化還元されたことが考えられる。Table 5.1に充電前、および充電後の残存Li量、および各価数のMn量を示す。Liサイトに置換されたMnが酸化還元に寄与されたとすると、八面体選択性の大きい $\text{Mn}^{4+}$ の生成が0.25から0.1875に減少する。各Mnイオンの価数を測定することができていないので断定的なことは言えないが、LiサイトへのMn置換により、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の構造崩壊に決定的な影響を与える $\text{Mn}^{4+}$ の生成を抑えることができたため、サイクル特性が向上したものと考えられる。

#### 5.4 まとめ

- 層間を広くするためにイオン半径の大きいイオンにより置換を行った結果、Li イオンの拡散経路が阻害され、初期容量、サイクル特性共に悪化した。
- Mn イオンの Li サイトへの拡散を防ぐために Li 過剰な組成を検討したが、効果を確認することができなかった。組成制御ができていない可能性があるため、より詳細な検討をするために組成分析や置換サイトの同定を行う必要がある。
- 2 価イオンのピラー効果を想定して、2 価のイオンを層間に導入することを試みたが、Zn、Cu 等の充放電に関与しない 2 価のイオンでは置換効果が確認できなかった。
- 一方で、Li を Mn で置換することによりサイクル特性が向上した。これは、過剰な Mn が充放電に寄与することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の構造崩壊に決定的な影響を与える  $\text{Mn}^{4+}$  の生成を抑えることができたため、サイクル特性が向上したものと考えられる。

第 5 章では、 $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間を広くする、Mn イオンの Li サイトへの拡散を防ぐ、層間に 2 価イオンを導入するという 3 つの方針に従って組成制御を検討した。その結果、充放電に寄与する Mn 過剰な組成にすることにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性を向上することができる可能性を見出すことができた。

#### 5.5 参考文献

- [1] H. Lee, S. D. Park, J. Moon, H. Lee, K. Cho, M. Cho, S. Y. Kim, *Chem. Mater.* **26** 3896-3899 (2014)

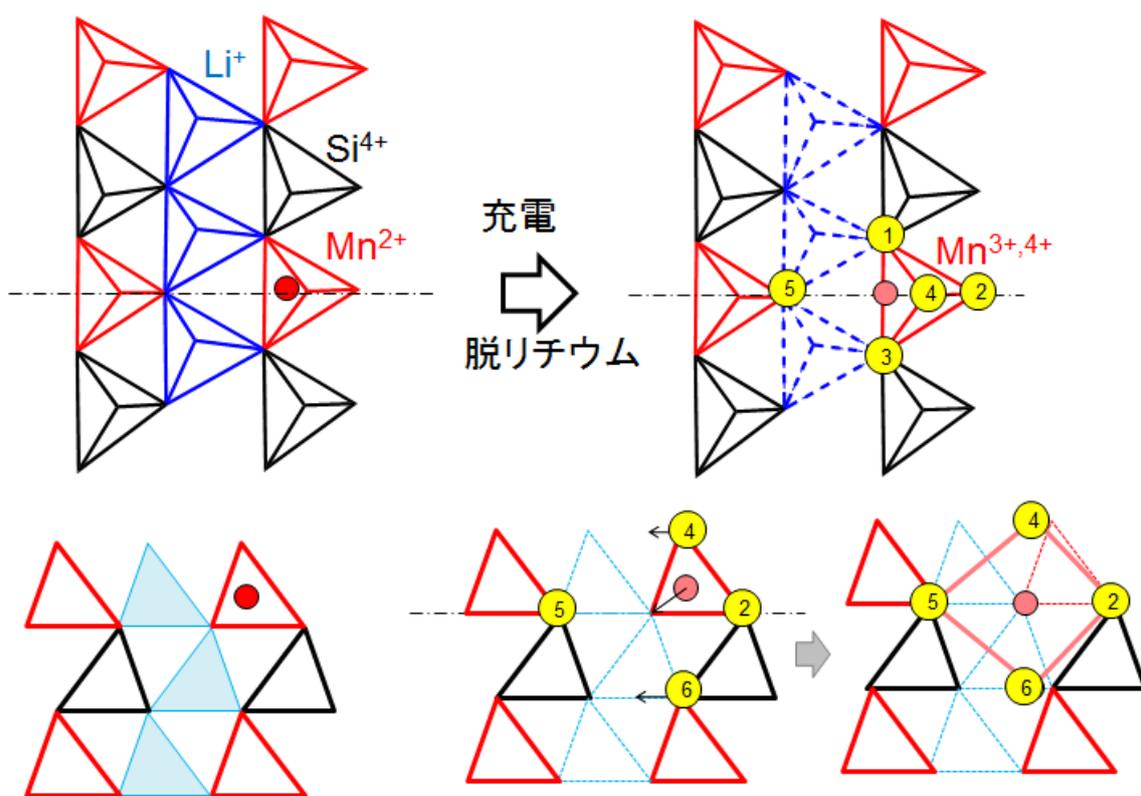


Fig.5-1  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  崩壊メカニズムの仮説

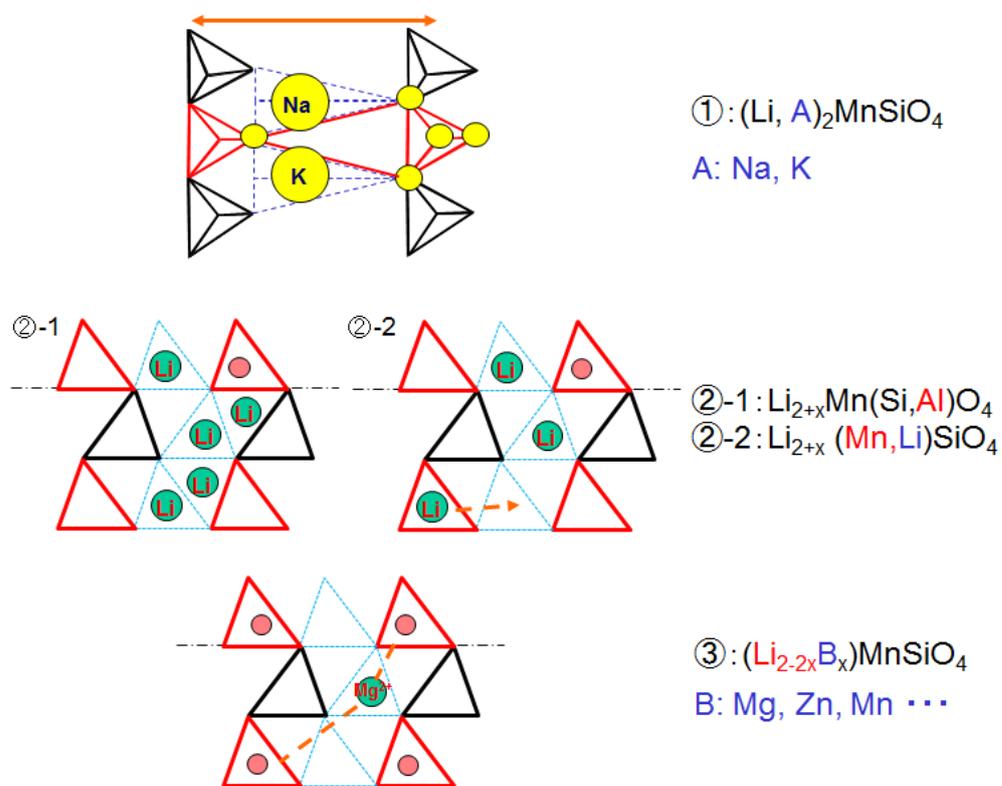


Fig.5-2  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の組成制御方針

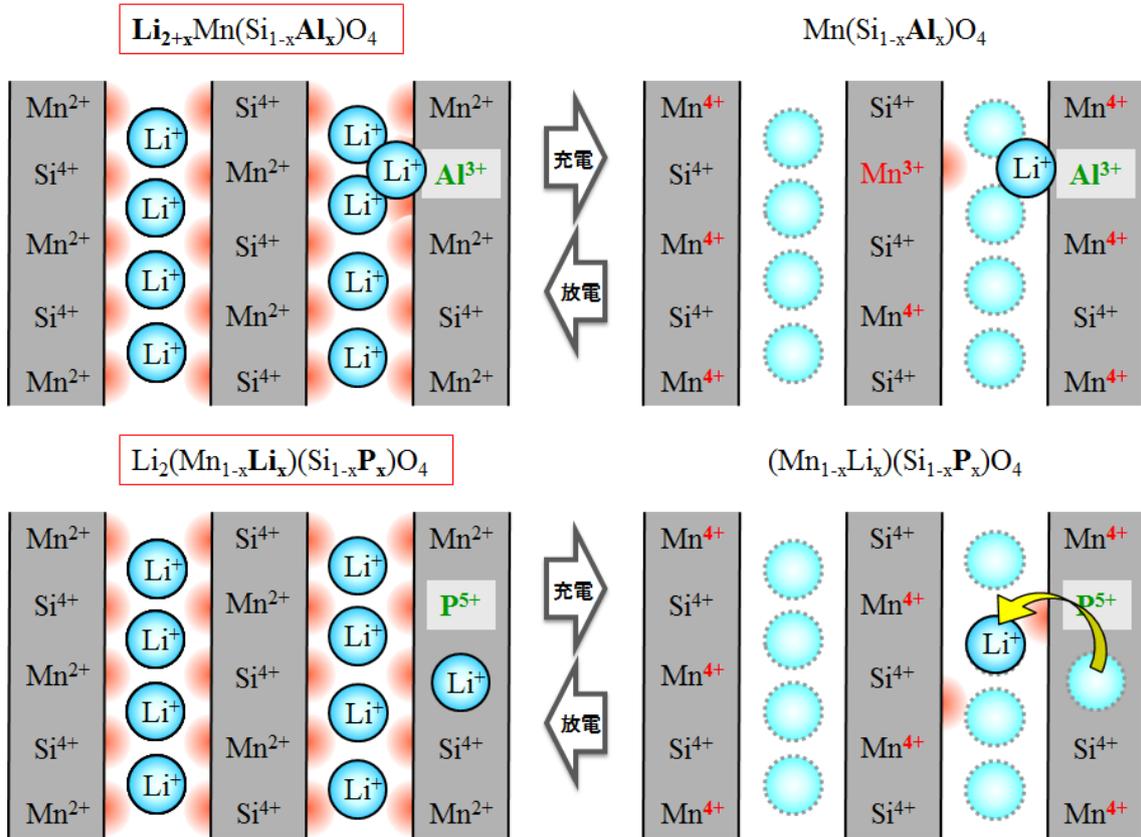


Fig.5-3 Li 過剰にすることにより、Mn イオンの Li サイトへの移動を抑制

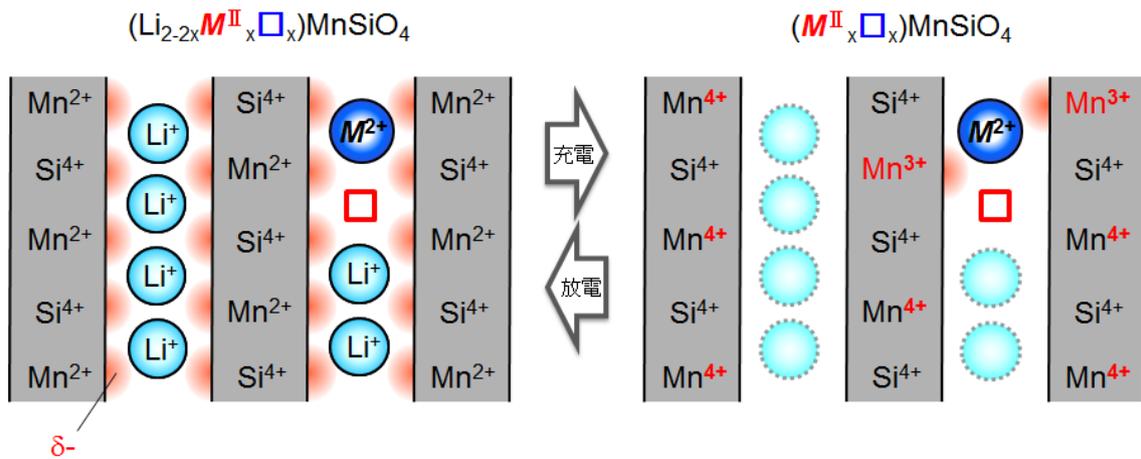


Fig.5-4 Li を 2 価イオンで置換した際の充電時のイメージ図

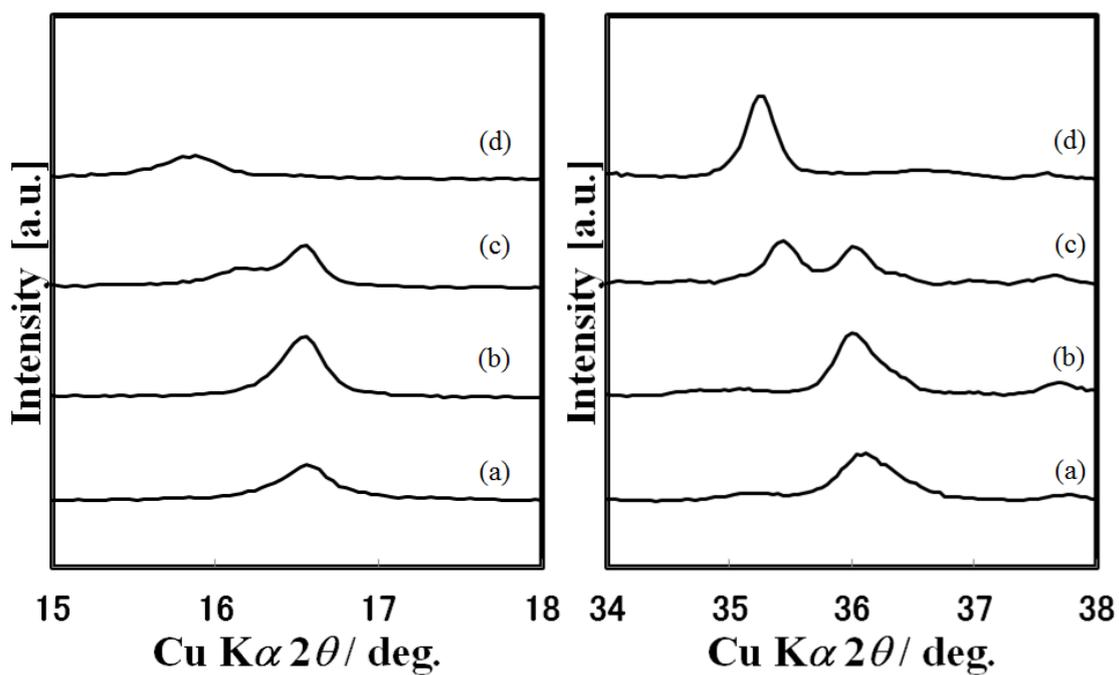
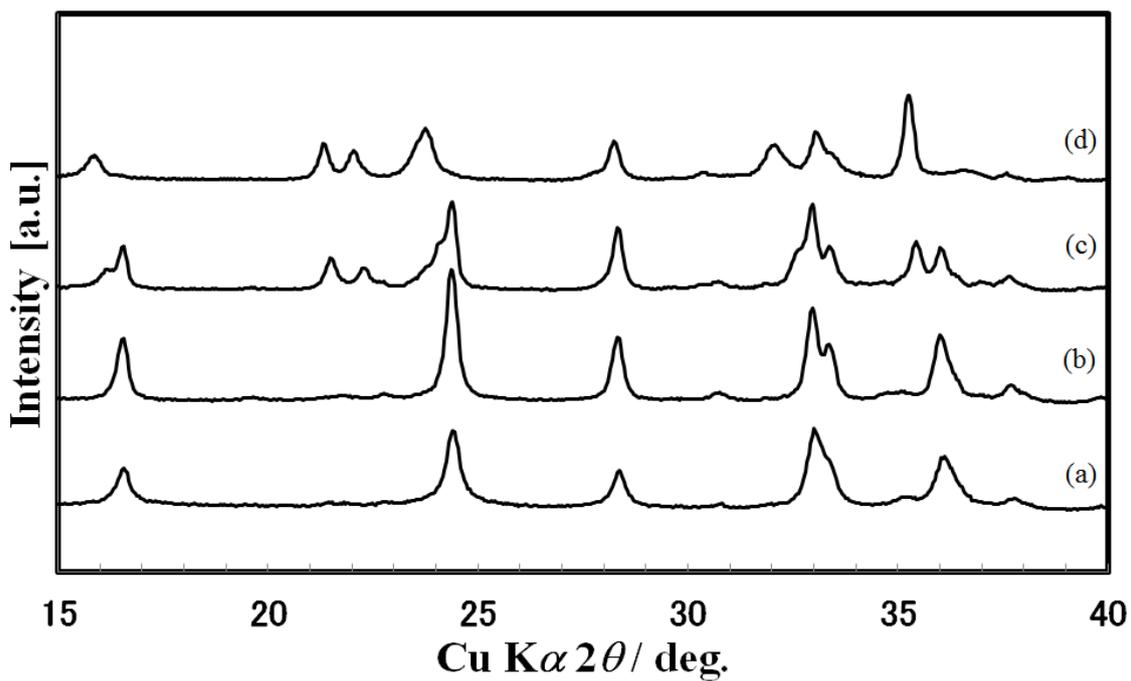


Fig.5-5  $(\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x)\text{MnSiO}_4$  の XRD パターン

(a)0, (b)0.125, (c)0.25, (d)0.5

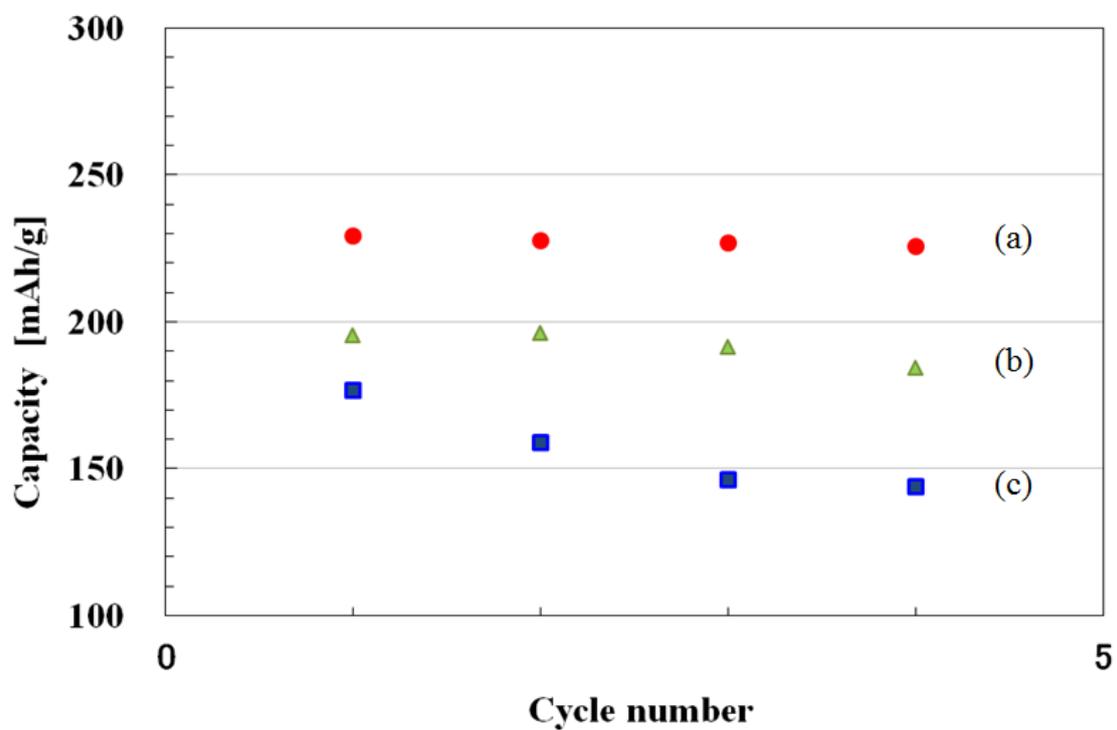


Fig.5-6  $(\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x)\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性  
 $x=(a) 0, (b) 0.125, (c) 0.25$

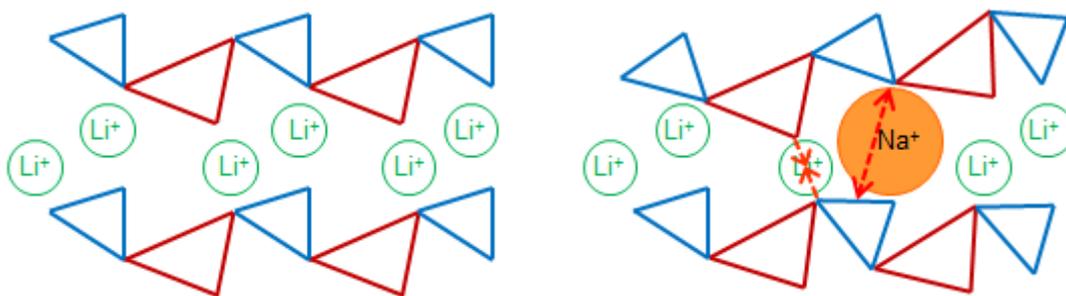


Fig.5-7 イオン半径の大きいイオンによる Li 拡散の阻害メカニズム

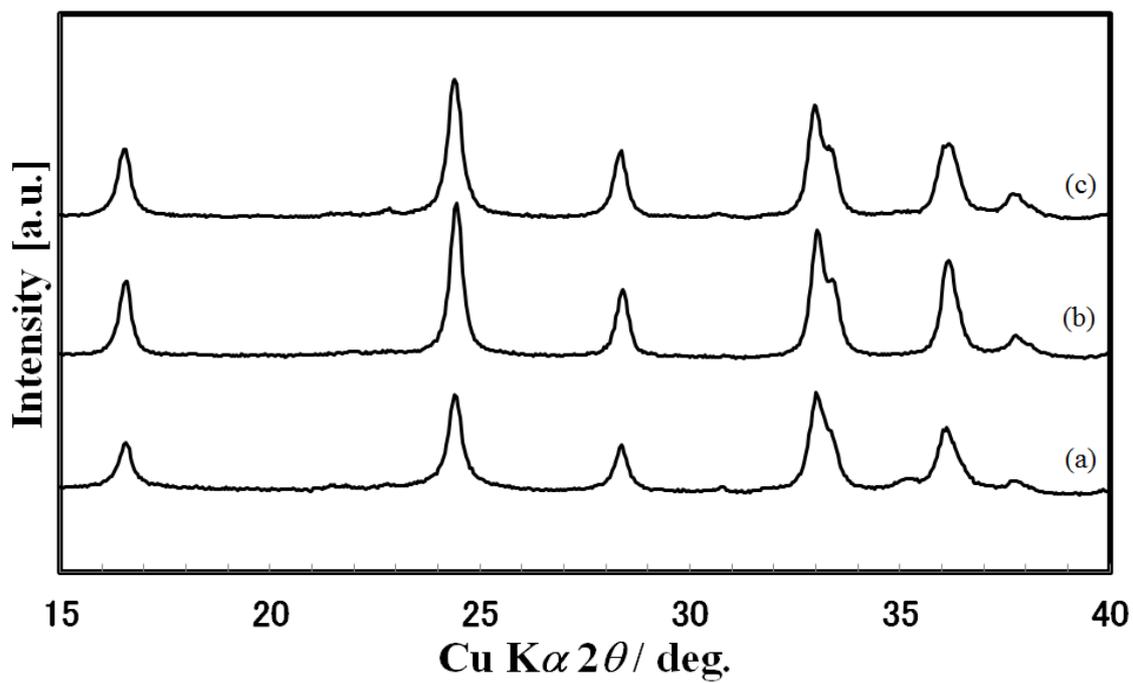


Fig.5-8 得られた試料の XRD パターン

(a)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , (b)  $\text{Li}_2(\text{Mn}_{0.875}\text{Li}_{0.125})(\text{Si}_{0.875}\text{P}_{0.125})\text{O}_4$ , (c)  $\text{Li}_{2.125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$

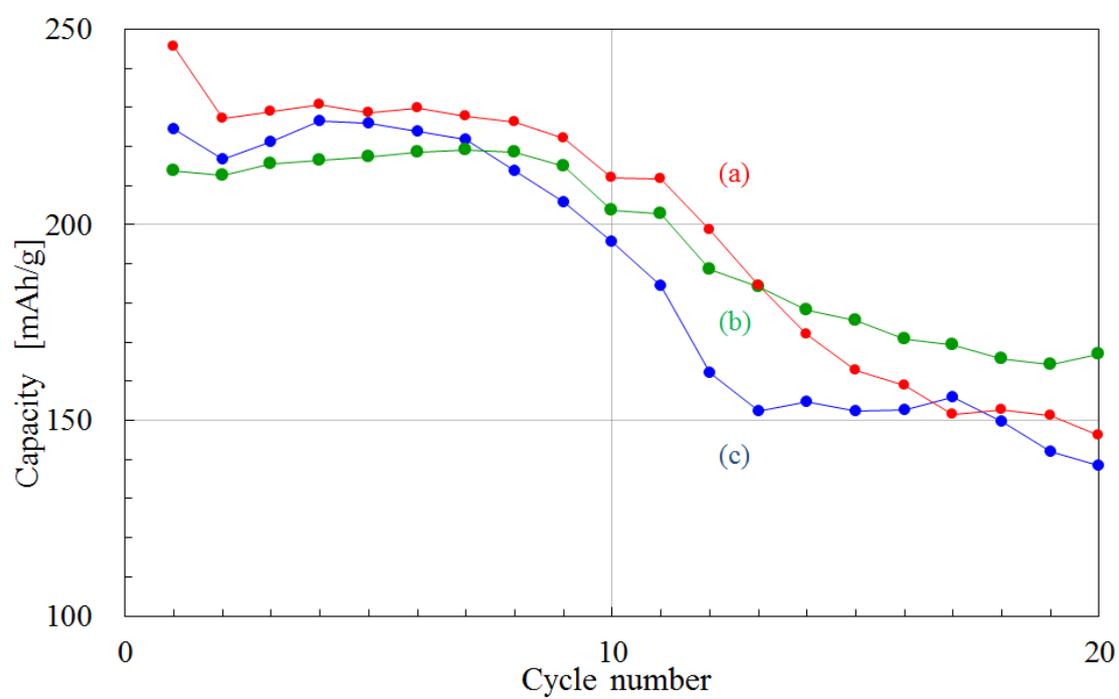


Fig.5-9 1.5 充放電条件下におけるサイクル特性  
 (a)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , (b)  $\text{Li}_2(\text{Mn}_{0.875}\text{Li}_{0.125})(\text{Si}_{0.875}\text{P}_{0.125})\text{O}_4$   
 (c)  $\text{Li}_{2.125}\text{Mn}(\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125})\text{O}_4$

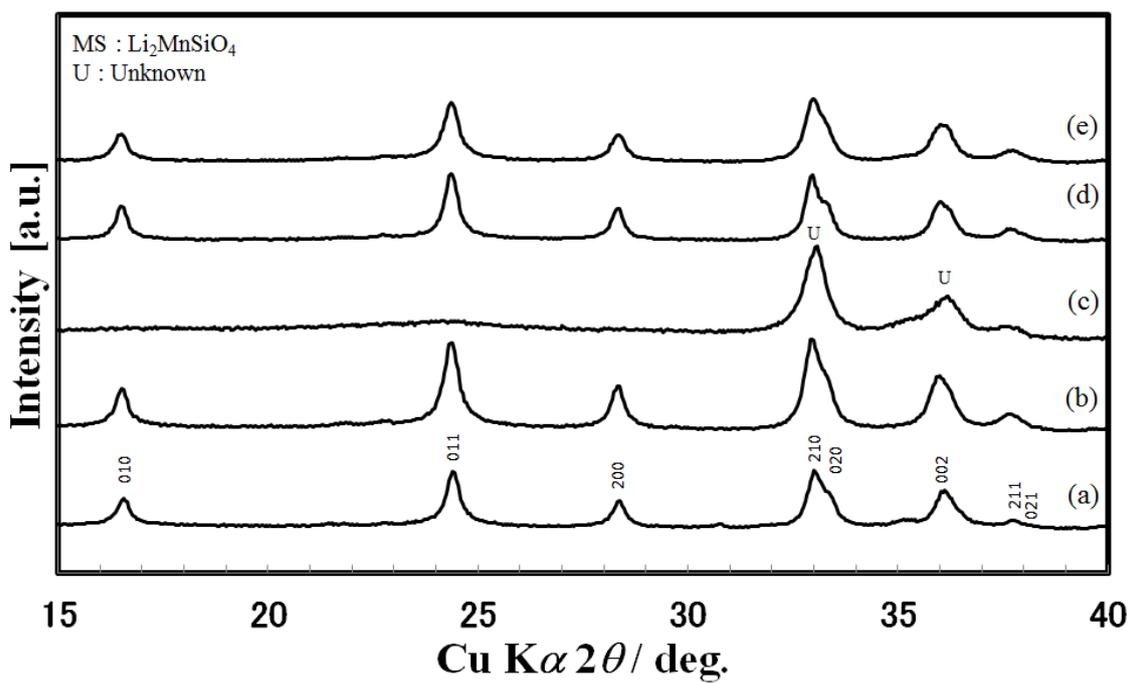


Fig.5-10 (a)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、および $(\text{Li}_{1.875}, \text{A}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$  の XRD パターン  
A = (b) Mn, (c) Fe, (d) Cu, (e) Zn

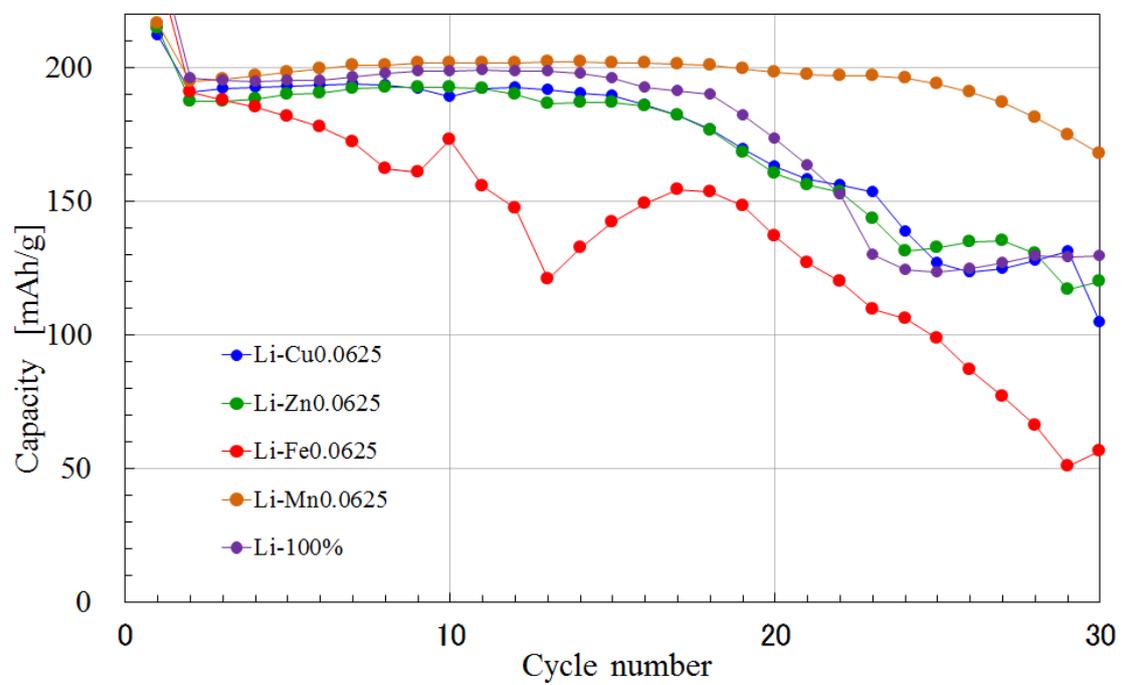


Fig.5-11  $(\text{Li}_{1.875}, \text{A}_{0.0625})\text{MnSiO}_4$  の 1.25 充放電条件下におけるサイクル特性  
 A = Mn, Fe, Cu, Zn

Table 5.1 充電前、充放時の Li 量、および各価数の Mn 量

	充電前				充電後			
	Li量	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Li量	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	2.00	1	0	0	0.75	0	0.75	0.25
(Li <sub>1.875</sub> Zn <sub>0.0625</sub> )MnSiO <sub>4</sub>	1.875	1	0	0	0.625	0	0.75	0.25
(Li <sub>1.875</sub> Mn <sub>0.0625</sub> )MnSiO <sub>4</sub>	1.875	1.0625	0	0	0.625	0.0625	0.75	0.25
*(Li <sub>1.875</sub> Mn <sub>0.0625</sub> )MnSiO <sub>4</sub>	1.875	1.0625	0	0	0.625	0	0.8125	0.1875
(Li <sub>1.75</sub> Mn <sub>0.125</sub> )MnSiO <sub>4</sub>	1.75	1.125	0	0	0.5	0.125	0.75	0.25
*(Li <sub>1.75</sub> Mn <sub>0.125</sub> )MnSiO <sub>4</sub>	1.750	1.125	0	0	0.5	0	0.875	0.125



## 第6章 インターカレーション系正極材料の設計指針

第6章では、本論文で得られた知見をまとめると共に、今後の正極材料の将来動向についての考えをまとめる。

以下に、本論文で得られた知見、および今後の正極材料開発においてどのような示唆が得られたのかをまとめる。

1) カーボン同時添加法により、大量生産が可能な手法で 10-20 nm の微細な  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4\text{-C}$  複合体を作製することができた。更に、得られた複合体の表面カーボンは親水性であったため、複合体内部まで電解液が浸透することが可能になり、特徴的な複合体構造を最大限に活かすことができた。

⇒今後も、新たに低伝導性の電極材料が開発されるものと思われる。今回得られたカーボンの相の中にナノサイズの電極材料が分散した”海島構造”は、低伝導性材料の改善手法として共通の解決方法と成り得る可能性がある。このようなマトリックス構造においては電解液の浸透が重要な課題となることも示唆された。

2) XANES のプレッジピークを観察することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の崩壊メカニズムは  $\text{Mn}^{3+}$  ヤーンテラー効果による構造歪みではなく、八面体選択性の  $\text{Mn}^{4+}$  イオンが充電過程で生成し、 $\text{Mn}$  イオンが四面体配位から八面体配位に移動することが原因であることを明らかにした。

⇒正極材料に対して、初めて配位子場理論の考え方を導入した。今後も 1 化学式から 1 Li 以上のリチウムを取り出す正極材料が開発の主流となると思われる。配位子場理論に基づくホスト構造の安定化は、正極材料の開発指針を策定するに当たり、重要な考え方になると思われる。

3)  $\text{Mn}$  過剰な組成とすることにより、 $\text{Mn}^{4+}$  の生成量を抑え、サイクル特性を向上することができた。

⇒今後も遷移金属の 2 価から 4 価までの酸化還元を利用した高容量正極材料の開発が進むものと思われる。1 化学式中に 1 Li 以上の Li を導入することは必須の考え方となるが、1 Li 以上引き出す材料系の共通の課題はサイクル特性である。一部の機能を犠牲にしても、安定化のために組成置換をするという発想は、組成の設計指針として持つておくべき考え方である(本論文では充放電に関わるリチウムイオンを犠牲にて、過剰な  $\text{Mn}$  を導入した)。

ここで、負極材料と比較して正極材料には高容量材料が存在しない理由をまとめる。正極ではリチウムイオンが正極材料中に挿入脱離されると同時に、遷移金属も酸化還元される。一方で、負極ではリチウムイオン自体が酸化還元される。ここに、正極と負極の容量の差異が生じる。正極では必ず酸化還元対となる遷移金属が必要であり、更にインターカレーションするためのイオン拡散経路として酸素骨格が必要となる。一方で、

負極ではリチウムが直接酸化還元するため、酸化還元対は必要ない。例えば、負極材料の中で最も理論容量が高い材料は Si 負極であるが、Li イオンが挿入されるのではなく Li-Si 合金の形成を伴いながら内部まで Li が侵入していく [1]。理論容量は約 4200 mAh/g であり、正極材料と比較して各段に大きな値となる。

以上の理由から、正極材料においてインターカレーション系材料を用いている限り、負極と同等の容量を得ることは困難である。しかしながら、正極材料の重量は既に電池セル全体の 40%以上に達しており、正極材料のエネルギー密度の向上は必須課題である。インターカレーション系において容量を向上させるためには、(1) 遷移金属に対する出し入れ可能な Li の量を増加する、または(2)構造骨格を単純化するかのいずれかの方法しかない。構造骨格が最も単純な系は  $\text{LiMO}_2$  に代表される層状化合物である。近年、 $\text{Li}_2\text{MO}_3$ - $\text{LiMO}_2$ 系(M = Mn, Fe, Co, Ni など)固溶体が注目されている。 $\text{LiMO}_2$ と同様の層状岩塩型構造であり、1 Li 以上の理論容量密度を目指した系で、高容量正極材料として注目をされている。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の理論容密度は 344 mAh/g であるが、不活性である。他方、 $\text{LiMO}_2$ は活性であるが、その理論容量密度は 280 mAh/g である。そこで両者を固溶体化して、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の高容量を活かしつつ、後者の高活性な性質を利用できないかという考えが提案された。既に 250 mAh/g 以上の高容量を有する固溶体材料の報告は成されている [2-4]。また、ポリアニオン系においては、本論文で研究したシリケート系材料が代表的な候補となる。

一方で、インターカレーション系を除くと、コンバージョン系、および硫黄が可能性のある正極材料として研究されている。コンバージョン系は Li と遷移金属の間で酸素やフッ素が酸化還元の過程でやり取りされる系であり、例えば Co ドープされた  $\text{Li}_2\text{O}$  正極材料の理論容量密度は 800 mAh/g 程度に達し、既存の正極材料と比較して高い理論容量密度を有する。Co ドープされた  $\text{Li}_2\text{O}$  正極材料は 2014 年に東京大学水野教授らグループらにより初めて報告されたが、既に 200 mAh/g 以上の放電容量を示した報告が成されている [5]。また、硫黄正極材料では、多硫化することによりリチウムイオンが正極材料中に吸蔵されている。この場合は硫黄の価数が増える。理論容量は 1672 mAh/g にも達する。コンバージョン系、硫黄共に、インターカレーション正極材料の中で最も高い理論容量を有するシリケート系材料(330 mAh/g)よりも格段に高い理論容量密度を持つ。しかしながら、コンバージョン系は充放電過程の体積変化が大きいためサイクル特性が悪い、硫黄は有機電解液系では多硫化リチウムが電解液へ溶出する、固体電解質系では伝導性が非常に低いと言った課題があり実用化には至っていない。これらの材料系が実用化されるためには少なくとも 10 年は必要であると推測される。

ここで、この数年間の固体リチウムイオン電池の開発動向を説明する。これまで、安全性を高めた固体リチウムイオン電池の本格的な自動車への搭載は 2025 年以降になると考えられてきた。しかしながら、近年の目覚ましい発展により、その時期が早まることが予測されている。固体リチウムイオン電池の開発が活発化した要因は以下の二つで

あると考えている。

1) 固体リチウムイオン電池の最大の課題は固体電解質の電子伝導性であったが、2016年に入り、東京工業大学菅野教授のグループが有機電解液の電子伝導性を超える固体電解質の開発に成功した。

2) 2013年に米国がリチウムイオン電池の開発ロードマップを描いたが、その目標はNEDOが2025年に達成するとした固体リチウムイオン電池の目標特性を、2018年までに達成するという非常に高い目標であった。各ベンチャーがそれに追随した目標を設定し、積極的に開発を進めた。更に、2015年後半からそれらのベンチャー企業が、Boschやダイソンなどの資本力の大きい企業に買収され、大規模な投資が行われるようになった。

以上二つの理由から、固体リチウムイオン電池の開発は加速度的に進むと思われる。固体リチウムイオン電池の実用化を見据えることができ始めると、これまで電解液系では困難であった材料系の開発も積極的に進められるものと思われる。はじめに図られるのが正極材料の高電位化、および既に一部で実用されているSn系、Si系負極材料の高容量化である。続いて、10年後の材料として先述のコンバージョン系、硫黄正極材料の開発、負極ではデンドライドの課題が残されていたLi金属やLi-Si合金の開発も進められるものと思われる。

2010年代後半から、固体リチウムイオン電池の実用化が一部で実現されると思われる。2020年を見据えて、電池パック・モジュール重量の減少、負極材料の高容量化はその可能性が見据えるものとなってきている。一方で、正極材料においては高電位化の検討は進められているが、飛躍的にエネルギー密度を向上させることができる材料の実用化には程遠い状況である。2025年以降の手段として、コンバージョン系、硫黄正極材料が注目をされ始めたという程度である。2025年より前に硫黄正極材料、コンバージョン系材料が一部で実用化される可能性はあるが、少なくとも今後十年はインターカレーション反応を中心とする酸化物正極材料設計の最適化により、エネルギー密度の向上を図っていかなければならないと考えられる。

ここで、今一度本論文で研究したシリケート系の考察を進める。今回明らかになったことは、10 nm レベルまで粒子を小さくしても内部抵抗は改善し切れず、放電の終点は1.5 Vであった点である。内部抵抗を下げることにより、放電電位を上げる検討が必要である。一方で、実用化レベルの電池とするためには放電の終点を2.5 V程度まで向上させる必要がある。内部抵抗の低減により放電電位の改善は可能ではあるが、1 Vもの大きな変化を得るためには遷移金属を変える必要がある。Fig.6.1 に示すように、高電位系としてNi、もしくはCoが候補となる[6]。これまでは有機電解液系の使用可能範囲外である4.5 V以上の充電電位が必要だったので特性を得ることができていなかったが、固体リチウムイオン電池では使用が可能となるし、シリケート系では2サイクル目以降の充電電位が低くなるということが分かっているので、使用可能な領域で作動するものと

思われる。更に、Co, Ni は d 電子数がそれぞれ 7, 8 個であるので、4 価まで酸化されても d 電子数が 5, 6 個であり、Table.4-2 に示すように四面体で安定なイオンである。充電時には層間のリチウムイオンが少なくなり、八面体配位への転移が有利な環境となるため、充電下において四面体配位安定性イオンであることは大きな利点となる。また、遷移金属の 2 価から 4 価の酸化還元を利用する系で平均電位を上げるためには、3 価から 4 価の酸化還元反応の割合を増やすことが有効である。例えば、1.5 Li の充放電を目指す場合には、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  の遷移金属の内 0.25 分を充放電に関与しない 2 価のイオンにより置換することで達成することができる。候補は四面体配位安定である  $\text{Zn}^{2+}$  が第一の候補、続いて  $\text{Mg}^{2+}$  等が候補となる。また、反応に寄与しない 2 価イオンを結晶構造中に均一に導入することができれば、付随的な効果が得られる。充電時には、粒子表面のリチウムイオンが先に離脱し、粒子表面近傍は完全にリチウムイオンが脱離した領域となることが推測される。一方で、酸化還元に参加できないイオンが系中に均一に存在すると、その電荷を補償するために一部リチウムイオンがその周辺に止まる必要があり、系全体にリチウムイオンが均一に残ることが想定される。その結果、局所的に構造が崩壊することを防ぐことができる可能性が出てくる。

本論文では  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の可能性を追い求めてきたが、充電時に生じる 4 価の Mn イオンが八面体配位安定性イオンであり、構造崩壊の決定的な要因になっていることが明らかになった。2 価から 4 価の酸化還元を期待した高容量正極材料であるシリケート系において、この欠点は補い難い欠点である。今後、シリケート系材料の実用化を目指すのであれば Co もしくは Ni の系を追い求めるべきであると思われる。また、酸化後の遷移金属の配位安定性は、シリケート系に限らず高容量型の正極材料の開発においては重要な指針になると思われる。

最後に、インターカレーション系の高エネルギー密度正極材料開発において、材料設計時に持つべき着眼点を以下にまとめる。

- 1) 遷移金属に対する出し入れ可能な Li の量を増加させる。
- 2) 正極材料の崩壊は充電時に起こることが一般的であるので、充電時の遷移金属イオンがその配位状態において安定な遷移金属を選ぶべきである。4 価のイオンがその配位状態において不安定である Mn は、シリケート系の遷移金属としては好ましくなかったと言える。
- 3) 平均電位を上げるために、電位が高い方の酸化還元を全て利用できる組成とする。シリケート系のように初期構造の遷移金属の価数が 2 価の場合は、電気化学的に不活性な 2 価イオンにより遷移金属を置換する。2 価イオンは配位安定なイオンが好ましい。
- 4) 電気化学的に不活性なイオンを均一に導入することにより、充放電時のリチウムイオン濃度が粒子全体において均一になる。結果として、局所的な構造崩壊を防ぐことができると考えられる。

- 5) 層状型等のリチウムイオンの拡散が二次元の系においては、充放電に寄与しない過剰なリチウムイオンは、電子伝導性や安定性を高めるために他のイオンと置換しても良い。層状系においては、本論文で検討したピラーの考え方などは重要な考え方となる。(4)の考え方と同様に、ピラー置換元素は充放電中に動かないイオンであることが好ましい。第5章でナトリウムイオンがリチウムイオンの拡散を阻害した可能性が示唆されたが、リチウムイオンの拡散を妨げないイオンを選ぶことが必要である。
- 6) 骨格は単純であるほど良い。有機電解液タイプのリチウムイオン電池においては、ポリアニオン系の酸素放出をしないという特性は重要な利点となるが、固体リチウムイオン電池が主流になってくると利点ではなくなる。リチウムイオンを過剰に放出することを求められる高容量型の正極材料においては、ポリアニオン系は安定な骨格を提供し得る系として引き続き重要な候補となると思われるが、層状型のような骨格が単純な系の方が好ましい。例えば、現在検討が進められている層状型の固溶体系などは理想的な候補となり得る。固溶体等、その他の正極材料候補に対しても、(1)~(5)の考え方は応用できると思われる。

## 6.1 参考文献

- [1] JFE 技報 No. 37 (2016) p.p. 76-79
- [2] T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji, K. Ariyoshi, *J. Mater. Chem.*, **21** 10179 (2011)
- [3] F. Zhou, X. Zhao, A. V. Bommel, X. Xia, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A187 (2011)
- [4] A. Ito, D. Li, Y. Sato, M. Arao, M. Watanabe, M. Hatano, H. Horie, Y. Ohsawa, *J. Power Sources*, **195**, 567 (2010)
- [5] H. Kobayashi, M. Hibino, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, K. Yonehara, H. Ono, Y. Sumida, M. Oshima, N. Mizuno, *J. Power Sources*, **306**, 567 (2016)
- [6] M. E. Arroyo-de Dompablo, M. Armand, J. M. Tarascon, U. Amador, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1292 (2006)

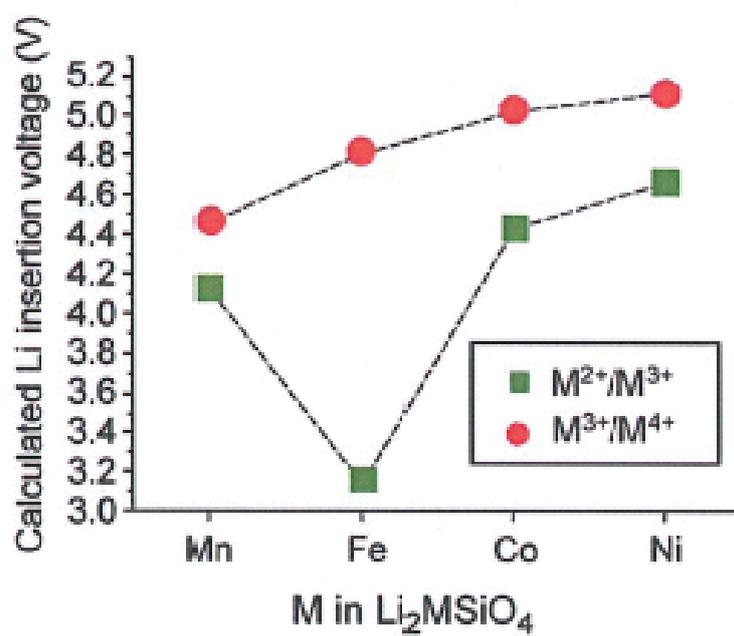


Fig.6-1 各遷移金属の充電電位[6]

## 第7章 結論

本章では、各章ごとの研究内容を総括し、併せて今後の課題をまとめた。

本研究の目的は下記に要約される。

- 1) 噴霧熱分解法を用いた 20 nm 以下の微小な  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M=Mn, Fe) の開発
- 2) (1) で得られた微小な  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M=Mn, Fe) の充放電特性を 1 Li (167 mAh/g) 以上の高容量充放電条件下で評価し、そのサイクル特性を確認
- 3)  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  と  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の微細構造の評価と、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムの解明
- 4) (3) で得られたメカニズムに従い、組成制御による  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性の向上

第1章「緒論」では、本論文の背景と目的、ならびに研究の方針を述べた。研究の背景として、各種蓄電デバイスとその応用用途を比較し、高エネルギー密度化、高出力化の双方が可能なリチウムイオン電池の必要性を述べた。リチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化が正極材料の容量密度に律速されていることを説明し、各種正極材料の特徴と課題を述べた。1 ユニット中に 1 Li 以上の 2 Li を有するシリケート系  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  は次世代の高容量材料として注目されているが、著しく低い電子伝導性のため 1 Li 以上の充放電特性を達成した例が少ないことを述べた。更に、高電位型の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  はサイクル特性にも課題を抱えていることも指摘した。

第2章「噴霧熱分解法による  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M=Fe, Mn) の合成」では、噴霧熱分解法単一プロセスによるシリケート相の合成を試みた。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  シリケート相を得るためには、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元される必要があることが明らかにした。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が  $\text{MnO}$  に還元するためには、 $\text{N}_2$  雰囲気下では  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度とする必要がある。粒成長を防ぐためにより強い還元雰囲気下とすることにより、還元反応の温度を下げる必要があることが明らかになった。原料にカーボン源を含む酢酸塩を用いることにより、噴霧熱分解過程における還元雰囲気を作り出すことができたため、 $900^\circ\text{C}$  の噴霧条件でもシリケート相を得ることができた。しかしながら、反応時間の短い噴霧熱分解法では全てをシリケート相とするまでには至らず、不純物を多く含むものであった。また、マンガン源とリチウム源の分解温度を揃えることにより、それぞれの反応性を高め、反応速度を高めることができる可能性があることも示唆された。

第3章「噴霧熱分解法による  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ )-C 複合体の合成」では、噴霧熱分解法により前駆体を作製し、得られた前駆体に対して熱処理を行った。酢酸塩を原料に用いた系で約 50 nm のシリケート粒子の合成に成功したが、原料の選択肢が少ないため、硝酸塩を原料に用いた検討を中心に行った。カーボン非存在下(硝酸塩系)ではシリケート相を得るために焼成温度を 800°C以上とする必要があるため、得られた粒子は 100 nm 以上に粒成長した。遊星ボールミルによる粉砕を試みたが、50 nm 程度が粉砕限界であった。一度粒成長したシリケート粒子を 10 nm レベルまで粉砕することは困難であるため、噴霧熱分解過程、焼成過程において粒成長を阻害することが必須課題であることが明らかとなった。噴霧熱分解用原料溶液にカーボン源としてグルコースを添加することを試みた結果、低温での単相合成が可能になり、更に残留カーボンが噴霧熱分解過程、焼成過程において粒成長を阻害したため、10~20 nm の微細な粒子を得ることができた。更に、噴霧熱分解過程で得られた表面カーボンは親水性官能基を有しており、親水性電解液との濡れ性が改善した。得られた試料は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  で 250 mAh/g (1.5 Li)、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  で 240 mAh/g (1.45 Li)の放電容量を有していた。既報の報告では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は 1.0 Li の充放電条件下でもサイクル毎に放電容量が悪化したが、本論文の製法で作製した 10 nm レベルの  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は 1.25 Li の高容量充放電条件下でも良好なサイクル特性を有していた。粒子を 10 nm レベルにまで小さくすることで、充放電過程における膨張収縮の影響を緩和することができたため、高容量の充放電条件下でも良好なサイクル特性を示したものと考えられた。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ では 1.5 Li の充放電条件下でも良好なサイクル特性を有していたが、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ではサイクル毎に放電容量が低下した。既報の報告と同様に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ と比較して  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のサイクル特性が悪いことが明らかになった。

第4章「 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムの解明」では、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ と  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の充放電過程における局所構造を XANES 等により評価し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムを検討した。HE-XRD により、充放電を繰り返しても放電後の  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の基本構造は変化していないことが明らかになった。一方で、充電時には全てのピークが消失したので、充電時の周期構造が大きく崩れていることも明らかになった。XANES により、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ では充放電を繰り返すと Mn イオンの配位位置が四面体配位から八面体配位に変化するが、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ では充放電後も四面体配位は保たれていることが明らかになった。これらの結果と配位場理論から、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ が  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ と比較してサイクル特性が劣る原因は、 $\text{Mn}^{3+}$ ヤーンテラーイオンの影響ではなく、八面体選択性イオンである  $\text{Mn}^{4+}(\text{d}^3)$ イオンを充電過程で生じ、Mn イオンが四面体サイトから八面体サイトへ移動するためであると考察した。

第5章「組成制御による  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の構造崩壊の抑制」では、第4章で得られた  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の劣化メカニズムを抑制するために各種組成制御を行い、得られた試料のサイクル特性を評価した。 $\text{MnO}_4\text{-SiO}_4$  層間を広くする、Mn イオンと Li イオンのカチオンミキシングを防ぐ、層間に2価イオンを導入するという3つの方針に従って組成制御を検討した結果、層間の一部 Li イオンを Mn イオンと置換し、充放電に寄与する Mn イオンが過剰な組成とすることにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  のサイクル特性を向上させることができた。Li イオンと置換した過剰な Mn イオンも充放電に寄与することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の構造崩壊に決定的な影響を与える  $\text{Mn}^{4+}$  の生成を抑えることができたため、サイクル特性が向上したものと考えられた。

第6章「インターカレーション系正極材料の設計指針」では、本論文で得られた知見をまとめ、インターカレーション系高エネルギー密度正極材料開発の材料設計時に持つべき着眼点を整理した。また、これらに基づき今後の正極材料開発の方向性について述べた。

第7章「結論」では、研究内容をまとめ、今後の課題とともに総括した。

本研究により明らかになった結果を通して、新たな検討課題も浮かび上がってきた。以下にそれらを列記する。

#### (1) カーボン量の低減化

リチウムイオン電池において、導電性カーボンは充放電には直接関与しないため、カーボン量が増加すると容量密度の低下につながる。本製法では、噴霧熱分解過程、焼成過程において粒成長を阻害するため、10 wt%程度のカーボンが残存している。10 wt%以下のカーボン量でも 250 mAh/g の放電容量を示す  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  を作製するために、製法条件の最適化を行う必要がある。

#### (2) 作動電位の向上

シリケート系の実用化を実現するためには、作動電位を上げ、エネルギー密度を向上させることが必須の課題となる。高電位系の実現化、内部抵抗の低減化により作動電位を向上することが今後の検討課題となる。

本論文に関連した発表論文、口頭発表一覧

本論文に関連した査読付き論文 対応箇所

- 1) “Destruction behavior of carbon hybridized  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  nanoparticles for cathode materials”  
H. Sasaki, A. Nemoto, M. Moriya, M. Miyahara, M. Hokazono, S. Katayama, Y. Akimoto, A. Nakajima, S. Hirano  
*Ceram. Int.*, **41**[1], S680-S685 (2015) 第 3 章、第 4 章
- 2) “Synthesis of carbon-hybridized  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  nanoparticles for cathode materials by spray pyrolysis method”  
H Sasaki, A. Nemoto, M. Miyahara, S. Katayama, Y. Akimoto, A. Nakajima, S. Hirano  
*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**[9], 1-4 (2016) 第 3 章
- 3) “Synthesis of hybrid  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  nanoparticles with carbon for cathode materials with stable charge/discharge cycles”  
M. Moriya, M. Miyahara, M. Hokazono, H. Sasaki, A. Nemoto, S Katayama, Y. Akimoto, S. Hirano  
*J. Electrochem. Soc.*, **161**(1), 1, A97-A101 (2014) 第 3 章、第 4 章
- 4) “High-energy X-ray powder diffraction and atomic-pair distribution function studies of charged / discharged structures in carbon hybridized  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  nanoparticles as a cathode material for lithium ion batteries”  
M. Moriya, M. Miyahara, M. Hokazono, H. Sasaki, A. Nemoto, S Katayama, Y. Akimoto, S. Hirano, Y. Ren  
*J. Power Sources*, **263** 7 (2014) 第 4 章

本論文に関連した国際会議 対応箇所

- 1) “Destruction behavior of carbon hybridized  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  nanoparticles for cathode materials”  
H. Sasaki, A. Nemoto, M. Moriya, M. Miyahara, M. Hokazono, S. Katayama, Y. Akimoto, A. Nakajima, S. Hirano  
The 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-9), Shanghai International Convention Center (Shanghai, China) 第 3 章、第 4 章

#### 本論文に関連した特許一覧

- 1) 特許 5637102 「リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池」
- 2) 特許 5760871 「リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極部材、リチウムイオン二次電池、及びリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法」
- 3) 特許 5850058 「リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極部材、及びリチウムイオン二次電池」
- 4) 特許 5867505 「リチウムイオン二次電池用の正極材料、正極部材、リチウムイオン二次電池及び前記正極材料の製造方法」
- 5) 特開 WO2013005704 A1 「リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極及びリチウムイオン二次電池」



## 謝辞

本研究は、2011年度から昭栄化学工業(株)開発部で取り組んできた研究に加え、2013年10月から2016年9月の間、東京工業大学理工学研究科材料工学専攻 博士後期課程在学中の研究を加えてまとめたものです。本研究を纏めるにあたり、東京工業大学材料工学専攻 中島章教授には、直接ご指導とご鞭撻を賜るとともに、終始励ましの言葉を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。更に、東京工業大学材料工学専攻 松下祥子准教授、磯部 敏宏助教には、本研究を進めるにあたり多大なるご助言とご指導を賜りました。

また、ご多忙中にも拘わらず本論文の審査の労を取って頂くとともに、貴重なご意見と有益な御教示を賜りました東京工業大学材料工学専攻 鶴見敬章教授、篠崎和夫教授、矢野哲司教授、宮内雅浩教授に心から厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、東京工業大学博士後期課程社会人プログラムへの入学を許可していただきました、昭栄化学工業(株) 浅田榮一取締役名誉会長、浅田修一郎代表取締役社長、秋本裕二専務取締役には深く感謝いたします。論文執筆に当たり、元名古屋大学総長平野眞一先生には多大なるご助言を賜りました。また、片山真吾開発部部长、岡村寛志グループリーダーには、実験から考察に至るまで貴重なご助言をいただきました。さらに実験の実施には、根本淳史様はじめ、青梅事業所開発部電池グループの皆様にご協力をいただきました。深く御礼申し上げます。そして本研究を遂行し、本論文を取りまとめるに当たり、業務を分担してくれた企画グループの皆様、苦楽を共にした若手研究員、同期の皆様、多大なご迷惑をお掛けした昭栄化学工業社員の皆様をはじめ、全ての方々のご協力、出会いを大切に思いつつ、ここに重ねて感謝の意を申し上げます。

最後に、常に優しく見守ってくれた父義昭、母紀子、ならびに鈴木孝・孝子夫妻、多くの苦勞をかけながらも支えてくれた妻の優、娘の結花に感謝の意を表し、本論文の謝辞とさせていただきます。

2016年 8月 吉日

佐々木 洋和