



Title	粒子構造制御によるリチウムイオン二次電池用正極の特性向上に関する研究
Author(s)	吉田, 淳
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27577
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

粒子構造制御によるリチウムイオン二次電池用正極の
特性向上に関する研究

吉田 淳

2012 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

27 16414

目次

第1章 序論

1.1 緒言	1
1.2 リチウムイオン電池	6
1.2.1 リチウムイオン電池の動作原理	6
1.2.2 負極材料	8
1.2.2.1 金属リチウム	8
1.2.2.2 カーボン系材料	9
1.2.2.3 リチウム合金	10
1.2.2.4 酸化物	11
1.2.3 電解質	12
1.2.4 セパレータ	13
1.3 正極材料	14
1.3.1 層状岩塩型化合物	14
1.3.2 スピネル型化合物	15
1.3.3 ポリアニオン化合物	16
1.4 本研究の概要	21
1.4.1 研究背景	21
1.4.2 LiMnPO_4 の利点と課題	22
1.4.3 研究目的	24
参考文献	25

第2章 LiMnPO_4 の粒子径が電池特性へ及ぼす影響	27
1. 緒言	27
2. 実験方法	27
2.1 粒子作製方法	27

2.2 炭素コーティング方法	30
2.3 電池作製方法	30
2.4 材料特性評価	31
2.4.1 結晶構造評価方法	31
2.4.2 電池特性評価方法	31
3. 実験結果および考察	32
3.1 炭素添加が LiMnPO_4 の結晶構造に与える影響	32
3.2 炭素コーティングが粒子成長に与える影響	37
3.3 電池特性評価結果	42
4 結論	45
参考文献	45

第3章 LiMnPO_4 粒子への炭素コーティングが電池特性へ及ぼす影響 47

1. 緒言	47
2. 実験方法	48
2.1 粒子作製方法	48
2.2 炭素複合化方法	48
2.3 電池作製および評価方法	49
3. 実験結果および考察	55
3.1 ボールミル条件が電池特性に与える影響	55
3.1.1 粉砕が電池特性に与える影響	55
3.1.2 炭素複合化処理時間が電池特性に与える影響	59
3.2 炭素種が電池特性へ与える影響	61
4 結論	70
参考文献	70

第4章 STEM-EELS による粒子サイズ効果の解析	72
1. 緒言	72
2. 実験方法	73
2.1 粒子作製方法	73
2.1.1 ゾルゲル法	73
2.1.2 水熱合成法	73
2.1.3 炭素コーティング	74
2.2 材料特性評価方法	75
2.2.1 電気化学評価方法	75
2.2.2 粒子構造評価方法	75
3 実験結果と考察	78
3.1 結晶構造解析結果	78
3.2 粒子観察結果	78
3.3 STEM-EELS による粒子径効果の解析結果	78
3.4 電気化学特性評価結果	89
4 結論	93
参考文献	93
第5章 機械的手法による LiMnPO_4 の合成と粒子特性評価	96
1. 緒言	96
2. 実験方法	97
2.1 粒子作製方法	97
2.2 材料特性評価方法	102
2.3 電気化学評価方法	102
3. 実験結果および考察	103
3.1 粒子合成および材料特性評価	103

3.2 電池特性評価	109
4 結論	114
参考文献	114
 第6章 LiMnPO_4 の熱安定性に関する検討	116
1. 緒言	116
2. 実験方法	117
2.1 粒子作製方法	117
2.2 電池作製および電気化学評価方法	118
2.3 粒子観察方法	119
2.4 結晶構造解析方法	120
2.5 熱挙動評価方法	120
3. 実験結果および考察	120
3.1 合成粉体の結晶構造解析	120
3.2 合成粉体の電気化学特性	121
3.3 充電前後での温度による粒子構造変化	125
3.4 MnPO_4 の温度による結晶構造変化	132
3.5 MnPO_4 の熱分解メカニズム	134
4. 結論	136
参考文献	136
 第7章 総括	138
 謝辞	143
 本研究に使用する論文リスト	144

第 1 章 序論

1.1 緒言

世界的な環境意識の高まりから、低燃費で環境負荷の少ない、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車およびハイブリッド自動車への期待は非常に大きくなってきている。ハイブリッド自動車は、ガソリン、電気の両方を動力源することで温室効果ガスである CO₂ の削減および燃費を向上させることができ、すでに市販化されており急速に市場展開されている。ハイブリッド自動車の電気使用比率を上げることでモーターによる走行距離を延ばしたプラグインハイブリッド自動車も市場に投入され、今後の展開が期待されている。また、電気自動車はハイブリッドよりも動力源として電気のみを用いるため、更に CO₂ 削減、燃費向上することができる。

Fig. 1.1 にニッケル水素電池（以下、Ni-MH 電池）を用いた電気自動車の構造図を示す。一部の小型車両で市場への導入が始まり大きな注目を集めている。しかしながら、より広く市場に展開するには解決すべき問題が多く存在する。その中の一つとして、走行距離、価格の問題があり、そのキーデバイスは電池である。電池は容量と電圧によって制御された電気エネルギーを蓄積するデバイスであるが、現状の技術ではかなりの容量、電圧共に自動車用電池としては不足しているため、市販車としての実用化がかなり困難な状況である。電気自動車の場合、電池に蓄えたエネルギーのみで走行する必要があるため、より多くのエネルギーを蓄積できる電池、つまり、高エネルギー密度化した電池が求められている。また、電池 1 つのエネルギー密度が低いことから、自動車としての走行距離をかせぐために、より多くの電池を搭載する必要があり、これが電気自動車のコストアップに繋がっている。

この問題を考慮し、より現実的な市販車として提案されているのがプラグインハイブリッド自動車である。Fig. 1.2 にプラグインハイブリッドのコンセプト図を示す。プラグインハイブリッド自動車は、走行距離を電気自動車よりも限定し、近距離走行時には電気自動車として、長距離走行時にはエンジン、電気の両方を動力源とするハイブリッド自動車として機能する。CO₂削減効果として日本で走行を想定した場合、通常のカソリン車と比較し 40～50%程度、ハイブリッド自動車に対して 13%程度削減できるとの試算がされている。また、電気での走行距離を制限し、電池内の電気使用量を電気自動車よりも抑えることにより、電池の数を電気自動車に比べて少なくすることができる。その結果、コストを市販車並に抑えることができると考えられる。さらに、必要な分だけ充電すればよいため、街中での充電を必要としないことや、家庭用電源で充電を行うことができるので、インフラに関する問題も少ないと期待されている。

これら技術をより高い信頼性で、さらに低コストで実現するために、高エネルギー密度・低コストの次世代電池にかける期待は非常に大きい。電池は長い歴史を持つ技術である¹⁾。1791 年、イタリアの生物学者ガルバーニがカエルの足に 2 種類の金属を接触させたときに電流が流れ、足の筋肉が動くのを発見したのが電池の原理の発見であるとされている。1800 年に最初の電池としてボルタ電池が発明され、その後、ダニエル電池、ルクランシェ型マンガン電池と一次電池が発明された。ルクランシェ型マンガン電池は発見から約 130 年たった現在でも同様の原理でマンガン一次電池として使用されている。充電が可能で繰り返し使用することができる二次電池としては、1859 年に鉛蓄電池が発明され、ニッケル・カドミウム電池、Ni-MH 電池、リチウムイオン二次電池と新しい電池が発明されてきた。現状、市販されているハイブリッド自動車の電

池には Ni-MH 電池が使用されているが、次世代電池として Ni-MH 電池よりも電圧が高く、エネルギー密度が高いリチウムイオン二次電池が期待を集めている。リチウムイオン二次電池は、既に携帯電話、パソコン用の小型電源として民生用に広く使用されている電池である。リチウムイオン電池は、容量と電位の掛け算で表される「エネルギー密度」が他の電池に比べて高いため、Ni-MH 電池よりも車載する電池の数が少なくてすむことから、自動車用途においても、次世代電池として期待される。一方、自動車用途として使用する場合、大型化が必要となり安全性等の問題が指摘されている。以下、リチウムイオン電池の技術に関して述べる。

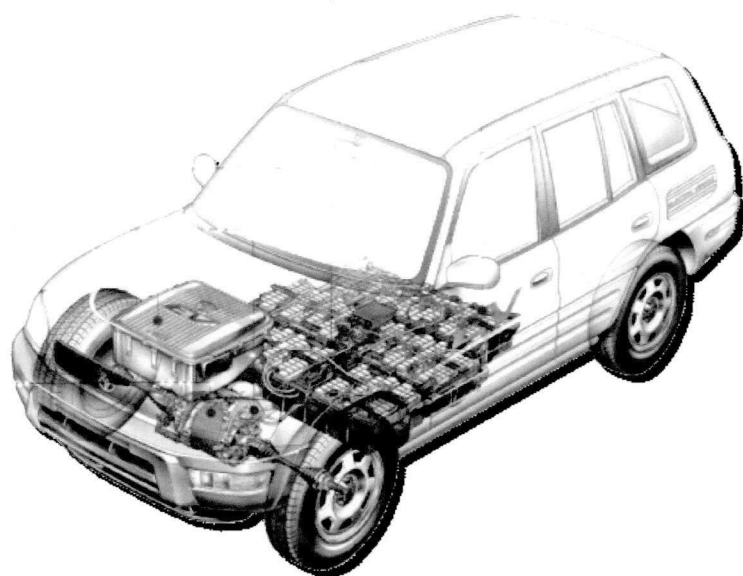


Fig. 1.1 Ni-MH電池を用いた電気自動車の構造図

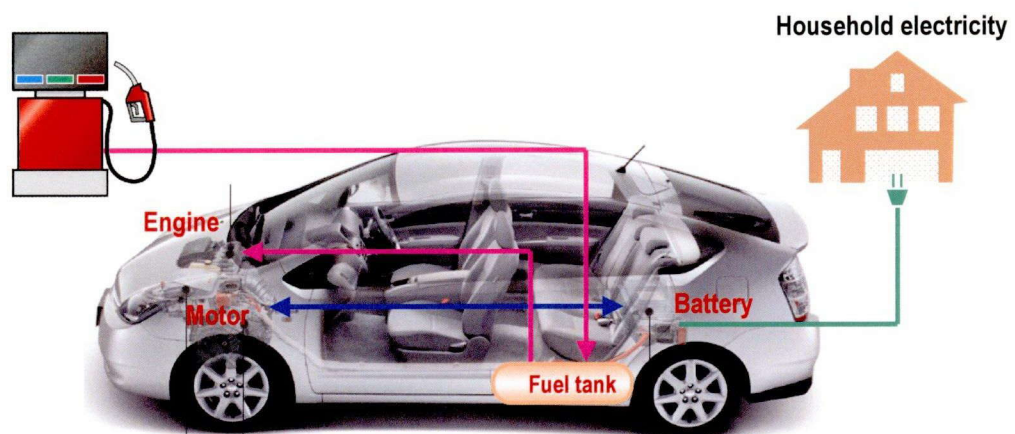


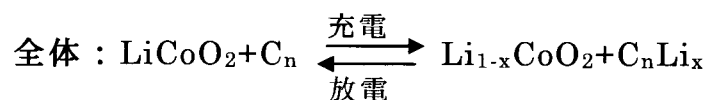
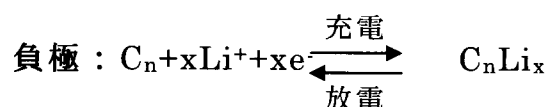
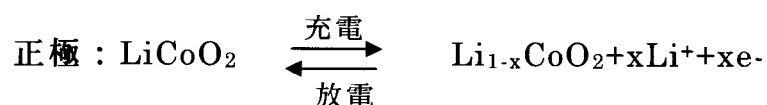
Fig. 1.2 プラグインハイブリッド自動車のコンセプト図

1.2 リチウムイオン電池

1.2.1 リチウムイオン電池の動作原理

リチウムイオン電池の動作原理を Fig. 1.3 に示す。リチウムイオン二次電池の正極には主にコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、負極には主にグラファイト (以下、「C」と表記する)、電解液には非プロトン性有機溶媒が使用される。

各電極の反応および電池全反応を以下に示す。



充電時にはリチウムが正極から負極方向に、放電時には逆方向の負極から正極方向に移動する。このような電池はロッキングチェア型電池と呼ばれる。あらかじめ正極、負極にリチウムのホストを準備しておき、充放電に伴いリチウムが正負極間を移動するだけのシンプルな反応であり、充放電に伴う体積変化も比較的小さいことから、高い可逆性を実現している電池である。

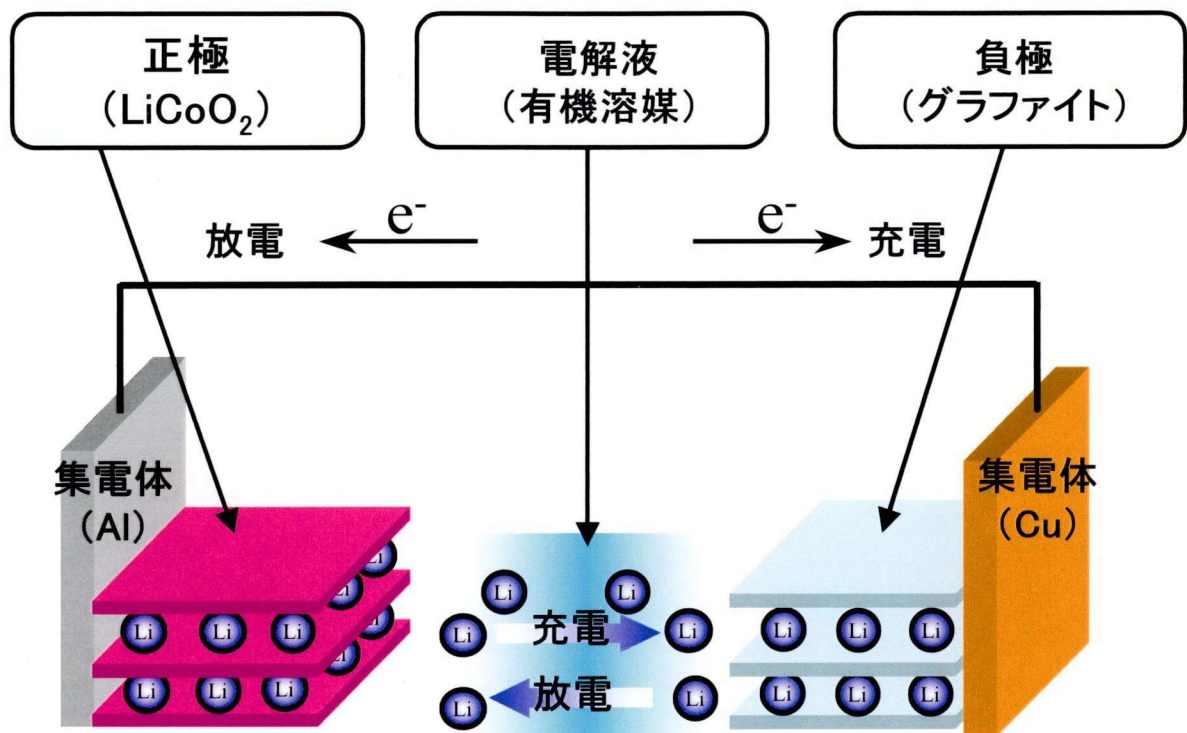


Fig. 1.3 リチウムイオン電池の動作原理図

1.2.2 負極材料

1.2.2.1 金属リチウム

リチウムは、酸化還元電位が $-3.045\text{ V (vs. SHE)}$ と最も卑な金属である²⁾。また、理論容量も 3861 mAhg^{-1} (2062 mAhcm^{-3}) と非常に大きい
ため、電池の高エネルギー密度化を考えた場合、実用化への期待が非常に
大きい材料である。

金属リチウムを用いた一次電池は 1973 年から市販が始まり長い歴史
を持つ。二次電池としても 1986 年に Li/MoS₂ 電池が市販されたが、

① サイクル特性が低い

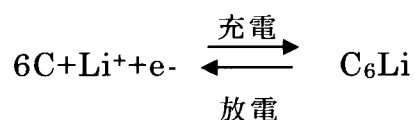
② 安全性が低い

という問題から現在は市販されていない。

リチウムは、空気中の O₂, H₂O, CO₂ と反応し、再表面が Li₂CO₃, LiOH、
Li₂O 等の無機保護皮膜に覆われている。さらに有機電解液中で充放電を
行うことにより、表面で電解液中に含まれる不純物である H₂O, O₂, CO₂
や溶媒と反応し SEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる表面皮膜
が生成される。この保護皮膜が電解液とリチウムが直接接触することを
防ぎ、有機溶媒中でリチウムが安定に存在できる。しかしながら、二次
電池として充放電が繰り返されると、溶解、析出の際、保護皮膜がはが
れ、その部分に新たに保護皮膜が生成される。このサイクルが繰り返さ
れることによりリチウム表面が不均一になってしまい、電流が流れやす
い部分、流れにくい部分が発生する。その結果、電流集中が発生した部
位にデンドライト状のリチウムや、表面から遊離した微小の金属片が生
成し、サイクル特性、安全性の低下をもたらす。これらの問題への取り
組みとして表面皮膜を改質することが検討されており、フッ素系溶媒、
CO₂ の添加で効果が確認されているが、実用レベルには至っていないの
が現状である。

1.2.2.2 カーボン系材料

実用化されているリチウムイオン二次電池では、負極として金属リチウムではなくカーボン材料が広く使用されている。1985 年頃から吉野らによって、カーボン材料への電気化学的なリチウムの挿入脱離に関する研究が行われた^{1),3)}。1991 年にソニーがカーボンを負極に用いたリチウムイオン二次電池を実用化して以来、負極として使用されている材料である。カーボン材料は、結晶性から大きく 2 つに分類でき、結晶性を持つグラファイトと、結晶性が低い非晶質炭素に分類される。グラファイトには、天然から産出する天然黒鉛と、熱分解炭素を 3000℃ 以上で熱処理することにより製造する人造黒鉛がある。グラファイトは、炭素原子が共有結合により平面に広がったグラフェンシートが、ファンデルワールス力により積層した層状化合物である。



上記式で示される反応を示し、金属リチウムに近い卑な電位（0.07～0.23 V vs. Li/Li⁺）で充放電が行われ、理論容量は 372 mAg⁻¹(855 mAhcm⁻³)を示す。充放電カーブは、二相共存領域が広く、約 210 mV、約 120 mV、約 90 mV の 3 つの電位でプラトーを持つ。この高い容量と低い電位から、実用化されているほとんどのリチウムイオン電池の負極材料として使用されている。非晶質炭素は、高温での熱処理により結晶化する易黒鉛化炭素と結晶化しない難黒鉛化炭素に分類される。易黒鉛化炭素の焼成温度と容量の関係を以下に示す。2400℃ 以上の熱処理で黒鉛化し 300～370 mAhg⁻¹ の容量を示す。2400℃ 以下の焼成温度領域では、1800～2000℃ 付近で極小値を示し、1000℃ 以下では 500～1000 mAhg⁻¹ というグラファイトを超える非常に大きな容量を示す。しかし、

充放電時の不可逆容量が大きい、真密度が小さい($1.4 \sim 1.7 \text{ gcm}^{-3}$)等の課題を抱えている。

黒鉛を超える容量を示すメカニズムは、いくつか提案されている。

- ① 水素末端との化学反応モデル
- ② 芳香環状—リチウムイオン錯体モデル
- ③ キャビティモデル
- ④ LiC_2 モデル

が提案されているが結論は出ていない。

難黒鉛化炭素は、 0.37 nm 以上の層間距離を持ち、 0.335 nm 程度の黒鉛と比較し大きな層間距離を持った材料である。充放電カーブは、なだらかなスロープを持ちリチウム電位付近にも大きな容量をもつ特徴がある。一般的に可逆容量は黒鉛よりも小さいが、 1000°C 付近の低温で焼成した一部のサンプルは $500 \sim 700 \text{ mAhg}^{-1}$ の大きな容量を示す。グラファイトに比した優位性としては、元々の層間間隔が大きいため、体積膨張収縮が小さくなり、その結果、高い耐久性、優れた充放電レート特性等が実現できる。しかし、初回の不可逆容量が大きく、真密度が小さいという点が大きな課題となり、民生用のリチウムイオン電池用の負極としてグラファイトに置き換わってはいない。

1.2.2.3 リチウム合金

リチウム合金は、カーボン系材料よりも大きな比容量を示す材料として期待され、近年、盛んに研究が行われている。1971 年に Dey が Li-Al 合金の電気化学的なりチウム合金反応の可能性を示した⁴⁾。それ以降 Li-Al 合金材料を中心に盛んに検討が行われたが、Li 挿入脱離に伴う体積膨張収縮が大きく、サイクル特性に問題があった。そこで、膨張収縮しない部分であるリチウムと合金化しない元素と、リチウムと合金化す

る元素からなる合金材料を用い、リチウム挿入時にリチウムと合金化しない元素が相分離し、体積の膨張収縮を緩和させる研究が行われた（意味不明）。特に Si 系⁵⁾と Sn 系⁶⁾は、リチウムと合金化し、高い容量が得られる。特に、Sn 系については、2005 年にソニー株式会社から Co_xSn 合金材料を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。また、リチウムと合金化しない材料で膨張収縮を緩和するのではなく、カーボンと複合化することにより、膨張収縮を緩和してサイクル特性を向上させる取り組みも盛んに行われている。また、別の考え方として、合金材料を薄膜化することで膨張収縮に伴う応力を緩和し、サイクル特性を向上させる取り組みも盛んに行われている。

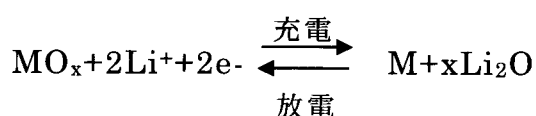
1.2.2.4 酸化物

酸化物負極は、大きく 2 つのタイプに分けられる。一つ目はインターカレーション材料であり、ホストとなる金属酸化物の結晶構造中にリチウムイオンが挿入脱離することにより充放電が進行するタイプである。Ti 系材料がインターカレーションする代表的な材料として、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 TiO_2 がある⁷⁾。 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ は、1.65 V (vs. Li/Li^+) の電位を持ち、容量は 175 mAhg^{-1} を示す。カーボン系と比較し電位が高く、正極と負極の電位差で決まる電池電圧が低下してしまうというデメリットではあるものの、一方で、リチウムのレドックス電位から離れているため、ハイレート充電時の金属リチウムの析出を抑制できるメリットともなる。また、充放電にともなう膨張収縮がほとんどない、SEI を形成しない電位で動作するため、優れたサイクル特性を示す。安全性に関しても、カーボン系材料に対して高い安全性を示すことが報告されており注目を集めている。

TiO_2 は、理論容量として 335 mAhg^{-1} を持ち、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に近い電位

で充放電反応が進行する。従来から研究されているルチル型、アナターゼ型以外にも結晶格子中に空隙の多い $\text{TiO}_2(\text{B})$ 型のナノワイヤー、ナノチューブが $250 \sim 300 \text{ mAhg}^{-1}$ の実容量を示すことが報告され盛んに研究が行われている。

もう一つのタイプの酸化物は、コンバージョンと呼ばれる反応をするグループである。2002 年に Tarascon らにより報告がされた⁸⁾。 CoO 、 CuO 、 RuO_2 、 Fe_2O_3 等の酸化物がこのタイプの反応を示す。



上式にコンバージョン反応の一般式を示す。 Fe_2O_3 の場合、リチウムの挿入に伴い鉄がナノサイズの金属に還元され、 Li_2O マトリックスと海島構造をつくる⁹⁾。 Fe_2O_3 の理論容量は 1008 mAhg^{-1} と大きな値を示し、実測データもそれに近い値が報告されている。しかし、初回不可逆容量が大きい、充放電カーブのヒステリシスが大きい、サイクル特性が悪い等の問題が指摘されておりブレークスルーが期待される材料である。

1.2.3 電解質

電解液には、電子を遮断しリチウムイオンを伝導する機能が求められる。通常リチウムイオン二次電池には、有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液が使用されている。電解液のイオン導電率を上げるためには、イオン濃度を高くし移動度を上げることや、粘度を下げることに有効である。そのため、溶媒には比誘電率が高い、粘度が低い、凝固点が高い、沸点が高いことが求められる。一般に溶媒には、誘電率の高さおよびグラファイト負極表面での SEI (Solid Electrolyte Interface) 生成の観点からエチレンカーボネート（以下、「EC」と表記）が使用され、

EC の粘度の高さおよび凝固点の高さを補うために、直鎖のカーボネートであるジエチルカーボネート(DEC),ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等を混合した有機溶媒が使用される。また、塩としては LiPF_6 が広く使用されている。有機電解液の伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 程度と、水系電解液と比較し 1 桁伝導度が低い¹⁰⁾。そこで、25 μm 程度の薄いセパレータを使用し、電極を薄膜化することで伝導度の低さを補い電池としている。また、有機電解液は水系電解液と比較し広い電位窓を持つが、酸化電位は 4.2 V (vs. Li/Li^+)程度とされている¹¹⁾。今後、電池の高電圧化を目的に、より広い電位窓を持った溶媒や添加剤の研究が盛んに行われている。

1.2.4 セパレータ

セパレータには、正極、負極間の電子的接触を防ぐ役割と、電解液中のリチウムイオンのイオン伝導を阻害しないという機能が求められる。また、何らかの原因で電池の温度が上昇した際に、融点近くで閉塞させ電流を遮断するシャットダウン効果により、過充電を防ぐ役割も持っている。

一般的なセパレータの構成として、ポリエチレン（以下、「PE」と表記）やポリプロピレン（以下、「PP」と表記）、PP/PE/PP の 3 層構造のセパレータが使用されている。3 層構造セパレータでは、低融点(135℃)の PE 層がシャットダウンの役割を果たし、高融点(165℃)の PP 層がセパレータの収縮による正極、負極のデットショートを防ぐ役割を持っている。近年では、高温でのセパレータの収縮による正極、負極間のデットショートを抑制する目的で、セラミックセパレータに関する研究も行われている。

1.3 正極材料

1.3.1 層状岩塩型化合物

層状岩塩型構造化合物に分類される LiCoO_2 は、1980 年に Mizushima、Goodenough により電気化学的なりチウム挿入脱離が可能であることが発見された¹²⁾。層状岩塩型構造の構造図を Fig. 1.4 に示す。リチウムは層状に存在し、二次元に拡散する。平均電位は約 3.9 V (vs. Li/Li^+)を示し、Li をすべて引き抜いた場合、理論容量は 270 mAhg^{-1} を示す。しかし、実際には 4.2 V (vs. Li/Li^+)を超えて充電を行い、リチウムを約 0.5 以上引き抜くと、構造変化が起こり、構造が不安定化し、サイクル特性が著しく低下する。そのため実際の容量は $120 \sim 140 \text{ mAhg}^{-1}$ 程度となる。また、合成方法も比較的容易であることから広く民生用途の電池に使用されている材料である。

近年、表面に ZrO_2 等の酸化物をコートすることにより 4.2 V (vs. Li/Li^+)を超えた充放電を行っても良好サイクル特性を示すことが報告され¹³⁾、実容量を向上させるための取り組みが行われている。サイクル特性が向上するメカニズムは、電解液と活物質表面が直接接触することを防ぎ電解液の酸化分解反応を抑制する、 ZrO_2 が構造変化を抑制する、 LiCoO_2 の相変化を可逆にする、Co の溶出を抑制する等の説があるが、不明な部分も多く、今後の研究が期待される。

LiNiO_2 は、1985 年に Thomas らが電気化学的な挿入脱離反応が可能であることを発見した材料である¹⁴⁾。 LiCoO_2 よりも資源リスクが低く、期待が大きい材料である。電位は LiCoO_2 よりも少し低い 3.8 V (vs. Li/Li^+)であるが、 LiCoO_2 に比べてリチウムを多く脱離しても構造変化が起こらないため、実容量は $180\text{-}200 \text{ mAhg}^{-1}$ と大きな値を示す。 LiNiO_2 は、充放電により相変化を伴うためサイクル特性に問題があるが、0.2 程度の Co を Ni 位置に固溶させることで相変化を抑制しサイクル特性を

向上できると報告されている¹⁵⁾。

また、遷移金属として Mn を含む $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ も注目される材料である。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ では、Mn は常に 4 価で存在し、充放電に伴い $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ と価数が増減する。Mn の価数変化がないため、溶出も少なく、電解液の酸化分解の問題はあるが、4.6 V (vs. Li/Li^+) まで充電しても膨張収縮が少なく、容量として 200 mAhg^{-1} を示すため、期待の大きい材料である¹⁶⁾。

1.3.2 スピネル型化合物

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ は、 $0 < x < 1$ の組成で 4.0 V (vs. Li/Li^+)、 $1 < x < 2$ の組成で 3.0 V (vs. Li/Li^+) の電位を示しトータル 250 mAhg^{-1} の容量を示す¹⁷⁾。しかし、 $1 < x < 2$ の領域では体積の膨張収縮が大きく、サイクル劣化を促進してしまうため、実際は $0 < x < 1$ の組成域で使われる。Fig. 1.5 に LiMn_2O_4 の構造を示す。リチウムは 3 次元的に拡散する。Mn は Co、Ni 等の遷移金属と比較し資源リスク、コストの観点でメリットがあるが、問題点として高温での Mn 溶出、リチウム脱離時の構造の不安定性、Jahn-Teller 効果による歪み等によるサイクル特性の低さが指摘されている。近年の取り組みとして、Mn の一部を異種元素で置換、表面の酸化物コートなどが行われており、サイクル特性に一定の効果があるとの報告がされている¹⁸⁾。

また、Mn の一部を他の遷移金属で置換した $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) は、5.0 V (vs. Li/Li^+) 付近に電位をもつ高電位材料としても知られている¹⁹⁾。特に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は、5.0 V (vs. Li/Li^+) 領域に $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ のレドックスによる容量が持ち、高い可逆性を示す。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は 5V 級の正極として、高い作動電圧の電池を実現できるものとして非常に注目を集めてきている。しかし、高い電位の背反と

して、電解液の分解によるサイクル劣化が 4 V 級の正極に比べて激しいという課題がある。サイクル特性を向上させるために、酸化物コートが検討されており、一定の特性向上を見出している²⁰⁾。

1.3.3 ポリアニオン化合物

1989 年に Goodenough らのグループによりナシコン型化合物である $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ や $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ が充放電可能であると報告がされ²¹⁾、多くのポリアニオン系材料が研究されている。特徴としては、Inductive 効果による電位の高さがあげられる。Inductive 効果とは、ポリアニオン部の電気陰性度の高い中心元素が酸素を共有結合で強く引きつけ、それによって遷移金属周辺の電子状態を変化することにより、レドックス電位が高くなるという効果である。オリビン構造 LiFePO_4 を例に考えると、リン (P) の電気陰性度が高いため、 $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$ という結合において $\text{Fe}-\text{O}$ の結合はイオン性が高まり、Fe のレドックス電位が向上する。また、ポリアニオン化合物のもう一つの特徴として、 $\text{O}-\text{P}$ の共有結合性が高いため、高温での酸素放出が少なく高い安全性を示すことも上げられる。

ポリアニオン化合物の中で、特に注目を集めているのがオリビン型構造を有する化合物である。オリビン型構造の化合物として代表的な LiFePO_4 は 1997 年に Padhi らにより充放電が報告された²²⁾。Fig. 1.6 に、 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) の構造を示す。リチウムは b 軸に沿って 1 次元トンネル内を拡散するとされている。レドックス電位は 3.4 V (vs. Li/Li^+) と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のレドックスとしては高い電位を示す。これは上述した inductive 効果の結果である。また、理論容量は 170 mAhg^{-1} であり層状化合物に比べても十分な容量を持つ。しかし、 LiFePO_4 は、電子伝導性が低い、リチウム拡散性が悪いため高速での充放電が難しいとされていたが、カーボンとの複合化とナノ粒子化によりハイレートでの

優れた充放電特性が報告されている。また、遷移金属を Fe から Mn や Co に置換することにより電位をそれぞれ 4.1、4.9 V (vs. Li/Li⁺)に向上できるため、多くの研究がされている材料である。

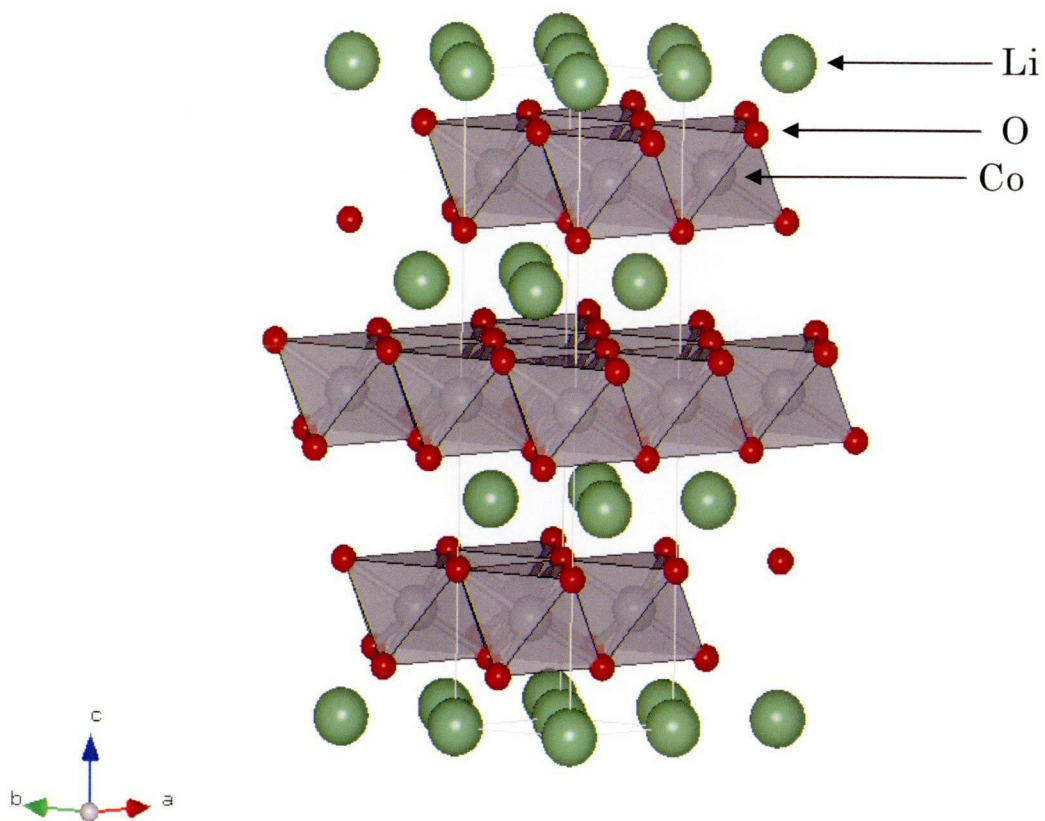


Fig. 1.4 層状岩塩型構造の構造図

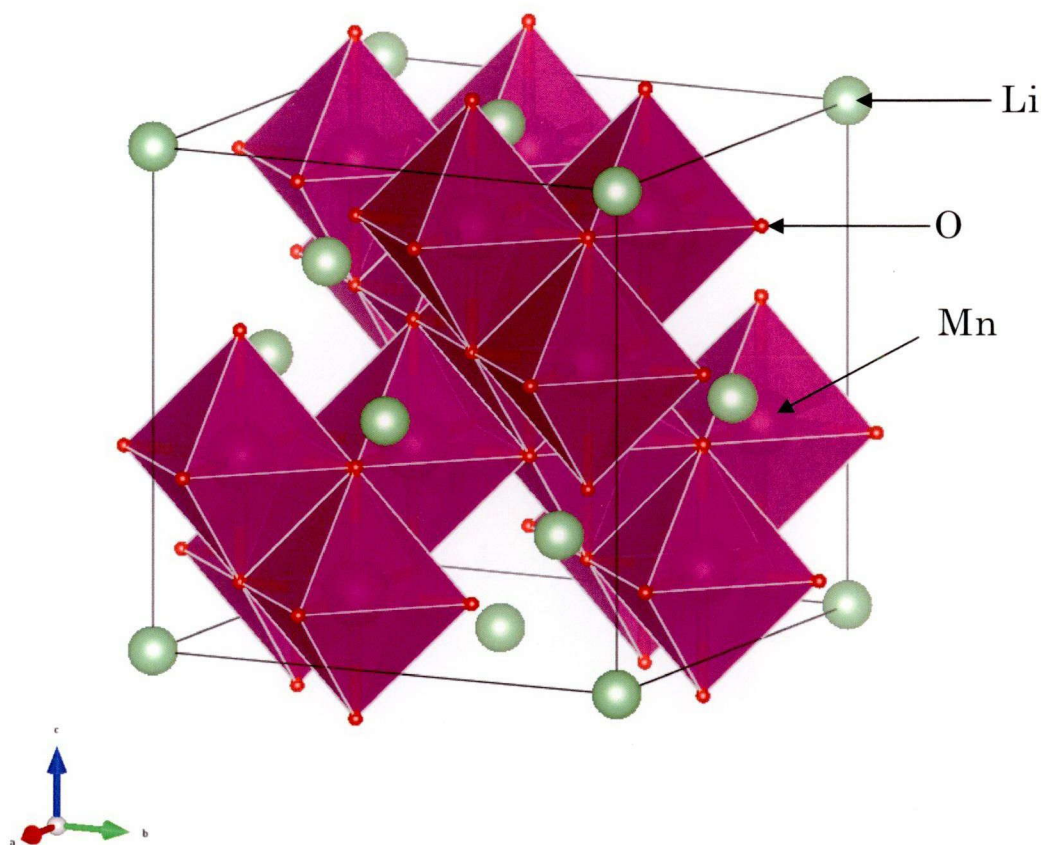
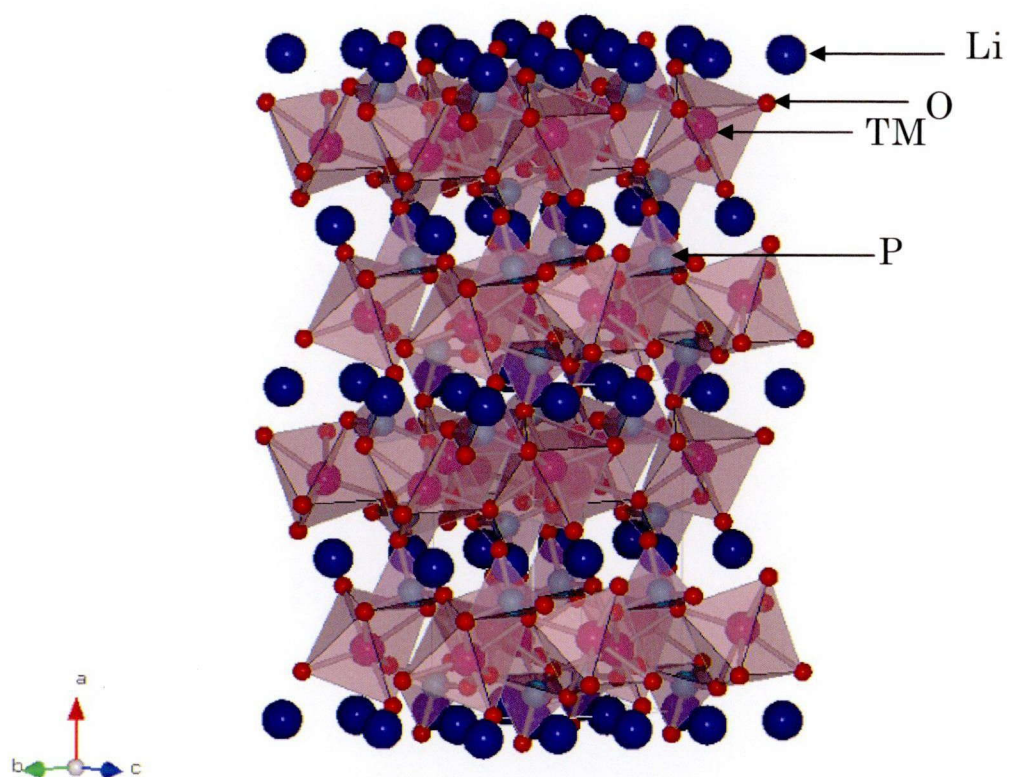


Fig. 1.5 スピネル型構造の構造図



TM=Transition Metal

Fig. 1.6 オリビン型構造の構造図

1.4 本研究の概要

1.4.1 研究背景

リチウムイオン二次電池を電気自動車、プラグインハイブリッド自動車およびハイブリッド自動車に使用する場合、様々な課題が存在するが特に重要な課題として

- ① 電池搭載量削減に向けた高エネルギー密度化
- ② 急速充放電に対応した高出力化
- ③ 電池の大型化に伴う高安全化

が挙げられる。

しかし①高エネルギー密度化および②高出力化と③安全性の間にはトレードオフの関係があり、これらの課題を同時に解決するのは容易ではない。特に安全性は、自動車用途に用いる場合、人命に関わる可能性もあるため、非常に重要な要因となる。安全性を低下させる一つの要因として、リチウムが脱離した状態での正極活物質からの活性酸素が電解液等の有機物と発熱反応し熱暴走に至ることが指摘されている。何らかの外部要因により電池が発煙・発火に至る基本的なメカニズムは、以下の通りである。

- 1. 負極と電解液が反応
- 2. 電解液の熱分解
- 3. 正極と電解液の反応
- 4. 負極の分解反応
- 5. 正極の分解反応（酸素脱離）
- 6. 熱暴走

熱暴走に至るメカニズムから安全性を高める一つのアプローチとして正極からの酸素の脱離を抑制することが非常に重要である。正極材料はリチウムが脱離した状態で不安定であるので、酸素の脱離が起こりやす

い。特に、民生用で実用化されている層状化合物は高温で容易に酸素を脱離するため高い安全性を確保することは困難である。つまり、活性酸素の放出が少ない代替の正極材料が必要である。そこで、リチウム脱離状態での酸素放出が少なく高安全な正極材料として注目されているオリビン型構造を有する LiFePO_4 が注目を集めている。上述したように、ポリアニオン部の P が酸素と強い共有結合を有するため、リチウム脱離時でも構造が不安定化せず、酸素放出が少ないと報告されている。そこで本研究ではオリビン型構造を有する化合物に着目することとした。電気化学特性は、理論容量として 170 mAhg^{-1} を有しており、高エネルギー化が期待できる。一方、電位は inductive 効果により $3.4 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ と、他の材料系に比べて良好な値を示すが、自動車用途にはさらなる高電位な正極材料が必要である。そこで本研究では LiFePO_4 と同様に高い安全性が期待できるポリアニオン系材料を対象に LiFePO_4 を超える電位を示す正極材料である LiMnPO_4 に着目した。以下に LiMnPO_4 の材料の諸特性と課題について述べる。

1.4.2 LiMnPO_4 の利点と課題

上述のように、 LiMnPO_4 はオリビン型構造を持つ正極活物質である。この材料の主な利点として、主に 3 点が挙げられる。1 つ目は、Mn は Fe に比べてレドックス電位 (4.1 V vs. Li/Li+) が高くなるため、高電位な正極となり、電池としての高電圧化が期待できる。 4.1 V という電位は、実用化されている層状化合物である LiCoO_2 や LiNiO_2 ならびに LiMn_2O_4 に比べても高い電位であり、現状の電池よりも高電圧化することが可能である。また、電解液の分解の観点からも、 4.1 V では電解液の酸化分解が起こらないため、電解液の改良も必要なく、現状の電池系の代替としても使用出来る可能性が高い。つまり、電池構成を変えるこ

となく使用出来ることから、すぐに実用化できる高電位材料としても期待できる。2 つ目は、Mn が他の遷移金属に比べて資源が豊富で枯渇の心配がなく、比較的安価である点である。上述のように、自動車用電池においてコストは非常に重要な要因の一つである。電池一つあたりに占める正極コストはおおよそ 1/3 程度であり、その中でも材料費はコストに大きく影響する。その観点から自動車用の電池には、民生用に用いられる高価な Co 金属を含む LiCoO_2 はほとんど使用されず、課題はあるものの安価な LiMn_2O_4 が使用されている。コストをいかに安価に抑えることができるのかという点が正極材料としては重要であり、 LiMnPO_4 はコストの面からも非常に魅力的な材料と言える。3 つ目に、オリビン型構造を有するということで層状化合物と比較して高い安全性が期待できる。これは LiFePO_4 の場合と同様にポリアニオン部 $[\text{PO}_4]^{-3}$ を有するため、中心元素である P が O と結合力の高い共有結合することで、リチウムの脱離した充電状態においても構造不安定化せず、O の脱離を抑制することができる。以上のように LiMnPO_4 は自動車用正極材料として三拍子そろった材料であることわかる。その一方で、実用化までに解決しなければならない大きな課題がある。まず、バルクでの電子伝導性が極めて低い点である。リチウムイオン電池は、リチウムの挿入脱離に伴って電子が移動する必要がある。しかし、電子伝導性が低いと電子の移動が妨げられ、電池の抵抗となってしまう。通常の層状化合物に比べてオリビン型構造を有する化合物は電子伝導度が低い傾向にある。そのため電子の抵抗が高くなり、高出力な電池を作製することが困難である。次に、 LiMnPO_4 はリチウムイオン拡散性が低い点である。オリビン型構造は、層状化合物の二次元拡散とは異なり、リチウムイオンの拡散経路が一次元のトンネルである。単純に平面方向でリチウムイオンが拡散できる二次元拡散に比べて、一次元拡散は拡散部が限定される分、リチウ

ムイオンの挿入脱離量が少なくなる。また、結晶方位も限定されるため粒子径が非常に重要な要因となる。Fe や Mn のオリビン型構造は、空間群 $Pnma$ に属し、その場合、拡散方位は b 軸に沿う。もし、粒子が大きい場合は、拡散方向にリチウムイオンが長距離を移動する必要がある、その分時間がかかるため、電池内の抵抗となってしまう。

1.4.3 研究目的

本研究では、 $LiMnPO_4$ を対象材料として選定し、粒子構造制御によるリチウムイオン二次電池用正極の特性向上を目指して、以下の研究を行った。

第 1 章では、本研究の背景と目的についてまとめた。

第 2 章では、 $LiMnPO_4$ の微粒子化の検討を行い、電池の抵抗測定の結果を踏まえ、粒子径と電池特性の関係について考察した。

第 3 章では、 $LiMnPO_4$ の電子伝導度が低い点を克服するために、炭素材料との複合化について検討を行い、その詳細を粒子構造の観点から考察した。

第 4 章では、第 2 章で得られた粒子径に関する知見を基に、粒子内のリチウム脱離反応について議論し、高レートに対応できる粒子径を算出した。また、その粒子径を実現するために水熱合成方法を検討し、優れたレート特性を有する $LiMnPO_4$ を合成することに成功した。

第 5 章では、ナノ粒子を用いる背反として考えられる電極密度の低下と製造プロセスの複雑化に対し、機械的手法を用いた $LiMnPO_4$ ナノ粒子の合成検討を行った。電極密度向上に資する粒子構造について議論し、その粒子構造をワンステッププロセスにより合成することに成功した。

第 6 章では、 $LiMnPO_4$ の安全性についての検討を行った。オリビン型構造を有する $LiFePO_4$ は高い安全性を示すことが知られているが、

LiMnPO₄ については、ほとんど安全性について議論されていない。この章では LiMnPO₄ の熱安定性を評価し、高温時の結晶の変化を TEM によって明らかにした。

第 7 章では、本研究の総括として、研究の成果と今後の課題について述べた。

参考文献

- 1) M. Yoshio, A. Ozawa, Lithium Ion Niji Denchi, Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1996, pp. 26.
- 2) Z. Ogumi, Lithium Niji Denchi, Ohmsha, Ltd., 2008, pp. 128.
- 3) A. Yoshio, K. Sanechika, T. Nakajima, JA-A-Sho-62-90863, (1987)
- 4) A. N. Dey, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1547-1549.
- 5) R. A. Huggins, J. Power Sources 81-82 (1999) 13-19.
- 6) N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani, J. Electrochem. Soc. 150(6) (2003) A679-A683.
- 7) K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, J. Power Sources 26 (1989) 397-402.
- 8) S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dolle, L. Dupont, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 149(5) (2002) A627-A634.
- 9) D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.-B. Leriche, K-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 150(1) (2003) A133-A139.
- 10) M. Ue, Prog. In Batteries and Battery Materials 14 (1995) 137.
- 11) M. Yoshio, A. Ozawa, Lithium Ion Niji Denchi, Nikkan Kogyo

- Shimbun Ltd., Tokyo, 1996, pp. 84.
- 12) K. Mizushima, P.C. Jones, P.C. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 783-789.
- 13) K.Y. Chung, W.-S. Yoon, J. McBreen, X-Q. Yang, S.H. Oh, W.H. Ryu, J.L. Lee, W.I. Cho, J. Power Sources 163 (2006) 185-190.
- 14) M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, P. Groves, Mater. Res. Bull. 20 (1985) 1137-1146.
- 15) I. Saadoune, C. Delmas, J. Solid State Chem., 136 (1998) 8-15.
- 16) N. Yabuuchi, T. Ohzuku, J. Power Sources 119-121 (2003) 171-174.
- 17) M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 19 (1984) 179-187.
- 18) L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, J. Electrochem. Soc. 143 (1) (1996) 178-182.
- 19) C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, Solid State Ionics 81 (1995) 167-170.
- 20) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1) (1997) 205-213.
- 21) A. Manthiram, J. B. Goodenough, J. Power Sources 26 (1989) 403-408.
- 22) A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188-1194.

第 2 章

LiMnPO₄ の粒子径が電池特性へ及ぼす影響

1. 緒言

第 1 章で述べたように、LiMnPO₄ は、電位が 4.1 V (vs. Li/Li⁺) と高く、オリビン型構造であるため安全性も高い。一方、LiMnPO₄ は電池特性が極めて低いという課題がある。その主な原因として、電子伝導性が低いことと、Li イオン拡散の遅いことが挙げられる。それに対して、カチオンドープや炭素との複合化による電子伝導性の付与や、微粒子化による Li イオン拡散性の向上が検討されている^{1~10)}。特に、LiMnPO₄ 表面への炭素コーティングは、電子伝導性向上のための重要な処理方法であることが知られている。しかし、炭素コーティングが電子伝導性向上だけでなく、電極の構造形成に及ぼす影響や、実際に電池特性に及ぼす影響について、詳しく検討した結果は見られない。また、微粒子化の効果は、活物質を微粒子化することで、粒子表面から内部への Li の拡散距離が短くなり、Li の挿入脱離にかかる時間が短くなるため、見かけ上の Li イオン伝導性が向上すると考えられる。上述の炭素コーティングが粒子成長へ及ぼす影響に関しても明確にはなっていない。

本章では、Li イオン伝導性を向上させるためにゾルゲル法によって微粒子化した LiMnPO₄ を合成した。その微粒子化した粒子表面にボールミルによる炭素複合化実験を試みた。そして、炭素添加が、その後の熱処理に伴う粒子の結晶構造変化と粒子径変化に及ぼす影響を検討するとともに、電池特性に与える影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 粒子作製方法

LiMnPO₄ 粒子の合成には、ゾルゲル法を用いた。合成方法のフロー図を Fig. 2.1 に示す。原料として酢酸リチウム・二水和物、リン酸二水素アンモニウム、酢酸マンガン・四水和物（何れもナカライテスク社製）を各元素のモル比が 1:1:1 になるように秤量し、1L の純水へ pH が 1.5 以下になるように濃硝酸で調整しながら溶解した。その後、粒子成長を抑制させるキレート剤としてグリコール酸（ナカライテスク社製）を、合成される LiMnPO₄ のモル量に対して 5 倍モル量分、先の溶液に溶解させた。得られた溶液（ゾル）を攪拌しながら、80℃ のオイルバス中で 20 時間程度、水分を蒸発させ、ゲル状の前駆体を得た。前駆体は 80℃ の乾燥炉にて、さらに 24 時間乾燥させた。その後、仮焼成を行ったが、目的に合わせて、次のように温度を設定した。まず、XRD 測定用サンプルでは、低温からの結晶構造変化を測定するために 200℃ で仮焼成を行い、以下、これを LMP-200 と表記した。次に電池特性を評価する際の検討実験においては、合成時に生成した有機物の残留を除去するために 350℃ で仮焼成を行い、これを LMP-350 と表記した。

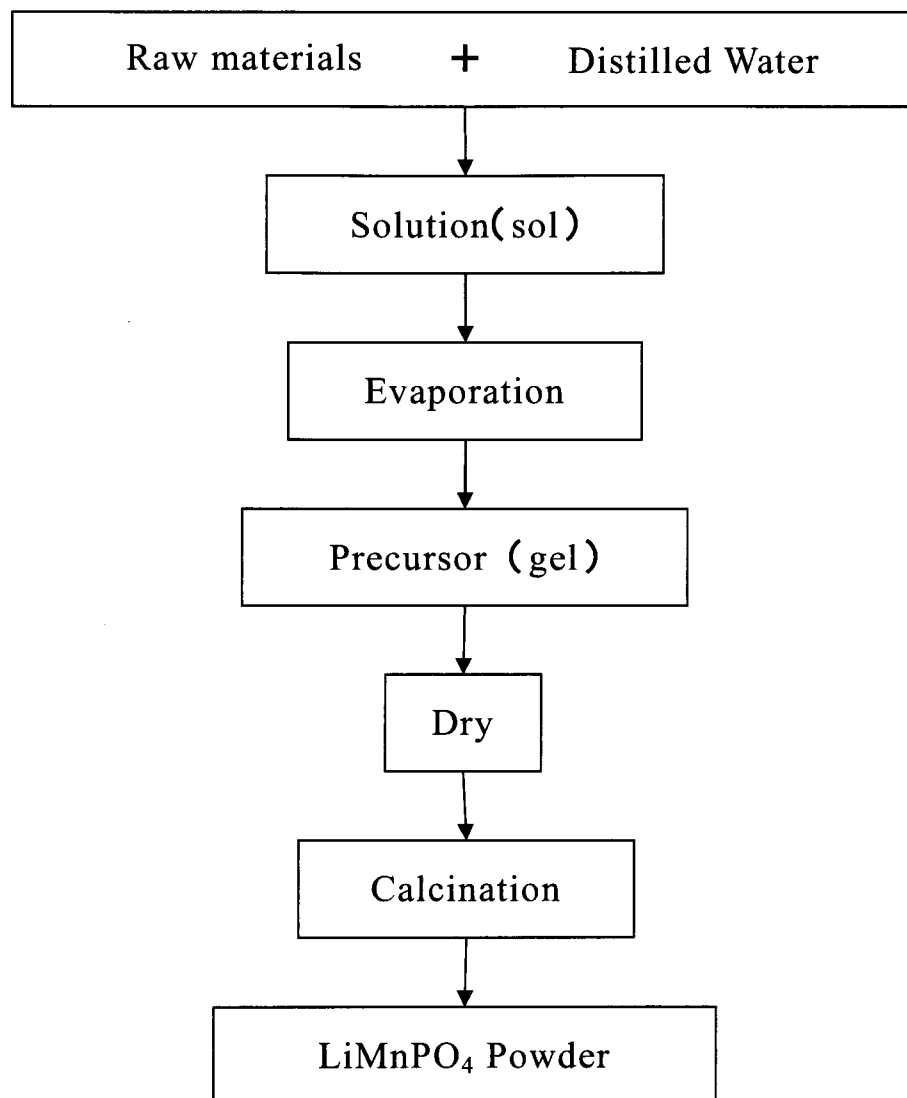


Fig. 2.1 ゾルゲル法による LiMnPO_4 の合成フロー図

2.2 炭素コーティング方法

LiMnPO₄ 粒子上への炭素のコーティングには、遊星ボールミル（FRITSCH 製 P-7）を用いた。2.1 に示す方法で合成した仮焼成状態の粉体を、上述のボールミルで解砕後、ポットから取り出した粒子を乳鉢で炭素と混合し、その後に遊星ボールミル処理により炭素コーティングを行った。炭素量は炭素コーティング後の重量に対して 20 mass.% となるように添加した¹¹⁾。また、炭素種にケッチェンブラック（ECP-600JD KB international）を用いた。なお、炭素コーティングした LiMnPO₄ を以下「C-LMP」と表記し、仮焼成温度の違いについては「C-LMP-200」と「C-LMP-350」とした。遊星ボールミル条件は、自転回転数を 300 rpm、公転回転数を 150 rpm とし、回転の向きは自転と公転では逆方向とした。ポット材質および媒体ボール材質には安定化ジルコニアを用い、媒体ボール径は 5 mm、ポット容積は 45 ml のものを用いて処理を行った。仮焼成後の粉体の処理は 3 時間、炭素コーティング処理は 25 時間行い、どちらの場合にも、上記のボールミル条件にて処理を行った。

炭素コーティング後の粒子は、Ar 雰囲気下で本焼成を行った。本焼成の温度は、400℃から 800℃まで変化させ、C-LMP-350 粒子の焼成温度による電池特性変化などを評価した。

2.3 電池作製方法

電池特性評価用電極は、ドクターブレードでスラリーを塗工し作製した。スラリーは、C-LMP-350、導電助剤としてアセチレンブラック

(HS-100 電気化学工業)、そしてバインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF クレハ)を 75:20:5 の質量比で n-メチルピロリドン溶媒中で混合し調製した。このスラリーを 15 μm の Al 箔上に塗工し、得られた電極を真空下で 120℃、12 時間乾燥した。その後にロールプレス機によってプレスし、かさ密度が 1.3-1.5 gcm^{-3} となるように膜厚を調整した。プレスした電極は直径 16mm の円形に打ち抜き、対極 Li メタルを用いたコインセルを作製した。電解液には、 LiPF_6 を 1.0 molL^{-1} になるように、EC/EMC/DMC 混合溶媒に溶解したものを使用した。

2.4 材料特性評価

2.4.1 結晶構造評価方法

粉体の結晶構造評価は、加熱しながら X 線回折 (XRD) 法により測定した。サンプルには、LMP-200 と C-LMP-200 を用いた。測定装置には粉末 XRD 装置 (UltimaIV リガク) を用いた。試料を黒色石英へ充填し、赤外線によって加熱し、800℃までの各温度において XRD 測定を行った。加熱時の雰囲気は、LMP-200 においては大気、C-LMP-200 においては、炭素の燃焼脱離を防ぐため、Ar 雰囲気とした。また、各温度における粒子径として、得られた XRD パターンからシェラー法を用いて計算される結晶子径を求めた。

2.4.2 電池特性評価方法

電池特性評価は、定電流定電圧充電を行った後に、定電流放電により行った。充電電圧は 4.8 V に設定し、電流値は 0.2C で 10 時間充電した。

放電電圧は 2.0 V とし、充電同様に 0.2C で放電した。いずれの電池評価も、25℃に設定された恒温槽内で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 炭素添加が LiMnPO_4 の結晶構造に与える影響

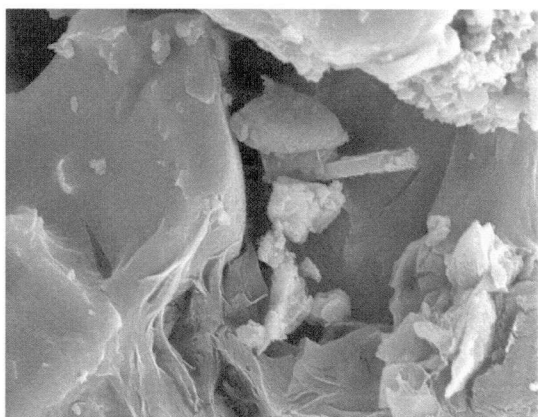
加熱による LiMnPO_4 の結晶成長の変化を、XRD により検討した。まず、炭素コーティング前の LMP-200 と、600℃で熱処理した後 C-LMP-200 の SEM 像を、それぞれ Fig. 2.2 に示す。LMP-200 は、仮焼成温度が低温なため、合成時に生成した粘性の高い有機物成分が残留しており、その中で粒子が凝集体を形成していた。一方、炭素コーティングした C-LMP-200 については、ボールミルによる解砕により凝集体は小さくなり、1 μm ~10 μm の二次粒子となっていた。また、これらの粒子上に炭素と思われる微粒子が付着していた。

次に LMP-200 および C-LMP-200 の 200℃から 800℃まで昇温したときの各温度における XRD パターンを、Fig. 2.3 と Fig. 2.4 にそれぞれ示す。Fig. 2.3 から、炭素コーティングしていない LMP-200 は、400℃までは XRD パターンに大きな変化が見られないが、420℃から LiMnPO_4 の結晶子が生成し、温度が上がるに従って結晶性が向上していることがわかる。その後、700℃付近では LiMnPO_4 の結晶性が最も高くなるものの、不純物として LiMn_2O_4 が現れ、800℃になるとその存在は顕著となった。なお、ここでは示さないが、さらに温度を上げた場合、 LiMn_2O_4 に加えて Li_3PO_4 も不純物相として現われたことから、高温になるとオリビン型構造からスピネル型構造へと相転移し、余剰となった Li と P

が高温で反応したものと考えられる。オリビン型構造はスピネル型構造と類似しているため、例えば、地殻中におけるオリビン型 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ の高温高圧下でのスピネル相への相転移^{12),13)}と同様に、 LiMnPO_4 についても同様に変化をしたものと推察される。

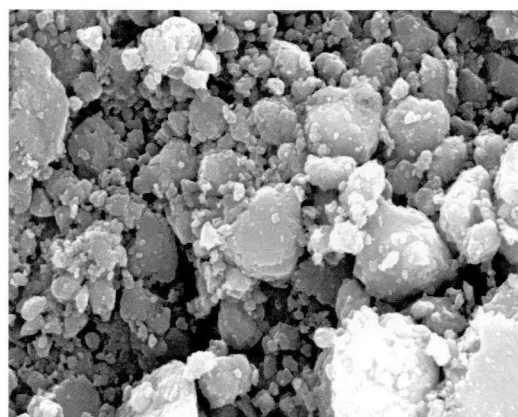
一方、C-LPM-200 では、Fig. 2.4 に示すように初期の R.T.の状態でもピークが見られる。ただし、このピークは LiMnPO_4 に帰属せず、 MnO_2 と Li_3PO_4 であった。ここで、原料が Mn^{2+} であるのに対し、 Mn^{4+} の不純物ができているのは、おそらくボールミル中に大気中の酸素や有機物成分と反応し、酸化したものとも考えられる。この試料を加熱すると、これらのピークは消失し、 300°C という低温で LiMnPO_4 の結晶子が見られた。さらに加熱すると 400°C から 500°C で大きく結晶性が向上し、 800°C まで結晶成長を続けた。炭素コーティングをした場合、 LiMn_2O_4 の相転移は起らなかった。これは、 LiMnPO_4 の Mn^{2+} から LiMn_2O_4 の $\text{Mn}^{3.5+}$ ($\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$) への酸化が、粒子上の炭素によって抑制されたためであると考えられる。このことは、 LiMnPO_4 前駆体への炭素コーティングによって、不純物の少ない結晶性の LiMnPO_4 が合成できることを示唆している。

(a)



1 μm

(b)



1 μm

Fig. 2.2 (a)LMP-200および(b)C-LMP-200の600°C焼成後のSEM像

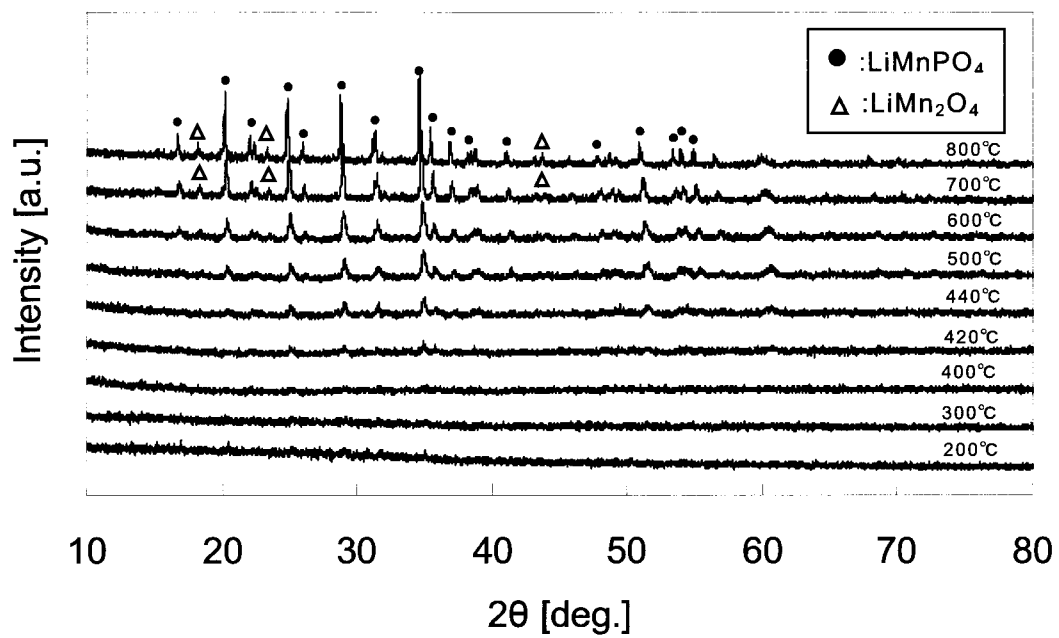


Fig. 2.3 LMP-200を昇温したときのXRDパターン

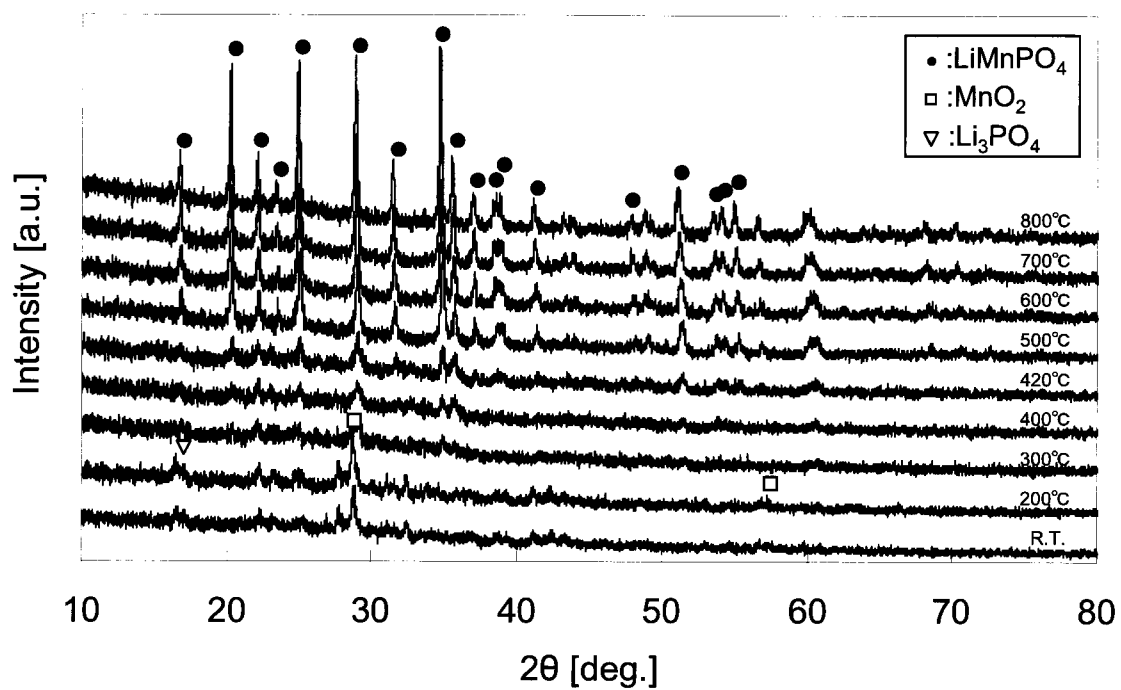


Fig. 2.4 C-LMP-200を昇温したときのXRDパターン

3.2 炭素コーティングが粒子成長に与える影響

Fig. 2.5 に、Figs. 2.3、 2.4 に示す XRD パターンから計算した、各温度における結晶子径を示す。炭素コーティング前の粒子は、温度によって粒子径が線形的に成長した。これは一次粒子が高温なることで焼結した結果であると考えられる。Fig. 2.6 に炭素コーティング前の粒子の 500℃ から 800℃ へ焼成温度を変えたときの SEM 像を示す。観察されたのは二次粒子であるが、その中の一次粒子同士が焼結し、粒子径が大きくなっている様子が観察される。一方、炭素コーティングをした粒子では、Fig. 2.5 に示すように 700℃ まで結晶子径はほぼ一定であり、800℃ で急激に粒子成長するものの、炭素を添加しない場合に比べて、小さくなるのが分かる。このことは、炭素コーティングが電子伝導性を付与するだけでなく、 LiMnPO_4 の粒子成長を抑制する効果があることを示している。Fig. 2.7 に、炭素コーティングした後に各温度で熱処理をした粒子の SEM 像を示す。粒子は凝集体を形成しているものの、Fig. 2.7 に示す炭素コーティングのない粒子に比べて 700℃ 以上になっても粒子の成長が抑制されており、これは Fig. 2.5 に示す結晶子径の変化とも一致した。炭素コーティングにより粒子成長が抑制された原因は、用いた炭素粒子の一次粒子径がおおよそ 35 nm であるため、炭素が粒子間に介在することにより、 LiMnPO_4 粒子間の接触を妨げたためであると考えられる。その結果、高温になっても粒子成長が抑制できたものと考察される。一方、500℃ の低温側では、炭素を加えない方が、結晶子サイズは小さいという結果になった。この原因については、さらなる解析が必要であるが、Figs. 2.3、 2.4 に示す XRD の結果から、結晶構造の形成過程

の違いが影響しているものと考えられる。つまり、炭素コーティング時のボールミルによる、メカノケミカル反応のような作用が活性な粒子表面を形成し、その結果、500℃でも粒子の反応を促進したことが原因であるとも推察される。

以上の結果から、炭素コーティングは熱処理に伴う粒子成長の抑制に効果のあることがわかった。

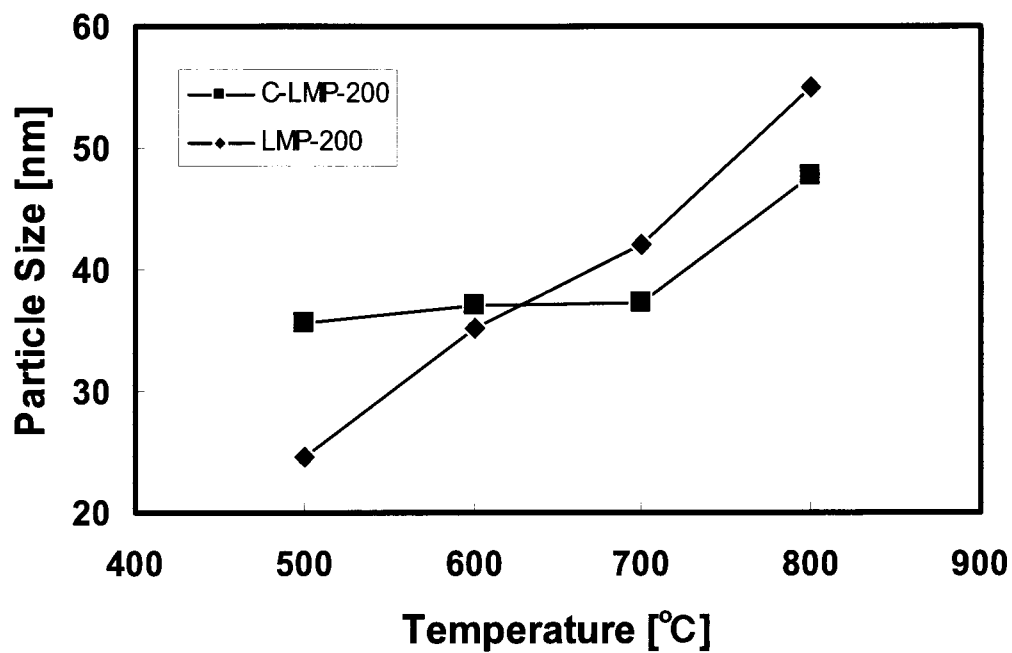
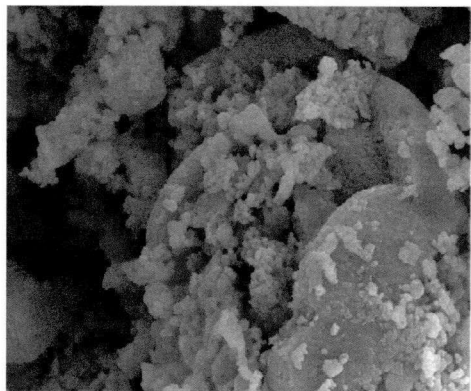


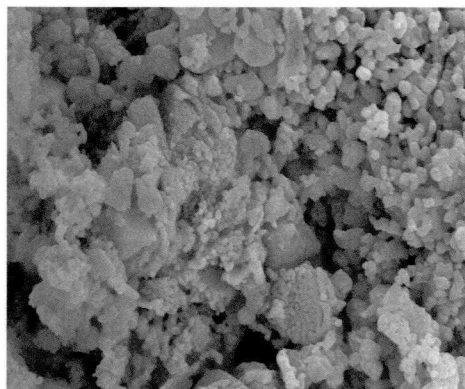
Fig. 2.5 各焼成温度におけるLMP-200およびC-LMP-200の粒子径変化

(a)



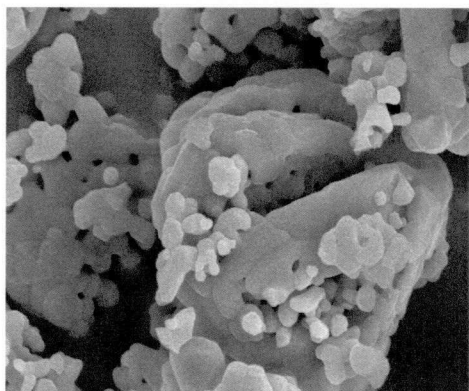
1 μm

(b)



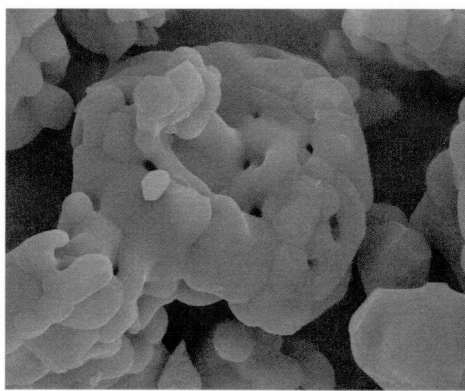
1 μm

(c)



1 μm

(d)

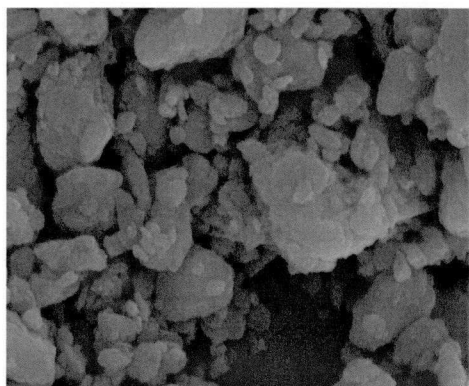


1 μm

Fig. 2.6 各焼成温度におけるLMP-200粉体のSEM像

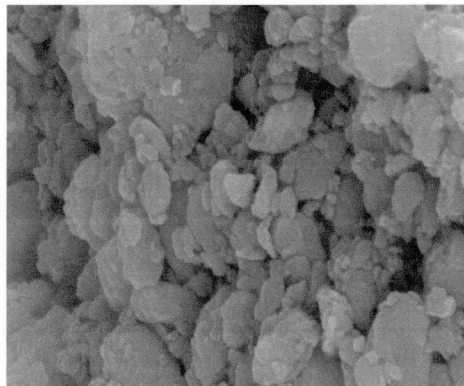
(a)500°C、(b)600°C、(c)700°C、(d)800°C

(a)



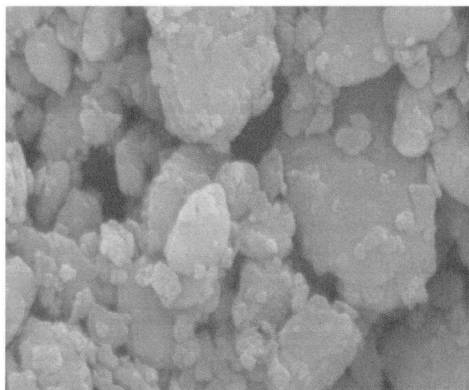
1 μ m

(b)



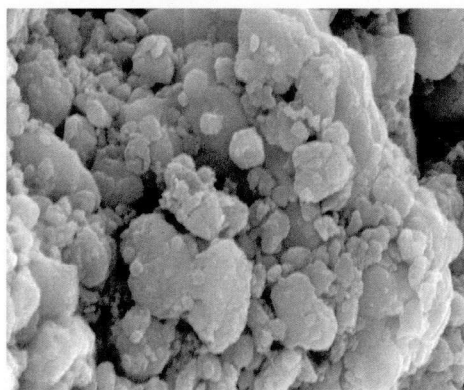
1 μ m

(c)



1 μ m

(d)



1 μ m

Fig. 2.7 各焼成温度におけるC-LMP-350粉体のSEM像

(a)500°C、(b)600°C、(c)700°C、(d)800°C

3.3 電池特性評価結果

炭素コーティングした C-LMP-350 の各焼成温度における電池特性評価結果を Fig. 2.8 に示す。400℃から焼成温度を上げていくと 700℃まで電池容量が増加した。その後、800℃になると急激に容量が低下した。一方、Fig. 2.9 に各電池のインピーダンス測定結果を示す。Fig. 2.9 に図示したように、各曲線において示される半円の直径が、反応抵抗を示している。反応抵抗も電池容量と同様の変化が見られ、400℃から 700℃までは、温度とともに反応抵抗が減少したが、800℃になると逆に増加した。この結果から、電池容量の変化には、反応抵抗の増減が寄与していることがわかる。また、焼成温度による抵抗の変化は、結晶性と粒子径の変化にはほぼ一致するものと考えられる。つまり、Fig. 2.4 に示すように、700℃までは粒子の結晶性が増加するものの、Fig. 2.5 にみるように結晶子径が小さい状態を保つため、反応抵抗は低くなる。この反応抵抗の低下は Li イオン伝導性の向上に起因しており、粒子径が小さくなることで粒子内部まで Li が短時間で反応できるようになり、その結果、 LiMnPO_4 は電気化学的に反応しやすくなったため、反応抵抗が小さくなったものと考えられる。その後 800℃では結晶性が高いものの粒子径が大きくなることから、抵抗が逆に増加したものと考えられる。

以上のことから、炭素コーティングは電子伝導性の確保に加えて結晶構造と結晶子径に影響し、それが電池特性に大きく影響することが説明できた。

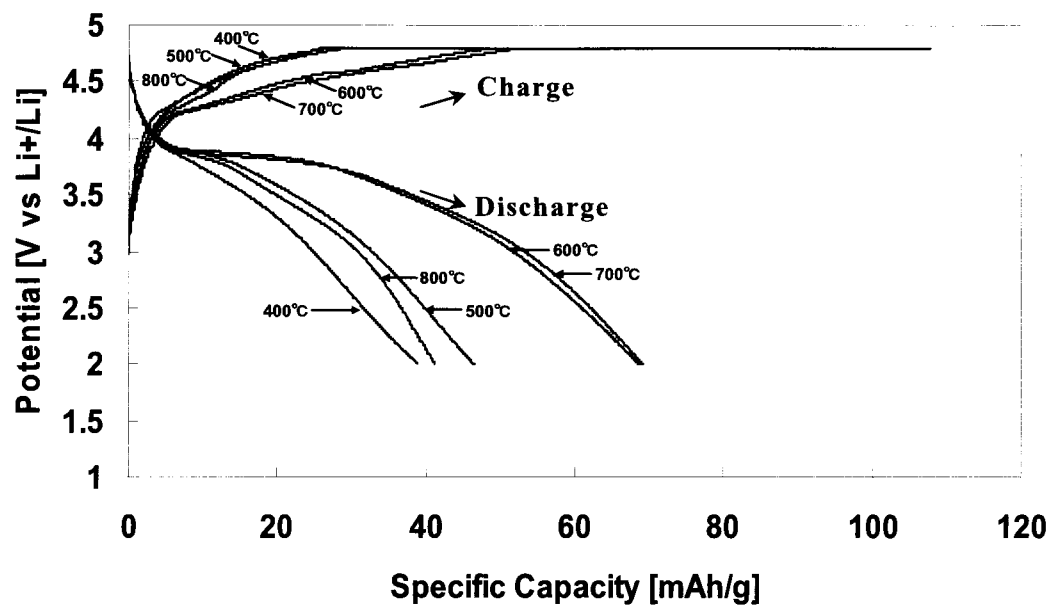


Fig. 2.8 各温度で焼成したC-LMP-350の充放電カーブ

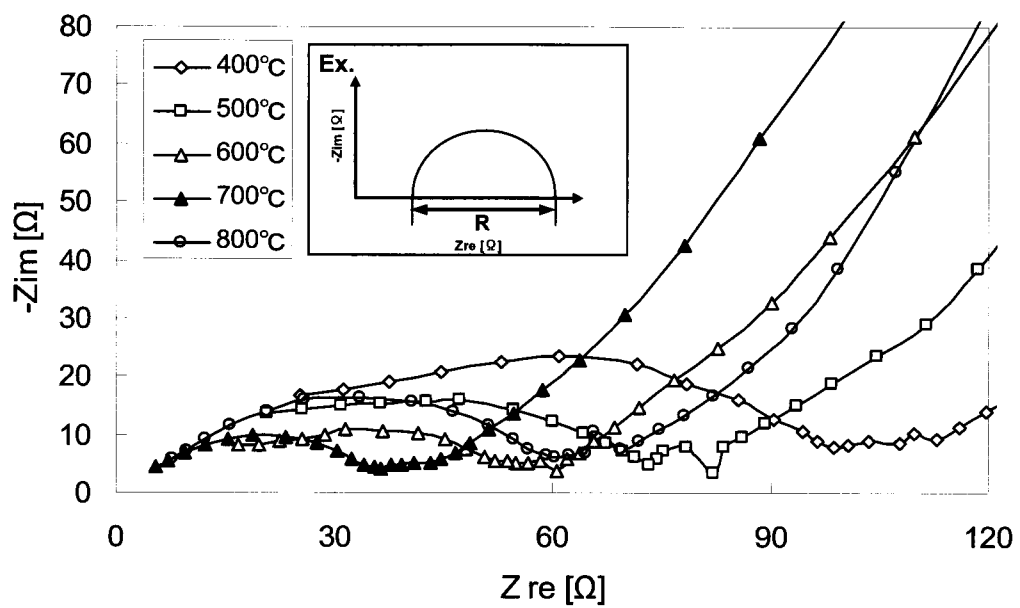


Fig. 2.9 各温度で焼成したC-LMP-350の
ナイキストプロット

4 結論

炭素コーティングした LiMnPO_4 粒子の焼成温度による粒子構造変化を評価するとともに、電池特性との関係を検討することにより、以下の結論を得た。

- 1) 炭素コーティングをした粒子は、焼成温度が 300°C から結晶子が生成し始め、 500°C から結晶性が向上した。また、高温においても炭素によって Mn の価数変化が抑えられ、不純物の結晶相生成を抑制することができた。
- 2) 焼成温度による結晶子径の変化は、炭素コーティングを施すと粒子成長が抑制された。その結果、Li イオン伝導性が向上したため、電池の抵抗を低減し、高い電池容量が得られた。

参考文献

- 1) G. Chen, J.D. Wilcox, T.J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11(11) (2008) A190-A194.
- 2) J.-W. Lee, M.-S. Parka, B. Anassb, J.-H. Parka, M.-S. Paik, S.-G. Doo, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4162-4169.
- 3) T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki, *Electrochem. Acta* 54 (2009) 3145-3151.
- 4) C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Trascon, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* 152(5) (2005) A913-A921.

- 5) R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J.M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, J. Power Sources 153 (2006) 274-280.
- 6) T.N.L. Doan, I. Taniguchi, J. Power Sources 196 (2011) 1399-1408.
- 7) J. Yang, J.J. Xu, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A716-A723.
- 8) T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I. Exnar, J. Power Sources 174 (2007) 949-953.
- 9) S.K. Martha, B. Markovsky, J. Grinblat, Y. Gofer, O. Haik, E. Zinigrad, D. Aurbach, T. Drezen, D. Wang, G. Deghenghi, I. Exnar, J. Electrochem. Soc. 156(7) (2009) A541-A552.
- 10) N.N. Bramnik, H. Ehrenberg, J. Alloy. Comp. 464 (2008) 259-264.
- 11) M. Naito, A. Kondo, T. Yokoyama, ISIJ international 33(9) (1993) 915-924.
- 12) P.W. Atkins, K. Hirao, A. Tanaka, A. Nakahira, Mukikagaku, Tokyo Kagaku Doujin, Tokyo, pp. 6.
- 13) Don. L. Anderson, science 157 (1967) 1165-1173.

第 3 章

LiMnPO₄ 粒子への炭素コーティングが電池特性へ及ぼす影響

1. 緒言

第 2 章では LiMnPO₄ 粒子の微粒子化について議論し、粒子径が電池特性の向上に寄与することを明らかにした。これは、粒子径の減少が、リチウムの拡散性を向上させたためであると考えられる。また、炭素コーティングも電池特性向上に効果があることも明らかにされた。そこで本章では、さらに電子伝導性を向上させるために、炭素コーティングについて詳細な検討を行った。

先に述べたように LiMnPO₄ の電子伝導性は低く、カチオンドープや炭素との複合化による電子伝導性の付与が検討されている^{1)~6)}。電子伝導度が低い原因として電子構造上、絶縁体であり、電子伝導性が低いため、充放電中に電子の移動がスムーズに起こらず、大電流での反応が妨げられることが考えられる^{4), 7)~9)}。その結果、特に、電池の大電流特性であるレート特性は十分ではない。また、電子伝導性向上に寄与と思われる炭素コーティングした後の炭素層が電池特性に与える影響については、未だ詳細な検討が行われていない。

そこで本章では、合成した LiMnPO₄ に対し、ボールミルによる炭素複合化実験を行い、処理時間、炭素種について検討し、電池特性に与える影響を評価した。それにより、炭素コーティングと炭素層が電池特性に与える影響について、より詳細な議論を展開した。

2. 実験方法

2.1 粒子作製方法

粒子合成および処理のフロー図を Fig. 3.1 に示す。第 2 章と同様に LiMnPO_4 の粒子はゾルゲル法で合成した。原料として酢酸リチウム・二水和物、リン酸二水素アンモニウム、酢酸マンガン・四水和物を各元素のモル比が 1:1:1 になるように秤量し、1L の純水へ pH が 1.5 以下になるように硝酸で調整しながら溶解した。その後、グリコール酸をキレート剤として加えた。得られた溶液を攪拌しながら、オイルバスを 80°C に設定し、水分を蒸発させ、ゲル状の前駆体を得た。この前駆体を乾燥炉で 80°C にて 24 時間乾燥させ、その後に 350°C にて仮焼成を 5 時間行い、粉体を得た。ここで得られた粉体の SEM 像を Fig. 3.2 に示す。合成した粒子の粒子径は約 $1\ \mu\text{m}$ であり、それらは $100\ \text{nm}$ 以下の一次粒子によって構成された凝集体であった。

2.2 炭素複合化方法

炭素の複合化には遊星ボールミル (FRITSCH 製 P-7) を用いた。2.1 で得られた粒子をボールミルで粉碎後、ポットから取り出した粒子を乳鉢の中で炭素と混合し、さらにボールミルにより炭素複合化処理を行った。炭素は、炭素複合化後重量に対して 20 mass.% となるように秤量し使用した。また、炭素種としてアセチレンブラック (HS-100 電気化学工業) を用い、以下「AB」と表記する。さらに炭素と複合化した LiMnPO_4 を以下「C- LiMnPO_4 」と表記し、炭素種を添え字にて「 $\text{C}_{\text{AB}}\text{-LiMnPO}_4$ 」のように記した。ボールミル条件は、自転回転数を 300 rpm、公転回転

数を 150 rpm とし、回転の向きは、自転と公転では逆方向とした。ポット材質およびボール材質は安定化ジルコニア、ボール径は 5 mm、ポット容積は 45 ml で処理を行った。粉碎時間は 3 時間、炭素複合化処理時間は 25 時間で行ったが、どちらの場合も上記のボールミル条件にて処理を行った。次に炭素種に関しては、AB のほかに、ケッチェンブラック(ECP -600JD KB international)、グラファイト(ナカライテスク)を用いた。なお、ケッチェンブラックを以下「KB」と表記した。各炭素の諸特性および SEM 像を Table 3.1 および Fig. 3.3 にそれぞれ示す。AB の粒子径は SEM 像より約 150 nm、グラファイトは 1 μm 以上、KB は約 35 nm であった。また、KB は中空になっており、それに伴って BET 比表面積が大きくなった。炭素複合化後には Ar 雰囲気下で 600°C での焼成を行い、 LiMnPO_4 の結晶を得た。

2.3 電池作製および評価方法

電池評価用の電極は、 C-LiMnPO_4 、導電助剤として AB、バインダ(PVdF クレハ)を 75:20:5 の質量比で n-メチルピロリドン溶媒中で混合しスラリーを得た。このスラリーを Al 箔上へドクターブレードにて塗工し、得られた電極を真空下で 120°C、12 時間乾燥した。その後にロールプレス機によってプレスし、かさ密度が 1.3-1.5 gcm^{-3} となるように膜厚を調整した。プレスした電極は直径 16 mm の円形にし、対極 Li メタルを用いたコインセルを作製した。電解液には EC/EMC/DMC 混合溶媒を用い、電解質として LiPF_6 を溶解し、1.0 molL^{-1} に調整して使用した。電池評価は、定電流定電圧によって充電を行い、その後放電した。充電

のカット電圧は 4.8 V、0.05C で 35 時間充電した。放電は 2.0 V とし、各レートにて放電した。いずれの電池評価も、25℃に設定された恒温槽内で行った。

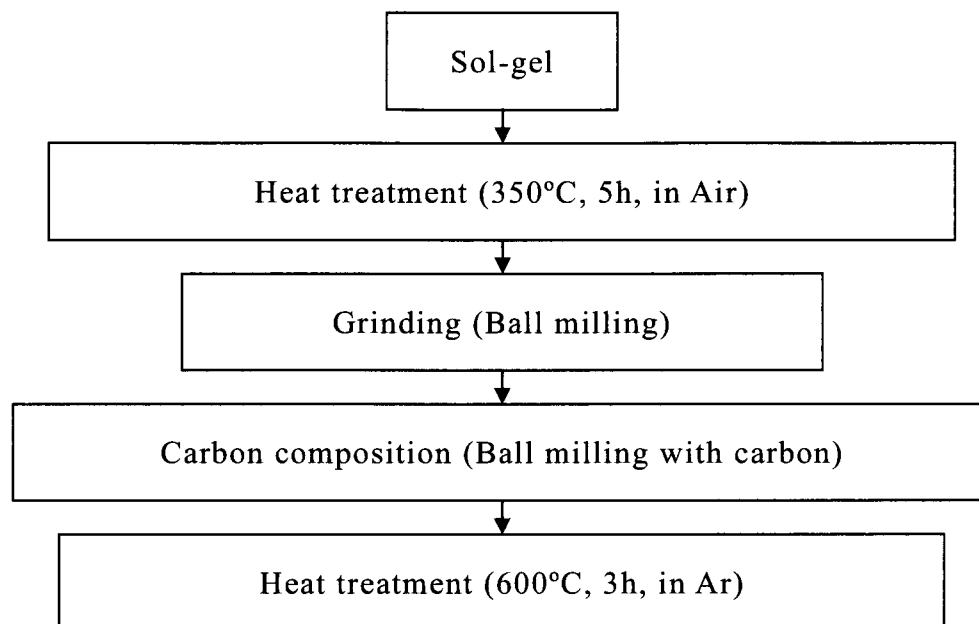


Fig. 3.1 炭素コーティング方法フロー図

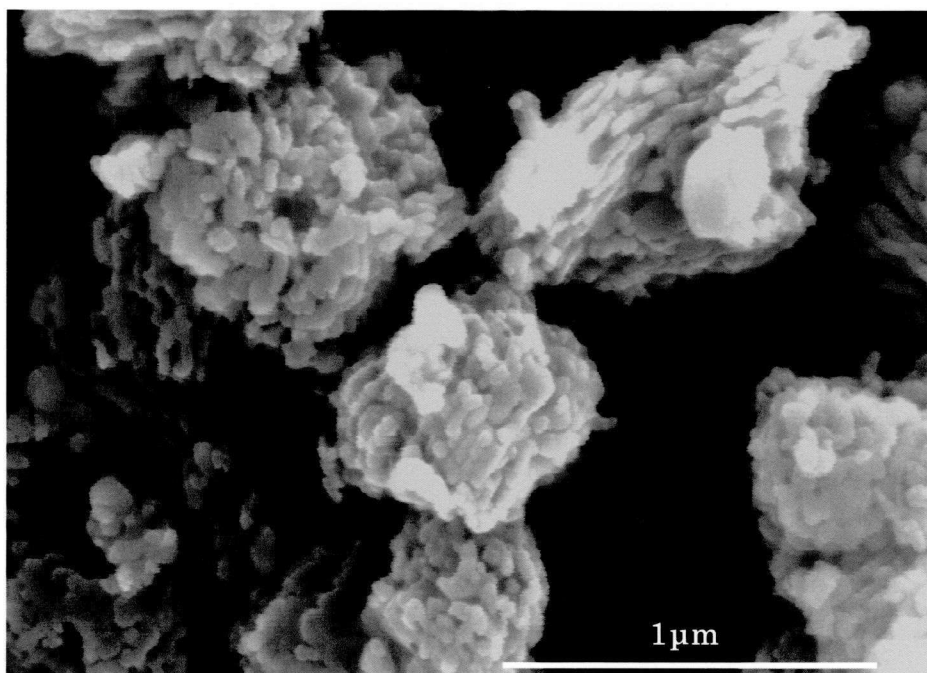
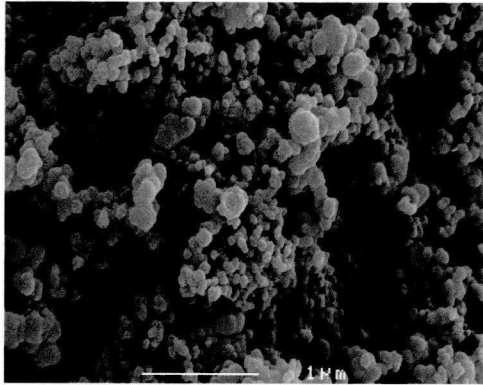


Fig. 3.2 ゾルゲル法で合成したLiMnPO₄粒子のSEM像
(炭素コーティング前)

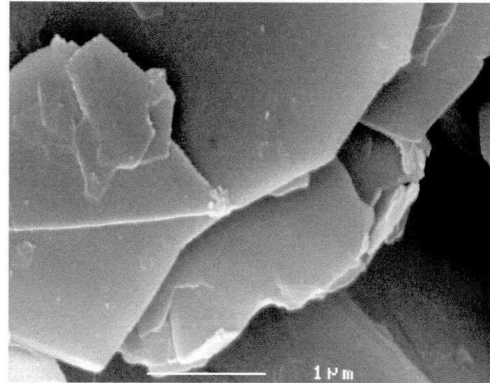
Table 3.1 各種炭素の物性値

Carbon material	BET (m^2/g)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	D/G _{raman}	D _{SEM} (nm)
Acetylene Black (AB)	35	0.0076	0.87	150
Graphite	7	0.0005	0.06	>1000
Ketjen Black (KB)	1331	0.0124	1.13	35

(a) Acetylene Black (AB)



(b) Graphite



(c) Ketjen Black (KB)

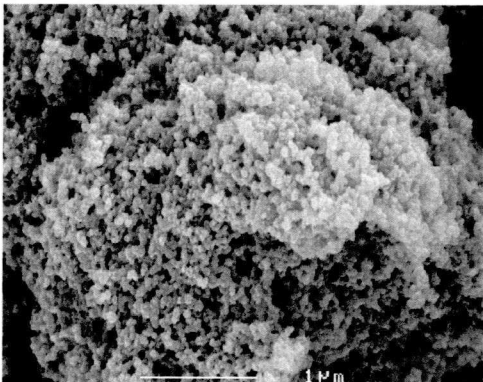


Fig. 3.3 炭素コーティングに用いた炭素種のSEM像

(a)AB、(b)Graphite、(c)KB

3. 実験結果および考察

3.1 ボールミル条件が電池特性に与える影響

3.1.1 粉砕が電池特性に与える影響

ボールミルによる粉砕時間と電池特性の関係を Fig. 3.4 に示す。なお、炭素複合化処理は 25 時間行った。Fig. 3.4 に示すように粉砕時間の変化によって電池特性に変化が見られ、ボールミルによる粉砕を行わない場合に比べ、粉砕時間が 3 時間までは電池特性が向上した。しかし、その後 10 時間まで粉砕時間を長くすると電池特性は低下した。この電池特性の低下は、粉砕による粉体構造の変化に影響しているものと考えられる。そこで、各粉砕時間での LiMnPO_4 粉体の SEM 像を Fig. 3.5 に示す。Fig. 3.2 に示す粉砕前の粒子に比べ、ボールミル処理をすることにより、粒子径の大きな球形の二次粒子体へと変化していることが観察された。これはボールミル処理することで、粒子は粉砕されるものの、処理中に凝集体を形成し、Fig. 3.5 のような、表面凹凸が潰されたような粒子になるものと考えられる。また、3 時間から 10 時間に処理時間を長くすると粒子の表面がさらに平滑化しているように見える。また、凝集体も大きくなっていることから、10 時間以上ボールミル処理すると LiMnPO_4 へ炭素が付着しにくい状態になると考えられる。つまり、表面平滑化によって炭素複合化での炭素のアンカーとなる凹凸が減少することで炭素層を形成できなくなり、さらに凝集体が大きくなると二次粒子体を形成している粒子内部の一次粒子体へ炭素が付着できる確率が減少し、粒子の炭素複合化が均一でなくなると考えられる。電池の場合、電極全体での電池容量がエネルギー密度となるため、一次粒子が不活性になれば、

その分だけ電池容量が減少することになる。従って、十分に電池エネルギーを得るためには、炭素の複合化を一次粒子へも均一にする必要があることが示唆される。

ここでの粉碎時間の検討から 3 時間の粉碎が最も高い電池特性が得られることが明らかとなった。よって以下では、粉碎時間を 3 時間に設定した場合の結果を報告する。

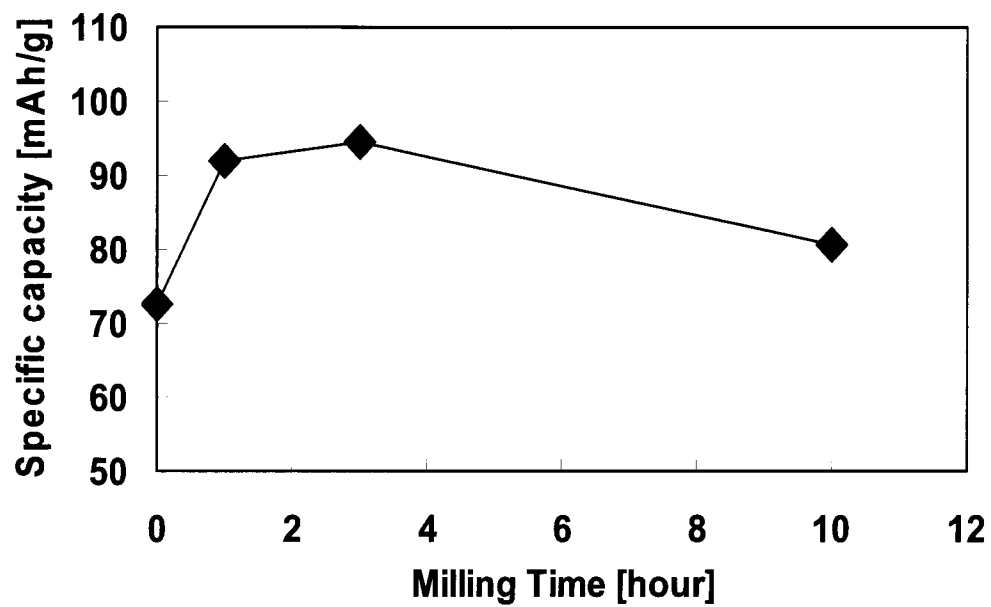
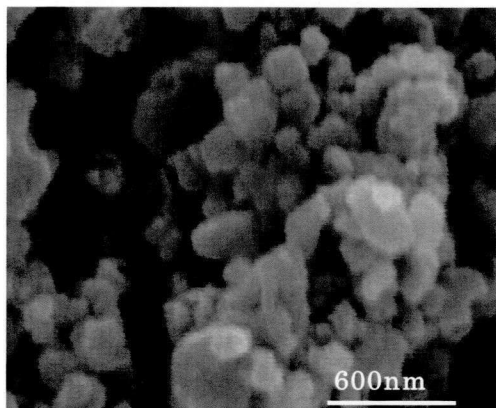
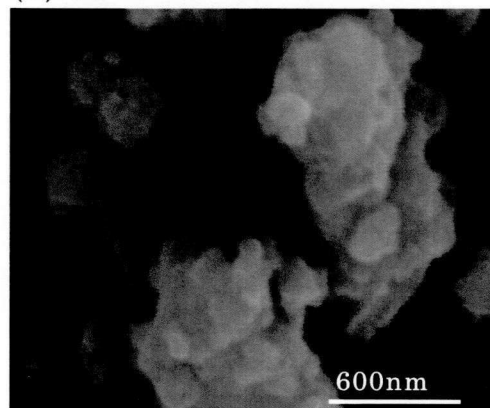


Fig. 3.4 各ボールミル時間における比容量変化

(a) 1h



(b) 3h



(c) 10h

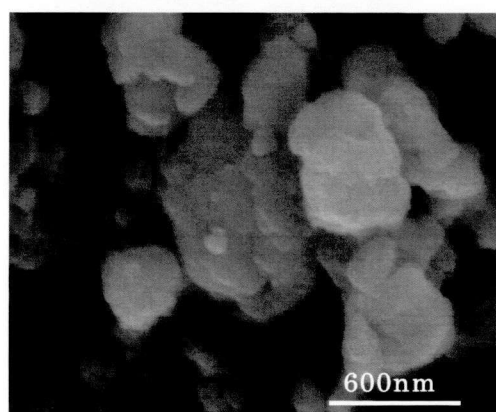


Fig. 3.5 各ボールミル時間での LiMnPO_4 粒子のSEM像

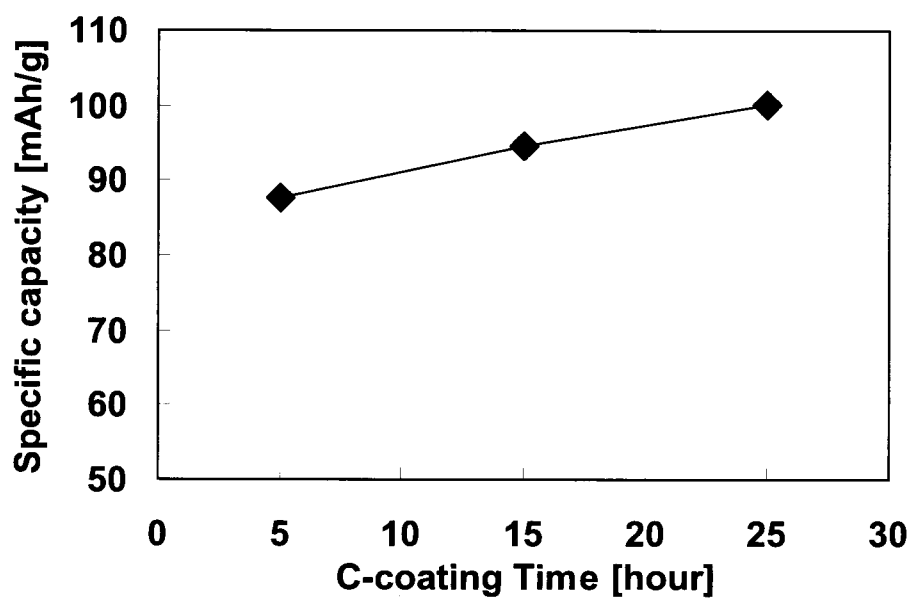
(a) 1 h、(b) 3 h、(c) 10 h

3.1.2 炭素複合化処理時間が電池特性に与える影響

次に、炭素の活物質上への複合化処理時間と電池特性の関係を Fig. 3.6 に示す。ボールミルによる複合化の時間を 5、15、25 時間と変化させた。なお、AB の複合化状態については、後述の Fig. 3.8(a)に示すように、 LiMnPO_4 粒子上に炭素が複合化していた。Fig. 3.6(a)より、炭素複合化のボールミル処理時間の増加に伴って、電池容量が一次関数的に増加した。また、Fig. 3.6(b)に示す IV 抵抗も処理時間とともに減少しており、この電池特性の結果は $\text{C}_{\text{AB}}\text{-LiMnPO}_4$ の電子抵抗の低減によるものと推察される。その理由として、ボールミル処理時間とともに、炭素の粒子表面への複合化がより均一化され、電子伝導のパスが十分に形成された状態ができ、電子伝導性が補助されたためと考えられる。炭素との混合による LiMnPO_4 の一次粒子へのコートは、一次粒子径が 50 nm 程度であるため、長時間の処理によっても起こらないと予想されるが、凝集体へは均一にコートでき、それによってボールミル時間が 25 時間あるときに最適な条件となり、電池特性が向上したと推察される。

以上のように炭素複合化時間を長くすることで、炭素コート層が均一になり、電池の抵抗を下げ、その結果、電池特性が向上したと考えられる。

(a) Specific capacity



(b) IV resistivity

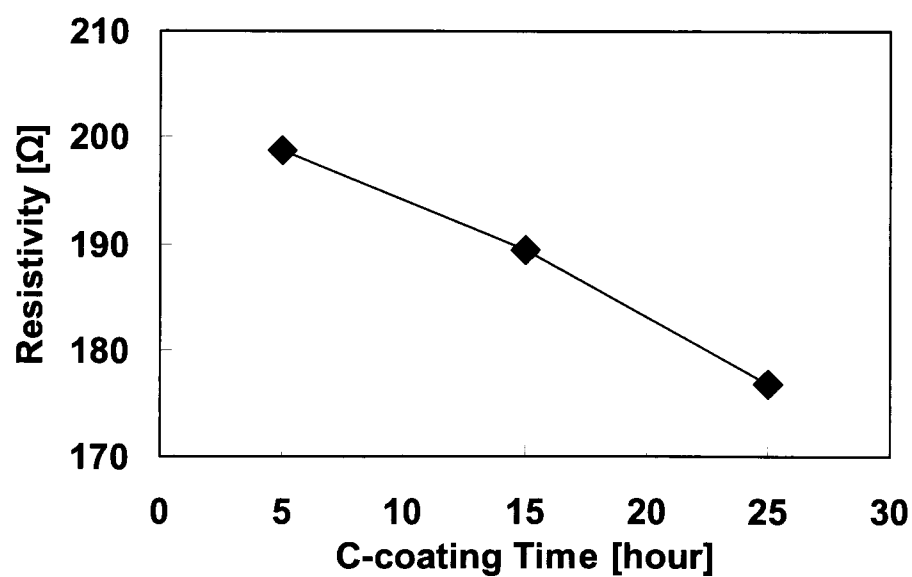


Fig. 3.5 各ボールミル時間でのLiMnPO₄粒子の電池特性評価結果

(a)比容量、(b)IV抵抗

3.2 炭素種が電池特性へ与える影響

炭素種として Table 3.1 に示す炭素を複合材として検討した。それぞれの炭素によって被覆した C-LiMnPO₄ 粒子の SEM 像を Fig. 3.7 に示す。どの炭素種をコートした C-LiMnPO₄ 粒子に関しても、形状に大きな変化はなく、AB をコーティングしたものと同様であった。しかし、後述するように、炭素種によって電池特性へ大きな影響が見られた。

まず、炭素の粒子径による電池特性への効果を調べるために AB と KB の比較検討を行った。KB をボールミルによって 25 時間、炭素複合化した粒子の TEM 像を Fig. 3.8(b) に示す。KB を複合化することで、炭素コート層が LiMnPO₄ 粒子上へ比較的均一に形成されていることが観察された。Fig. 3.3(c) に示すように KB の粒子径は小さいため、炭素が LiMnPO₄ の粒子表面に緻密に充填でき、炭素層が均一化されていると考えられる。KB を複合化したときの電池特性を Fig. 3.9 に示す。Fig. 3.9 のように、KB を複合化することで電池特性およびレート特性が AB に比べて高い特性となった。特にレート特性は、5C で 70 mAhg⁻¹ の値を示し、AB の 50 mAhg⁻¹ に比べて大きく向上している。Fig. 3.9(c) に示すように、これは均一に炭素コート層を形成することで抵抗が低減し、より負荷の高い大電流での充放電でも、電子の移動がスムーズに起こり、電池反応が進行できたと考えられる。

次に AB や KB と比較して特性が大きく異なるグラファイトの処理について考察する。炭素の結晶性を比較するために、ラマン分光法により測定したグラファイトの D バンド(1360 cm⁻¹)と G バンド(1580 cm⁻¹)の強度比を Fig. 3.10 に示す。複合化前のグラファイトは、よく知られる

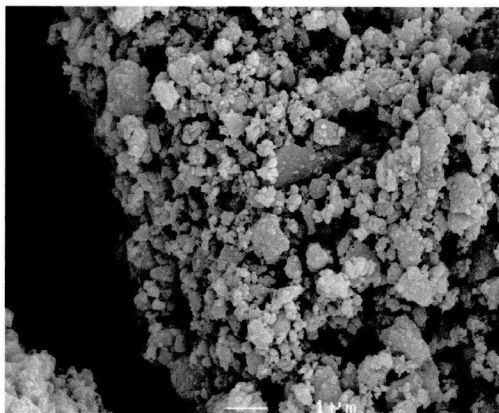
ように、D/G 比が低く、結晶性が高いことがわかる。一方、ボールミルで複合化した後の D/G 比は、大変興味深いことに、結晶性の高いグラファイトを用いても、他の炭素を用いた場合と同等の低い結晶性になることがわかった。この原因として、ボールミルのエネルギーによってグラファイトに欠陥が生じ、その後熱処理をすることによって、それらの欠陥が成長したため結晶性が低くなったものと考えられる。欠陥が生成する理由としては、ボールミルによるグラファイトの破壊に伴う端部の生成、複合化後の炭素層へのボールの衝突、摩擦による表面生成に伴う端部の形成、Mn の触媒効果によるグラファイトの熱処理過程における反応に起因した欠陥の生成、などが考えられる。これらの原因によって欠陥が多く生成していることが推察されるが、Fig. 3.9(b)に示すように、グラファイトを用いた場合にはレート特性が飛躍的に向上している。このことを考慮すると、欠陥が生成しても電子伝導性は補助できていると考えられる。つまり、グラファイトを複合化すると、 LiMnPO_4 の粒子上へグラファイトが比較的高い電子伝導性を保ったままコーティングされるが、その表面はボールミルや熱処理によって欠陥が多く生成し、Fig. 3.10 に示すような D/G 比が大きなものになったと考えられる。

以上、炭素種が電池特性に大きく影響すること、さらにグラファイトを用いた場合、 LiMnPO_4 においては比較的高いレート特性の得られることが明らかにされた。ただし、Fig. 3.9(c)に示すように、KB と Graphite を比較した場合、IV 抵抗はレート特性と逆転している現象が見られる。これについては更なる実験が必要だが、おそらく Graphite を用いて炭素複合化した粒子を作製することで、粒子径などの成長を抑

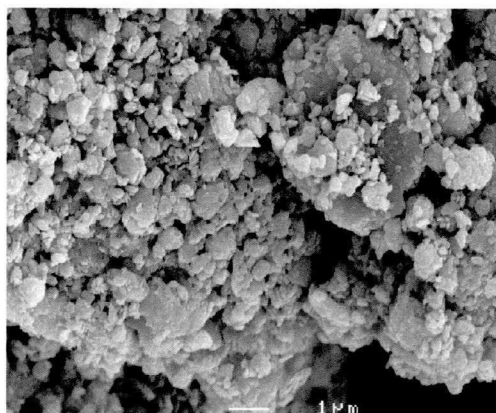
制することができ、電子伝導性以外に Li イオンの拡散性が向上したため、レート特性が高かったと考えられる。しかし、グラファイトは d 値が約 3.35 nm 程度と小さく、5 V 付近の高電位にさらされると、層間に電解質のアニオン種が入り、劣化しやすくなる。^{10~12)} によって、炭素層の形成にグラファイトを用いることは適切ではなく、実用面を考えると KB を用いる方が電気化学的に妥当であると考えられる。

最後に KB を複合化した $C_{KB}\text{-LiMnPO}_4$ の充放電カーブを Fig. 3.11 に示す。充電は高電位まで行っているため、電解液の分解電流を加味した容量となっており、理論容量を越える容量となった。一方、放電では $\text{Mn}^{3+/2+}$ のレドックス反応に由来するプラト一部が得られているものの、 65 mAhg^{-1} あたりから抵抗によって電位が徐々に下がっている。今後は、放電中においても抵抗が上がらない粉体を作製することが必要であると考えられる。

(a)



(b)



(c)

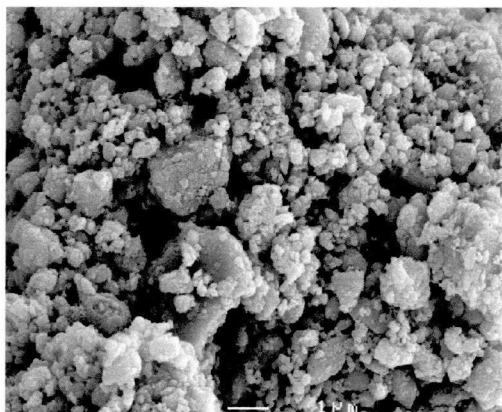


Fig. 3.7 各炭素をコーティングしたC-LiMnPO₄粒子のSEM像

(a)AB、(b)Graphite、(c)KB

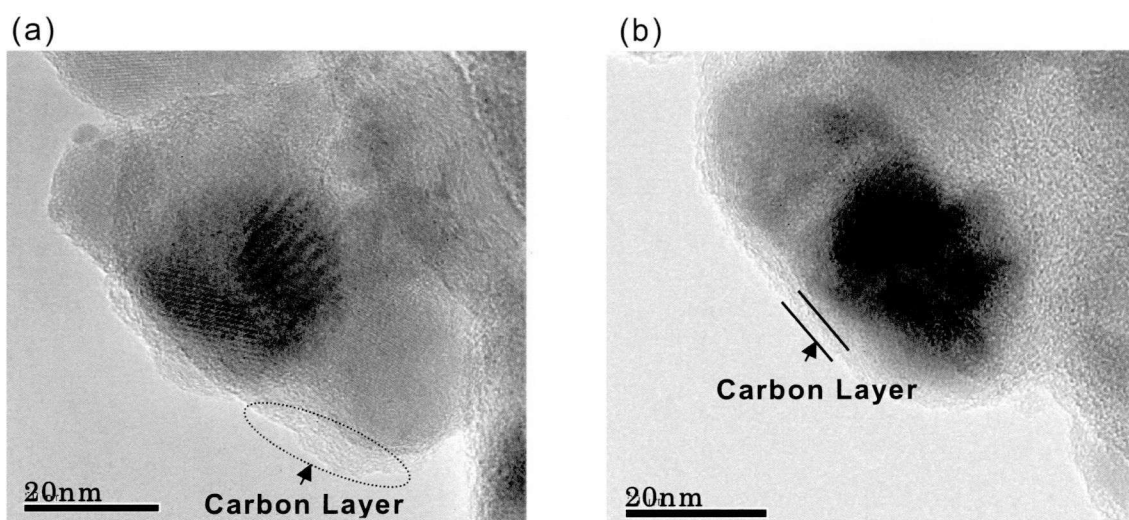
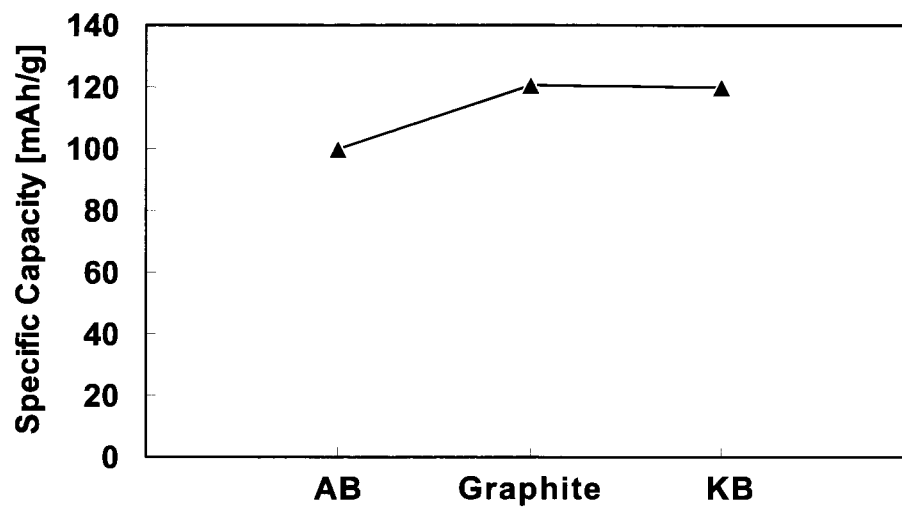


Fig. 3.8 各炭素をコーティングしたC-LiMnPO₄粒子のTEM像

(a)AB、(b)KB

(a) Low rate capacity



(b) Rate property

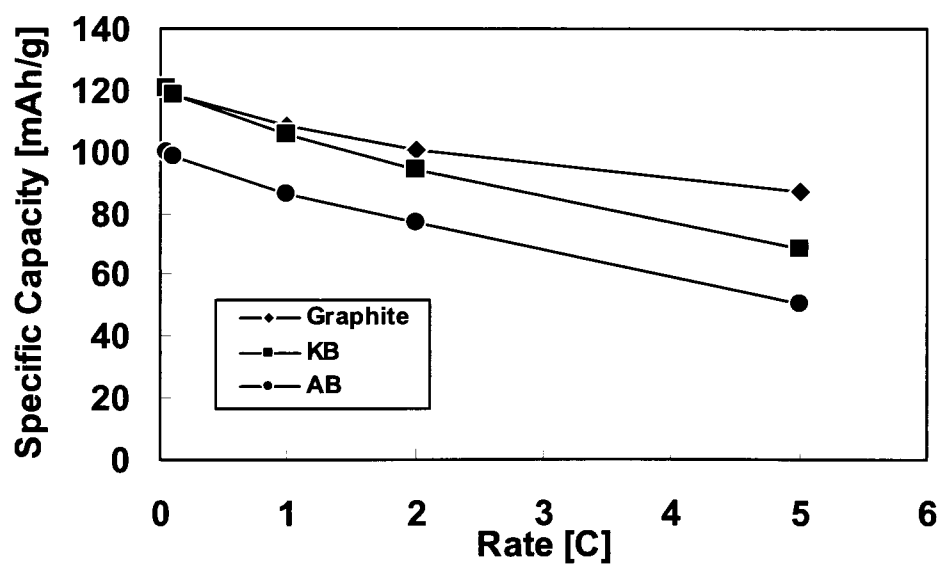


Fig. 3.9 各炭素種をコーティングしたC-LiMnPO₄粒子の
各種電池特性評価結果

(a)低レート容量、(b)レート特性、(c)IV抵抗

(c) IV resistivity

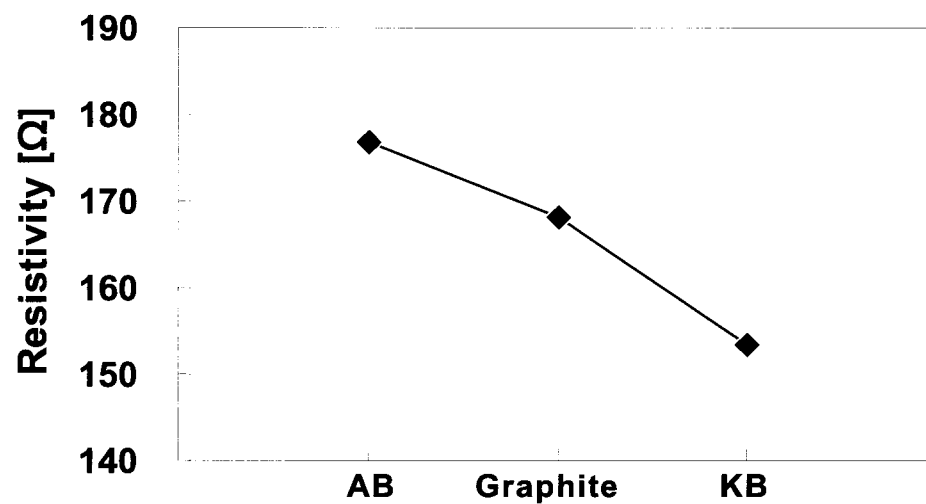


Fig. 3.9 各炭素種をコーティングしたC-LiMnPO₄粒子の
各種電池特性評価結果

(a)低レート容量、(b)レート特性、(c)IV抵抗

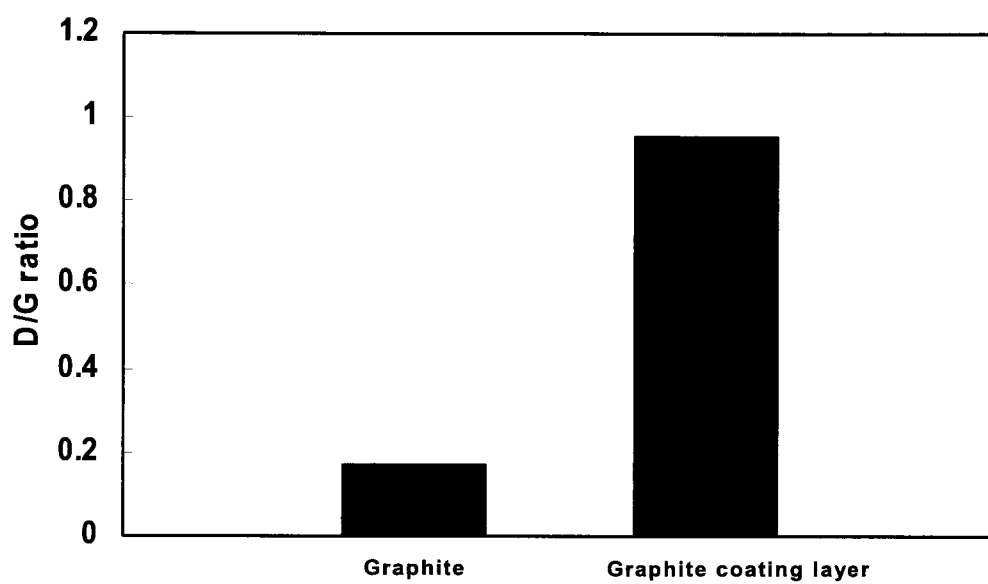


Fig. 3.10 ラマンスペクトルより計算したコーティング前後でのグラ
ファイトのD/G比

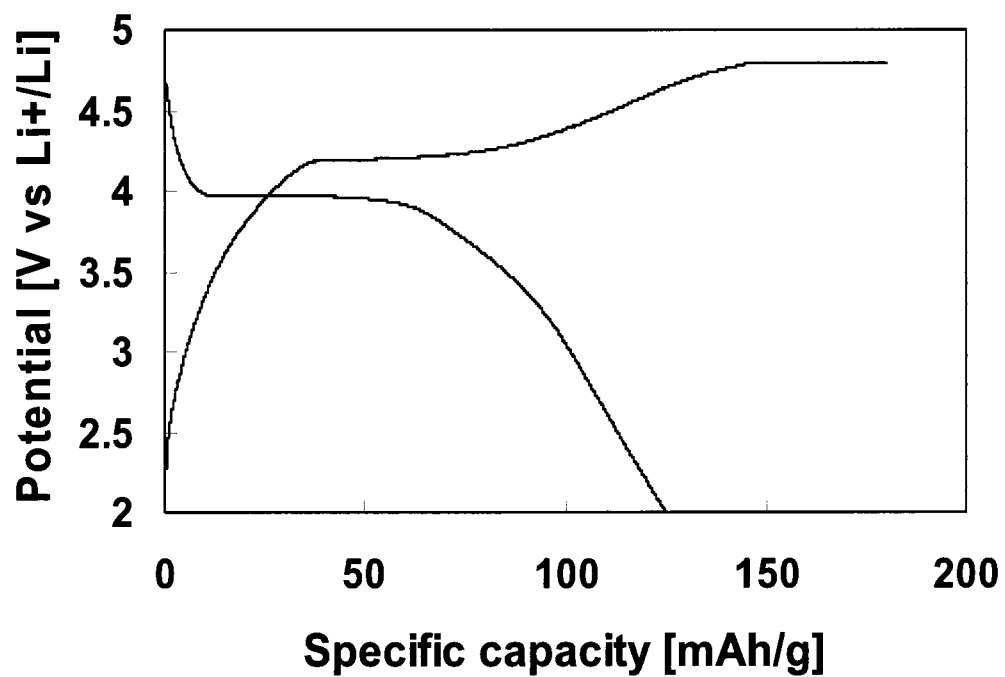


Fig. 3.11 KBをコーティングしたときの充放電カーブ

(充電: 4.8V CCCV、放電: 2.0V CC、レート: 0.05C)

4 結論

LiMnPO₄ に対する炭素複合化に関するボールミル条件および炭素種と電池特性との関係を検討することによって、以下の結論を得た。

- 1) 原料粒子の粉碎においては、短時間処理を行うことにより、凝集体の形成を抑止した結果、高い電池特性が得られた。
- 2) 原料粒子表面への炭素複合化では 25 時間ボールミル処理することにより、高い電池容量が得られた。その原因として、ボールミル処理が比較的均一な炭素コート層の形成に寄与したためであると考察された。
- 3) ケッチェンブラックのような粒子径の小さな炭素を原料粒子に複合化させることで、電池特性が向上した。これは電極中の粒子表面への炭素コート層の均質化によるためであると考察された。
- 4) グラファイトのように結晶性が高く、電気伝導性の高い炭素を用いると、表面での欠陥生成によって結晶性は低くなるものの、電子伝導性は補助されレート特性が向上した。

参考文献

- 1) G. Chen, J.D. Wilcox, T.J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) A190-A194.
- 2) J.-W. Lee, M.-S. Parka, B. Anassb, J.-H. Parka, M.-S. Paik, S.-G. Doo, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4162-4169.
- 3) T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki, *Electrochemca Acta* 54 (2009) 3145-3151.

- 4) C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Trascon, C. Masquelier, J. Electrochem. Soc. **152** (2005) A913-A921.
- 5) T.N.L. Doan, I. Taniguchi, J. Power Sources **196** (2011) 1399-1408.
- 6) J. Yang, J.J. Xu, J. Electrochem. Soc. **153** (2006) A716-A723.
- 7) A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, J. Power Sources **119-121** (2003) 232-238.
- 8) A. Yamada, S.-C. Chung, J. Electrochem. Soc. **148**(8) (2001) A960-A967.
- 9) M. Yoneyama, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, J. Electrochem. Soc. **151**(9) (2004) A1352-A1356.
- 10) R.T. Carlin, H.C.D. Long, J. Fuller, P.C. Trulove, J. Electrochem. Soc. **141**(6) (1994) L73-L76.
- 11) J.A. Seela, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. **147**(3) (2000) 892-898.
- 12) W. Märkle, N. Tran, D. Goers, M.E. Spahr, P. Novák, Carbon **47** (2009) 2727-2732.

第 4 章

STEM-EELS による粒子サイズ効果の解析

1. 緒言

前章までに示したように、 LiMnPO_4 は Li イオンの挿入脱離が LiFePO_4 に比べて難しく、それは電子伝導性が低いことと、 Li 拡散性が低いことに由来する。本章では、粒子径が電池特性に及ぼす影響を STEM-EELS を用いて可視化すると共に、解析結果を踏まえた上でさらに微粒子を合成し、電池特性に関する影響をより詳細に議論する。

LiMnPO_4 の電子伝導機構はポーラロン伝導であり、ホールが伝導するときに Mn^{3+} に局在化するため、電子伝導性が低くなると報告されている¹⁾。そのため LiMnPO_4 の電子伝導度は $1 \times 10^{-10} \text{Scm}^{-1}$ 以下であり LiFePO_4 の $1.8 \times 10^{-8} \text{Scm}^{-1}$ に比べて 2 桁以上低い²⁾⁻⁸⁾。第 3 章では、ゾルゲル法で合成した LiMnPO_4 粒子にボールミルによって炭素をコーティングすることで、0.05C において 120mAhg^{-1} 、5C において 100mAhg^{-1} 程度の高いレート特性を持つ粒子を合成した⁹⁾。

また、Bakenov と Taniguchi は、噴霧熱分解法で合成することによって、 LiMnPO_4 と炭素の複合粒子を形成し、0.1C で 153mAhg^{-1} 、5C で 80mAhg^{-1} の粒子を合成したと報告している¹⁰⁾。以上の報告例から、炭素との複合化は電子伝導性を高めるのに有効であると言える。一方、 Li 拡散性の向上については、これも LiFePO_4 と同様に、粒子サイズのナノ化や粒子の高比表面積化が有効である。S.K.Martha らは、ポリオール法によって、炭素に内包された粒子径が 30 nm 程度の LiMnPO_4 粒子を合成し、0.05C で 145mAhg^{-1} 、5C で 70mAhg^{-1} 程度の容量を得た¹¹⁾。

また、Drezen らは、系統的に粒子径を変化させ、その充放電特性を調べ、BET 粒子径が 140 nm になるときに最も優れた充放電特性が得られると報告している¹²⁾。以上の結果から、粒子径をサブミクロからナノサイズにすることによって、粒子内部への Li イオンの拡散が容易になり、電池特性に影響を与えたものと推察される。しかし、その現象については、直接観察した例はなく、まだ議論の余地があると考えられる。

本章では、粒子径の異なる 2 つの粒子をゾルゲル法と水熱合成方を用いて合成し、充過程における Li 脱離現象におけるナノオーダーでの粒子サイズの効果を STEM-EELS を用いて検証した。

2. 実験方法

2.1 粒子作製方法

2.1.1 ゾルゲル法

粒子径の異なる LiMnPO_4 を作製するために、粒子径が 50~200 nm 程度の大粒子の合成にはゾルゲル法、20 nm~50 nm 程度の小粒子の合成には水熱合成法をそれぞれ用いた。ゾルゲル法の合成方法は第 2 章で示したものと同様である。ここでの仮焼成温度は 200℃で行い、その後、乳鉢で粉碎し粉末を得た。

2.1.2 水熱合成法

粒子径が 20 nm から 50 nm の粒子を、水熱合成方法で作製した^{13),14)}。水熱合成法の合成フロー図を Fig. 4.1 に示す。純水 67.5 g に Triton H-66 (DAW 社) を 7.5 g、リン酸を 0.59 g シリンジで添加し、 LiNO_3

を 6.89 g と硝酸マンガン四水和物 4.00 g を溶液に溶解した（溶液 1）。その際に、溶液は 90℃程度に加熱した。次に純水 10 g に LiOH を 0.71g 溶解した溶液（溶液 2）を作製し、溶液 1 と混合した。混合溶液の色は、茶白色となった。得られた溶液に、グリシンを 0.71 g 溶解した後、還元剤としてヒドラジーン水和物をシリンジで 3 滴、滴下し、80℃で混合した。しばらく混合した後にガラスのオートクレーブに移し、溶液中にステンレスの攪拌子を入れ、オイルバス中で 150℃まで加熱し、20 時間、溶液を攪拌しながら反応させ、分散溶液を得た。得られた分散溶液は、純水、エタノール、そしてアセトンによって洗浄し、60℃で一晩乾燥させた。

2.1.3 炭素コーティング

ゾルゲル法および水熱合成法によって得られた粒子は、ボールミルによる炭素コートを実施した。炭素コーティング方法は、第 3 章で示したものと同様である。合成によって得られた粒子をジルコニアポット中にて 300 rpm、3 時間、粉碎した後に、ケッチェンブラック（ECP-600JD KB international）を 20 mass.%になるように混合し、同じ回転数で 25 時間、ミルをした。ミルで処理した後に 600℃で 3 時間、Ar 雰囲気下での焼成を行い炭素コーティングした LiMnPO_4 粉末を得た。以下、炭素コーティングした LiMnPO_4 を「 LiMnPO_4/C 」と記す。

2.2 材料特性評価方法

2.2.1 電気化学評価方法

電池特性評価用電極は、前章までと同様にドクターブレードでスラリーを塗工し作製した。スラリーは、活物質、導電助剤としてアセチレンブラック（HS-100 電気化学工業）、そしてバインダ(PVdF クレハ)を 75:20:5 の質量比で n-メチルピロリドン溶媒中で混合し調製した。スラリーを 15 μm の Al 箔上に塗工し、得られた電極を真空下で 120℃、12 時間乾燥した。その後にロールプレス機によってプレスし、かさ密度がおよそ 1.5 gcm^{-3} となるように膜厚を調整した。プレスした電極は直径 16 mm の円形に打ち抜き、対極 Li メタルを用いたコインタイプセルを作製した。電解液には、 LiPF_6 を 1.0 molL^{-1} になるように、EC/EMC/DMC 混合溶媒に溶解したものを使用した。EELS の解析用に用いたりチウムが脱離したサンプルは、電極をコインセル中で 0.05C において電圧を 4.8 V、CCCV モードで 35 時間の充電をし、十分に充電したサンプルを作製した。その後、セルを Ar で満たされたグローブボックス内で解体して電極を取り出し、DMC で 3 回洗浄した後グローブボックス内で乾燥させた。

2.2.2 粒子構造評価方法

粒子構造解析には、STEM（HD-2700, Hitachi High-Technologies Corporation）を用いた。サンプルは、2.2.1 で示す条件で十分に充電した電極を用い、下記条件でサンプリングおよび解析を行った。電気化学的処理後のサンプルを観察するために、薄片化の加工から観察までの全

工程を大気非暴露で行った。観察試料をグローブボックス内でサンプリングし、FIBまで大気暴露をさせずに移送させた。サンプルの薄片化は、FIBにて Ga レーザーを用いて加工を行った。リチウムの解析には、EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) を用いて行った。測定範囲は、リチウムの K 端に由来するピークの見られる 50-100 eVで行うが、Li の K 端が遷移金属の $M_{2,3}$ 端のピークとオーバーラップするため、エネルギー分解能が高い 0.2 eV 以下の EELS 装置を用いて測定を行った。また、同様の測定方法で粒子内のある範囲をリチウム K 端の EELS を掃引しながら測定し、Li マッピングイメージを作成した。

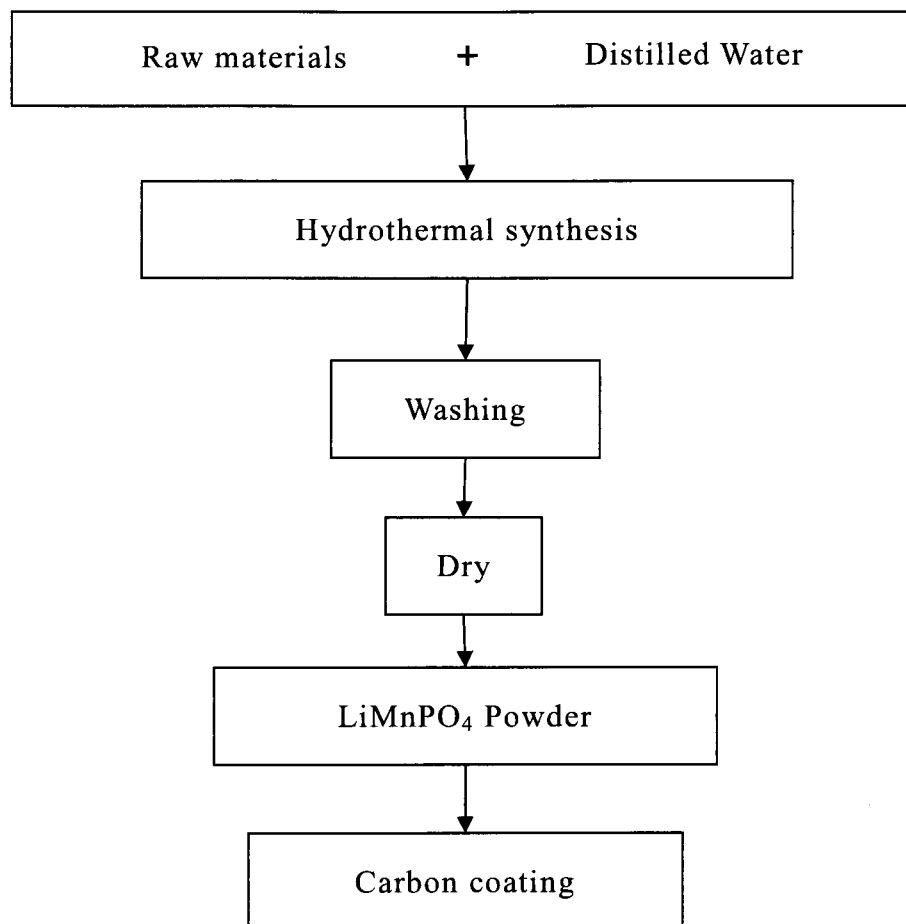


Fig.4.1 水熱合粒子の合成方法と

炭素コーティング方法フロー図

3 実験結果と考察

3.1 結晶構造解析結果

Fig. 4.2 にゾルゲル法と水熱合成法方法で合成した LiMnPO_4/C の XRD パターンを示す。全てのピークは空間群 Pnma に属する LiMnPO_4 のオリビン型構造に帰属でき、どちらの合成プロセスからも不純物を含まない LiMnPO_4 が合成できていることを確認できた。不純物としてよく見られる Li_3PO_4 は、 $2\theta=22.4^\circ$ から 23.8° の間に現れるが、それに帰属されるピークは観測されない。

3.2 粒子観察結果

Figs. 4.3(a)、(b)に STEM によって観察した、それぞれの合成法で得られた LiMnPO_4/C の粒子形状を示す。どちらのサンプルも充電状態の電極を FIB によって薄片化したものを観察したところ、 LiMnPO_4/C 粒子の他に導電助剤が見られる。どちらの LiMnPO_4/C 粒子も細かな一次粒子が凝集して二次粒子体を形成しており、その二次粒子体の粒子径は $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の大きさである。一方、一次粒子は合成方法によって粒子径が異なっていた。Fig. 4.3(c)に示すゾルゲル法で合成した粒子は、比較的広い粒子径分布を持つ大きな粒子であった。平均一次粒子径は $100\ \text{nm}$ 程度であったが、中には $400\ \text{nm}$ 程度の粗大な粒子も存在していた。一方、Fig. 4.3(b)で示す水熱合成法で合成した粒子は、ゾルゲル法で合成したものに比べ粒子径が小さく、Fig. 4.3(d)で高倍率像を示すように、平均一次粒子径が $40\ \text{nm}$ 程度の均一な粒子であった。

3.3 STEM-EELS による粒子径効果の解析結果

Fig. 4.4 に各合成方法で作製した粒子径の異なる LiMnPO_4/C 粒子における Li-EELS マッピング像を示す。EELS 測定は Figs. 4.3(a)、(b)の STEM 像に示される四角の枠内で行い、Li の K 端の電子エネルギーロスに起因する 60 eV 付近でのピークを測定した。Fig. 4.4 では、Li に起因するピークが存在する場合、Li マッピング像は白く明るくなるように示し、一方、Li が存在しない場合は、黒くなるように示した。上述のように、これらのサンプルは、2.2.1 で示した条件で十分に充電し、リチウムを電気化学的手法で脱離させている。

Fig. 4.4(a)に示したゾルゲル法で作製した粒子径が数 100 nm の LiMnPO_4/C 粒子を測定した場合、十分に充電した状態であるにもかかわらず、Li がわずかに粒子内に残存していることがわかった。Li 残存部は、粒子内に電気化学的に不活性な部分であることを示している。つまり、この部分が抵抗成分となっていると考えられる。 LiMnPO_4 はレート特性が非常に低いため、この抵抗部を明らかにすることは重要である。

一方、Fig. 4.4(b)に示す水熱合成法で作製した LiMnPO_4/C のマッピング像は、ほぼ二次粒子体の内部は黒く、白い部分は見受けられない。つまり、この粒子からは十分に Li が脱離していることがわかる。水熱合成法で作製した粒子とゾルゲル法での粒子の違いは、一次粒子の粒子径にある。水熱合成法で作製した LiMnPO_4/C は、粒子径が 40 nm 程度であるのに対し、同じ充電状態であるにもかかわらず、ゾルゲル法で作製した粒子に比べて Li が十分に脱離している。つまり、粒子径が小さなナノ粒子を用いることで LiMnPO_4 の不活性部が活性となり電気化学反

応することができると考えられる。

この粒子径の効果をより明確にするために、一次粒子内の EELS 解析を行った。ゾルゲル法で作製し十分に充電した一次粒子にフォーカスし、解析を行った。Fig. 4.5 で示すように、凝集した二次粒子内の表面 (Fig. 4.5 内の左図) と内部 (Fig. 4.5 内の右図) の Li の EELS 解析を行った。色が赤から黄色部分は Li が多く存在している部分に相当する。なお、ここで示したゾルゲル法で作製した粒子は、粒子径がおよそ 50 nm から 400 nm の範囲であり、粒子内に空孔が見られる。これは合成中に有機物成分が脱離する際に発生するガスに起因すると考えられる。Fig. 4.5 に示すカラーマッピングは、Li の存在位置を示している。まず、二次粒子表面の Li-EELS マッピング像 (左図) では、Li に起因する黄色部が少なく、ほとんどの Li が脱離していることがわかる。二次粒子表面は、電解液との接触が多く、電気化学的な Li イオンの移動が多く起こり、反応が進行しやすいものと推測される。一方、二次粒子体の内部を解析した場合 (右図)、Li は一次粒子内部に残存する Li 量が表面に比べて多かった。二次粒子内部は、密に凝集した二次粒子体内部は電解液が浸透しにくいので、電気化学的な Li 脱離反応が進行するための電解液との界面が形成しにくいため、Li 脱離が十分に起こりにくいものと考えられる。しかし、二次粒子内部の粒子であっても、形成している一次粒子の大きさが小さいほど、残存 Li 量が少ない傾向が見られる。これは、粒子径が小さいほど比表面積が大きくなり、電解液との接触面が増加するため、Li との電気化学反応が進行しやすくなった可能性がある。また、粒子径が小さくなると粒子内へのリチウム拡散距離が見かけ上短くな

る。その結果、短時間の電気化学反応に対応できるようになる。つまり、不活性部が減少し、抵抗が小さくなり、電気化学反応ができるようになったと考えられる。

そこで、EELS のライン分析を用いて Li が反応できる距離を見積もった。Fig. 4.6 に測定の概略図を示す。ライン分析を一次粒子の表面から内部に向けて行い、Li を検知した点から表面までの距離を定量化した。その結果を Table 4.1 に示す。表面からおよそ 20 nm までは、Li が十分に脱離することがわかった。つまり、全てのリチウムを電気化学的に使用する場合、粒子径は 40 nm 以下にすることが必要であることがわかった。この結果は、水熱合成方法で作製した LiMnPO_4/C とほぼ一致しており、上述のように、この粒子径は平均 40 nm 程度であったので、Fig. 4.4(b)に示すように、Li が全て脱離することができたと考えられる。

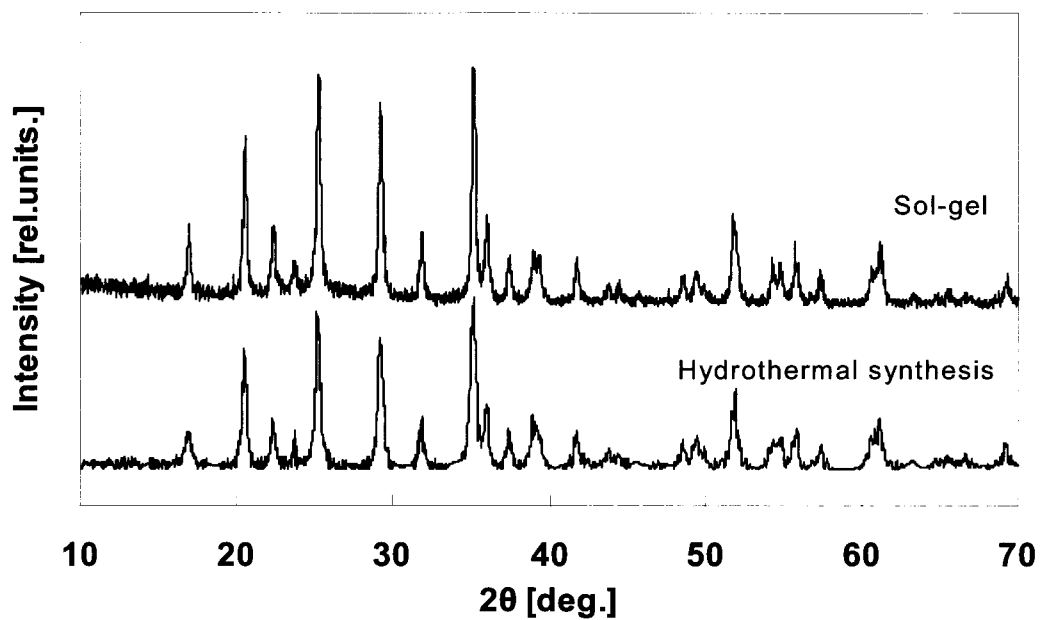
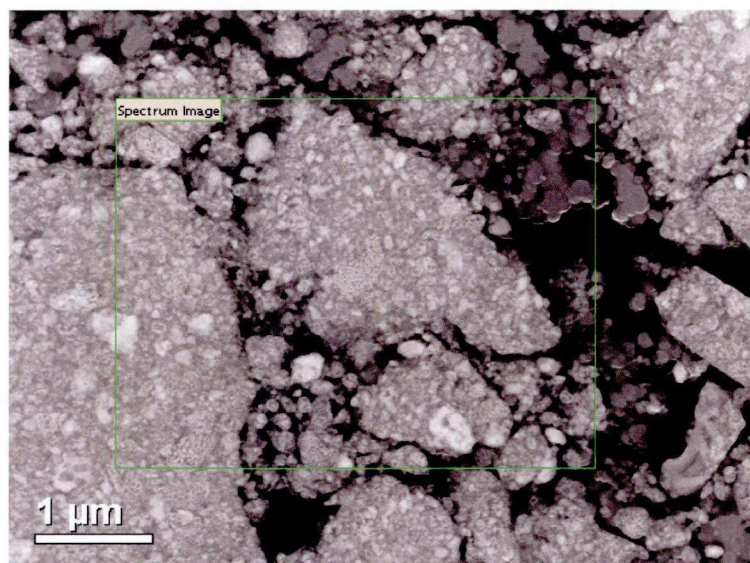


Fig. 4.2 ゾルゲル法および水熱合成法で作製したLiMnPO₄/CのXRDパターン

(a) Sol-gel



(b) Hydrothermal synthesis

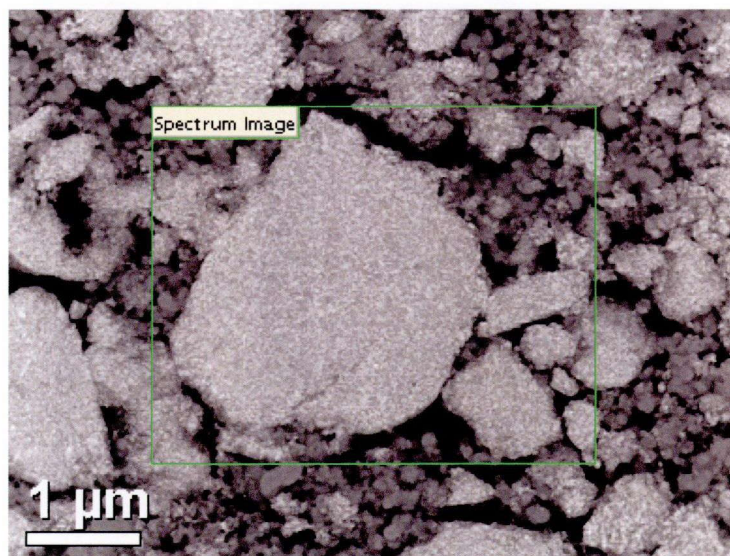
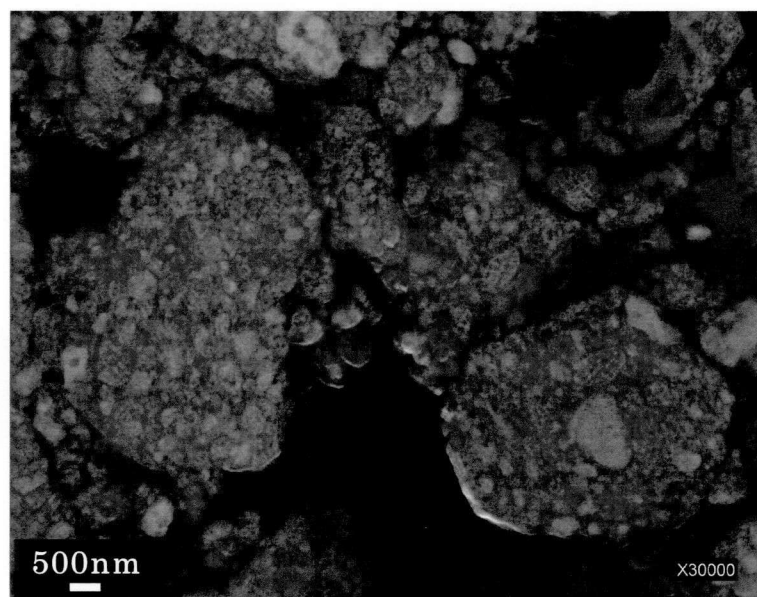


Fig. 4.3 (a)ゾルゲル法および(b)水熱合成法で作製した LiMnPO_4/C 粒子のSTEM像

(c) Sol-gel/Carbon



(d) Hydrothermal synthesis/Carbon

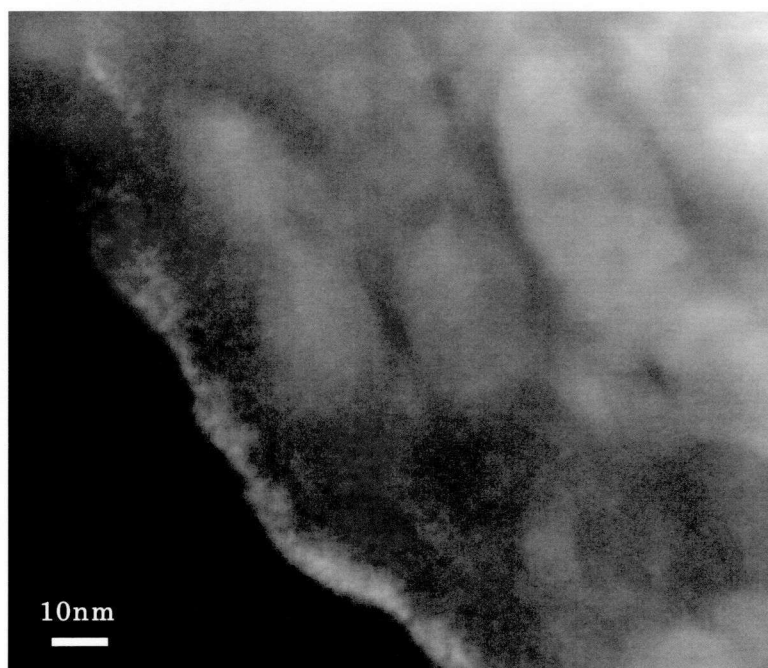
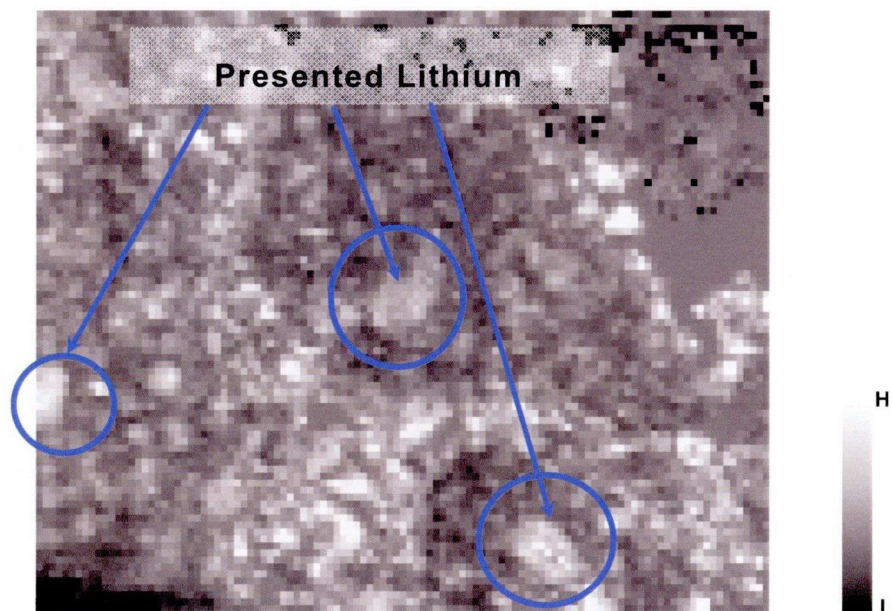


Fig. 4.3 (c) ゾルゲル法で作製したLiMnPO₄/C粒子の高倍率STEM像

(d)水熱合成法で作製したLiMnPO₄/C粒子の高倍率STEM像

(a) sol-gel



(b) Hydrothermal synthesis

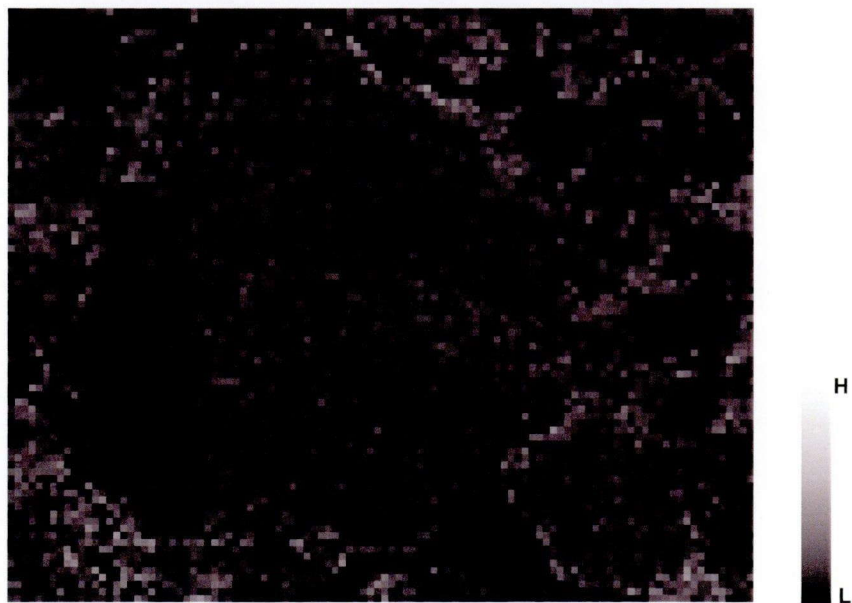


Fig. 4.4 (a)ゾルゲル法および(b)水熱合成法で作製したLiMnPO₄/C粒子の
充電後Li-EELSマッピング像

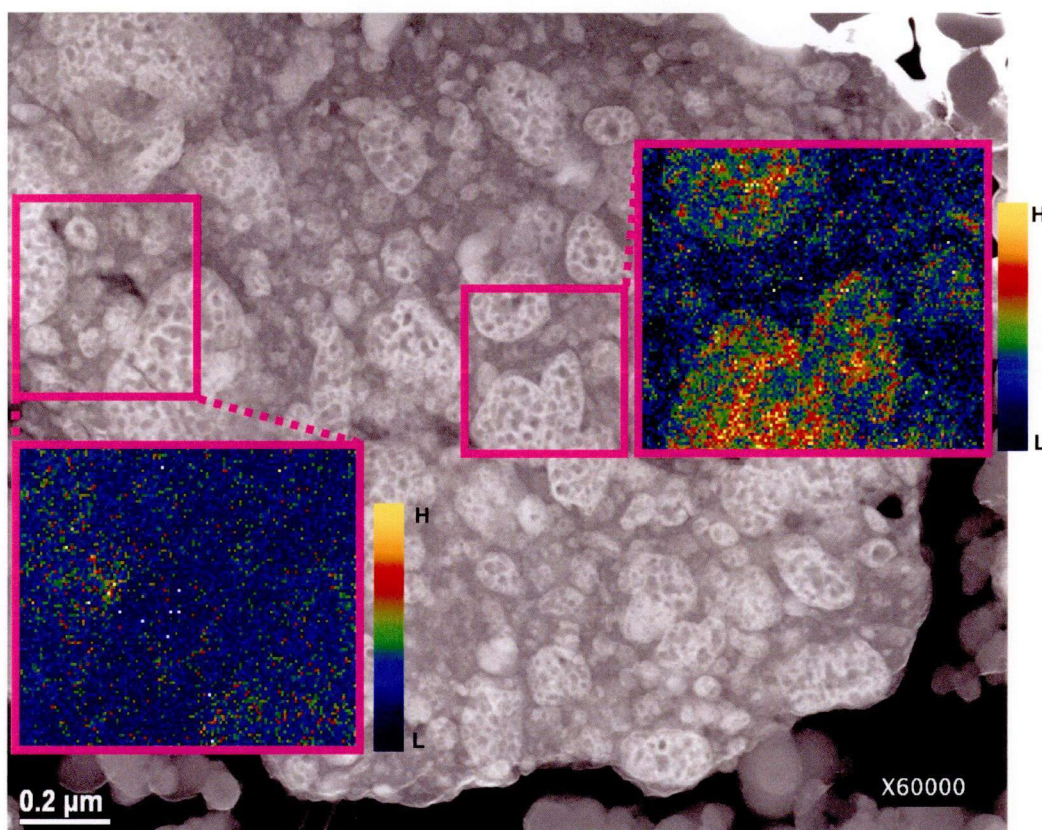


Fig. 4.5 ゾルゲル法で作製したLiMnPO₄/C粒子の
充電後Li-EELSマッピング像(高倍率)

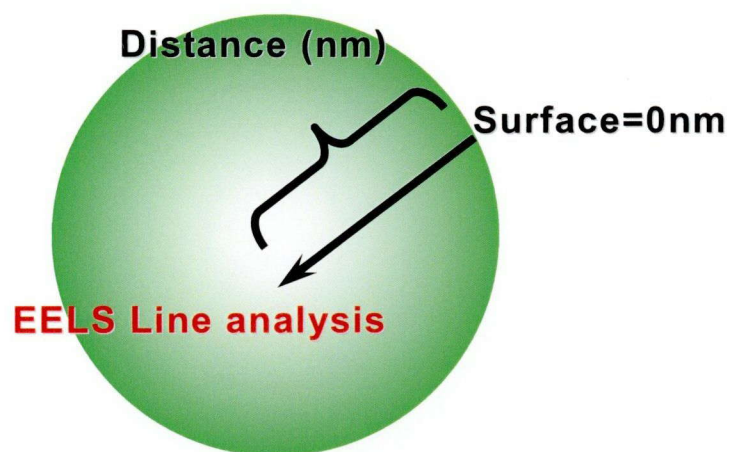


Fig. 4.6 Li-EELSライン分析方法概略図

Table 4.1 Li-EELSライン分析結果

Distance (nm)	Li existence
10	×
20	×
30	○
50	○
100	○
150	○

○ : Li existed × : Li removed

3.4 電気化学特性評価結果

それぞれの方法で得られた粒子の電池特性評価結果を Fig. 4.7 に示す。低レートの場合、充電は CC-CV で行っており、Li イオンの脱離反応と共に電解液の酸化分解が起こるため、見かけ上、比容量が理論容量 (170 mAhg^{-1}) を超える値を示した。一方、放電容量に関しては、ゾルゲル法で作製した粒子の放電容量が 135 mAhg^{-1} であるのに対し、水熱合成法で作製した粒子は 160 mAhg^{-1} の容量を示した。つまり、 LiMnPO_4 のおよそ 94% の Li が電気化学的に反応していることを示している。Fig. 4.4(b) に示した粒子径の効果を反映しており、水熱合成法で作製した粒子は粒子径が 40 nm と全ての Li が脱離できる条件を満たしているため、ほぼ全ての Li が電気化学的に活性になっているものと考えられる。次にそれぞれの粒子のレート特性評価結果を Fig. 4.8 に示す。低レートの場合と同様に、レート特性も水熱合成法で作製したものの方が高い値を示した。特に、高レートにおいて、 $145 \text{ mAhg}^{-1}(5\text{C})$ 、 $120 \text{ mAhg}^{-1}(10\text{C})$ と既報の報告例に比べて高いレート特性が得られることがわかった¹⁵⁾。 LiMnPO_4 の粒子径を検討することで、課題であった極めて低いレート特性をかなり改善できた。最後に、5C レート時での充放電カーブを Fig. 4.9 に示す。水熱合成法で作製したものは、ゾルゲル法で作製したものに比べて分極が少なく、抵抗が大幅に低減されていることがわかる。これは、低レートの場合と同様に粒子径の効果が有効に働き、Li の反応が促進できたものと考えられる。しかし、0.05C の充放電カーブに比べた場合、分極の大きさは明らかであり、その他の抵抗成分についての検証は必要であると考えられる。

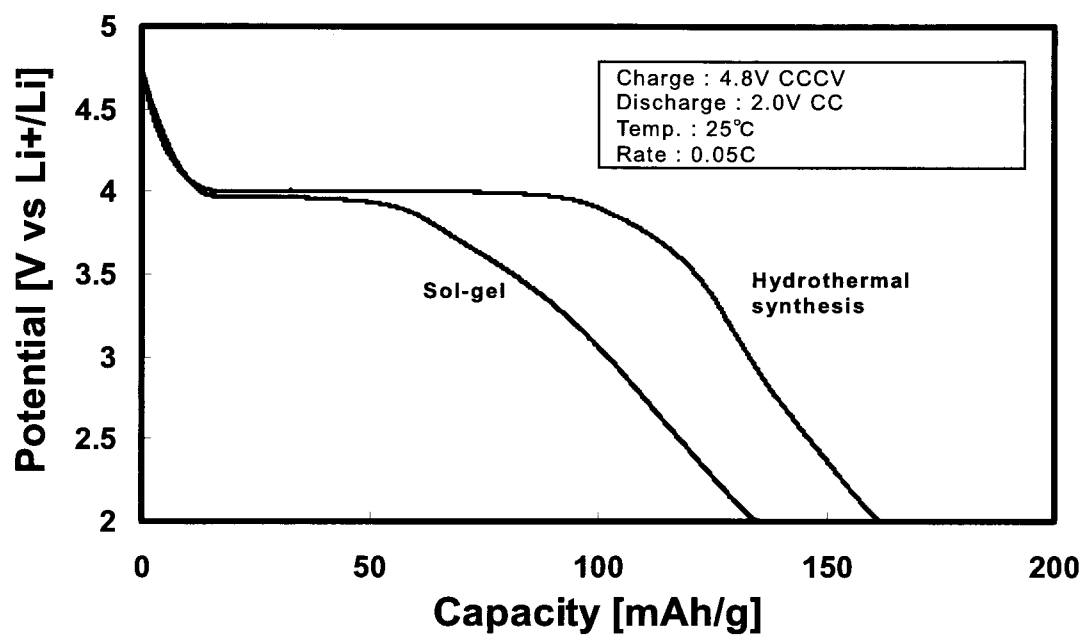


Fig. 4.7 ゾルゲル法および水熱合成法で作製した LiMnPO_4/C 粒子の充放電カーブ

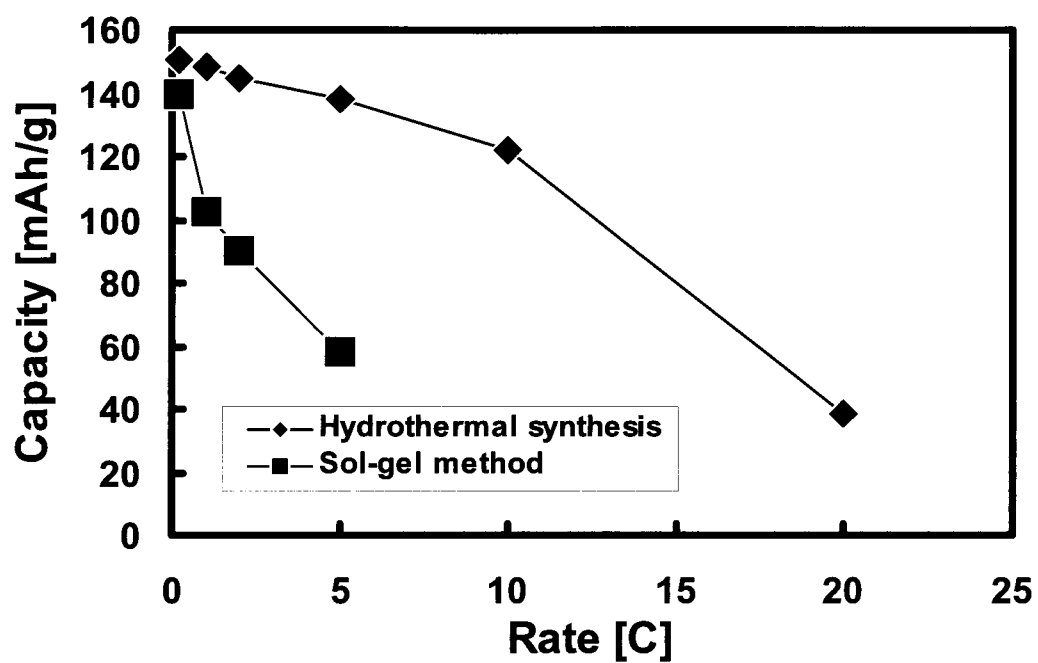


Fig. 4.8 ゾルゲル法および水熱合成法で作製した LiMnPO_4/C 粒子の
レート特性評価結果

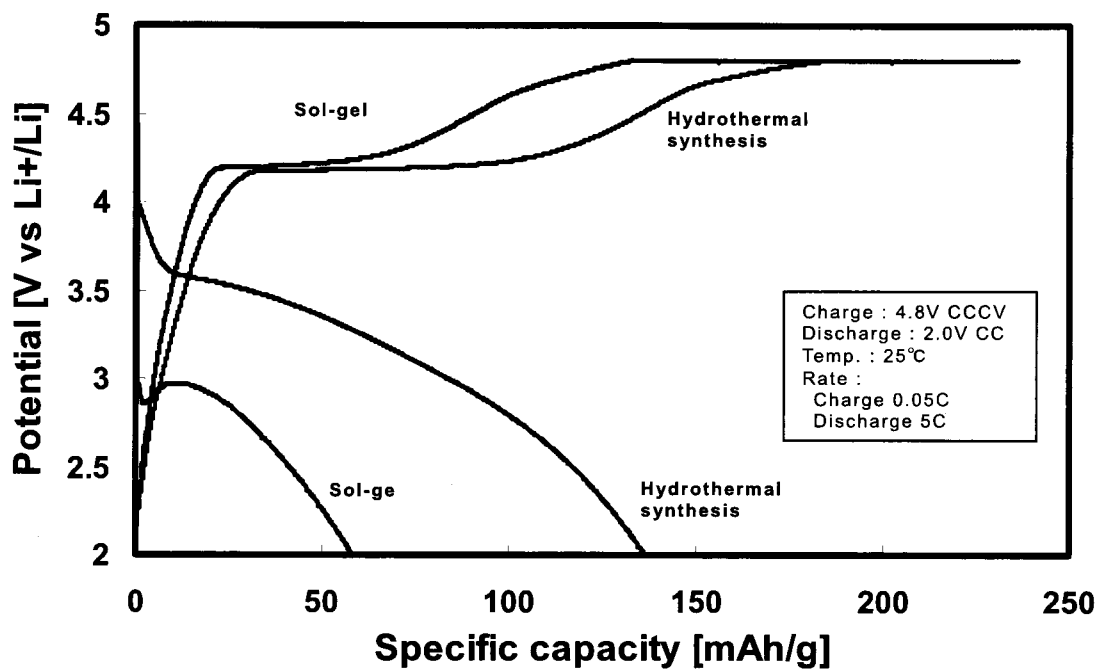


Fig. 4.9 ゾルゲル法および水熱合成法で作製した LiMnPO_4/C 粒子の
5C放電時の充放電カーブ

4 結論

粒子径の異なる粒子を作製することで以下のことが明確となった。

- 1) Li-EELS マッピングで充電後サンプルの粒子内残存 Li を可視化することによって、粒子径に依存して Li の電気化学的活性が大きく変わることが明らかとなり、粒子径の小さな水熱合成で作製した LiMnPO_4/C 中の Li はほぼ全て反応していた。Li-EELS のライン分析の結果、表面から約 20 nm では電気化学的にほぼ全ての Li が反応できることが明確となり、少なくとも粒子径が 40 nm 以下である必要があることがわかった。水熱合成法で作製した粒子は、その条件を満たしていたため、Li がほぼ全て反応できたと考えられる。粒子径が小さくなると見かけ上、リチウムの拡散距離が短くなるため、抵抗が小さくなり、内部の Li も反応できたと考えられる。
- 2) 水熱合成法で作製した粒子の電池特性は、ゾルゲル法で作製したものに比べて高い値を示し、0.05C で 160 mAhg^{-1} （理論値の 94%）の容量を得ることができた。また、レート特性も極めて高い値を示し、 $145 \text{ mAhg}^{-1}(5\text{C})$ および $120 \text{ mAhg}^{-1}(10\text{C})$ を得ることができ、粒子径を 40 nm 以下にすることで電池特性を大幅に向上させることに成功した。

参考文献

- 1) K. Zaghib, A. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C.M. Julien, Chem. Mater. 19(15) (2007) 3740-3747.
- 2) M. Yoneyama, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, J. Electrochem. Soc. 151(9) (2004) A1352-A1356.

- 3) A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y.Liu, Y. Nishi, J. Power Sources **119-121** (2003) 232-238.
- 4) C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, J. Electrochem. Soc. **152** (5) (2005) A913-A921.
- 5) J.-W. Lee, M.-S. Park, B. Anass, J.-H. Park, M.-S. Paik, S.-G. Doo, Electrochimica Acta **55** (2010) 4162-4169.
- 6) T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J. Yamaki, Electrochimica Acta **54** (2009) 3145-3151.
- 7) H. Tukamoto, A.R. West, J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 3164-3168.
- 8) J. Molenda, P. Wilk, J. Marzec, Solid State Ionics **146** (2002) 73-76.
- 9) J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, J. Soc. Powder Technol. Japan **48** (2011) 389-395.
- 10) Z. Bakenov, I. Taniguchi, J. Power Sources **195** (2010) 7445-7451.
- 11) S.K. Martha, B. Markovsky, J. Grinblat, Y. Gofer, O. Haik, E.Zinigrad, D. Aurbach, T. Drezen, D. Wang, G. Deghenghi, I. Exnar, J. Electrochem. Soc. **156** (7) (2009) A541-A552.
- 12) T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I.Exnar, J. Power Sources **174** (2007) 949-953.
- 13) J. Yoshida, N. Sato, N. Huesing, M. Stark, PCT IB2009-000306,

Filed February 2009, issued August 2010.

- 14) M. Stark, Q. Liu, A. Chuvilin, J. Yoshida, N. Sato, T. Saito, U. Kaiser, N. Husing, MRS Fall Meeting 2010, Boston (MA), USA.
- 15) T.N.L. Doan, I. Taniguchi, J. Power Sources 196 (2011) 1399-1408.

第 5 章 機械的手法による LiMnPO_4 の合成と粒子特性評価

1. 緒言

前章までに記したように、 LiMnPO_4 の電池特性を向上させるために、微粒子化と炭素コーティングの検討を行い、非常に高いレート特性をもつ LiMnPO_4/C を合成することができた。本章では、実用化に向けた合成方法の基盤技術である機械的手法による合成に着目し、得られた粒子の特性について検討を行う。

微粒子化と炭素コーティングは活物質のポテンシャルを引き出す上では有効な手段であるが、実用電池を考えた場合、電極作製後の密度が低くなるため、高いポテンシャルの材料であっても、電池の体積あたりのエネルギー密度が結果的に低くなってしまう恐れがある。一般に、電池のエネルギー密度を向上させるためには、電池内に多くの活物質を充填する必要がある。しかし、微粒子化することによって、粒子間の付着凝集作用が増大し、その結果、粒子間の空隙が増えるため、高密度に充填した電極を作製することが困難になる。また、炭素コーティングによる炭素等の密度の低い構成材料の増加は、電極の密度を全体として低下させる。さらに、ナノ粒子で電極を作製する際に、圧縮成形に伴うキャッピング等が起きやすくなるなど、ハンドリングが難しいことも課題である。つまり、実用化に向けて必要なことは、効率の良い炭素との複合化技術と粒子構造を制御する技術の確立である。

高密度電極を作製する上で理想的な粒子構造としては、一次粒子はナノ粒子であり、それらを数十 μm の顆粒体に造粒し、さらに、プレス

際にその顆粒体が容易に形を変えて隙間なくパッキングできるような構造が考えられる。このような粒子の構造制御には、一般的に、ナノ粒子を作製した後に造粒することや、合成時にサブミクロンまで成長させる方法などが考えられるが、多段プロセスになるため製造コストが従来以上に高くなることが懸念される。

そこで、本章では、一つの工程でナノ粒子合成、造粒および炭素複合化の3工程を行うことが可能な機械的な手法を用いた合成法に着目した^{1),2)}。もし、ワンステッププロセスでこのような粒子構造制御が可能であれば、コストを大幅に低減させることができるため、 LiMnPO_4 の実用化に向けた取り組みとして製造コストの課題を解決できる。機械的手法による合成は、せん断力と圧縮力を原料粉体に繰り返し作用させることで目的の化合物粒子を合成する方法である。すでに、 LaMnO_3 や BaTiO_3 のような酸化物を、ワンステッププロセスで合成した例がある^{3),4)}。また、この方法は、ナノ粒子同士を接合する機能もあり、ナノ粒子のコンポジットの作製も可能である⁵⁾。このような理由から、機械的手法を用いて、炭素と複合化した LiMnPO_4/C のナノ粒子で構成される顆粒体のワンステップ作製を試みるとともに、得られた粒子特性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 粒子作製方法

機械的手法には、Fig. 5.1 に示す摩砕ミルを用いた。本装置では、回転するロータと容器壁面との間に約 1mm の隙間を設け、その間を粒子

が通過する際に摩擦的作用を受け、合成が行われる。原料粉体には、炭酸マンガン、リン酸二水素アンモニウムおよび炭酸リチウム（いずれも、Sigma-Aldrich、99%）を用いた。これらの原料をモル比 1 : 1 : 1 になるように秤量し、乳鉢にて混合した。Fig. 5.2 に原料粉体の粒子像を示す。炭酸リチウムとリン酸二水素アンモニウムは、角状の粒子形状を有していた。炭酸マンガンの粒子形状は球形であり、それらは凝集体を形成していた。BET より算出した粒子径は、炭酸リチウムと炭酸マンガンがおよそ 3 μm と 200 nm であった。この結果は Fig. 5.2 の観察結果ともよく一致している。また、リン酸二水素アンモニウムの粒子径は、光学顕微鏡の観察からおよそ 200 μm 程度であった。混合物には、炭素を複合化するためにケッチェンブラック (KB international) を 20mass.% 投入し、さらに乳鉢で混合した。十分に混合した粉体を容器に投入し、Fig. 5.1 に示した装置を用いてミル処理を行った。ミルの処理中に原料粉体由来の水分が発生することから、徐々に回転速度を上げ、脱ガスを行った後、ミルの回転数 4000 rpm、処理時間を 30 分間に設定し、ミル処理を行った。なお、実験時間については、処理時間を長くすると電池特性が得られない傾向があるため、30 分間という短時間での合成を試みた。

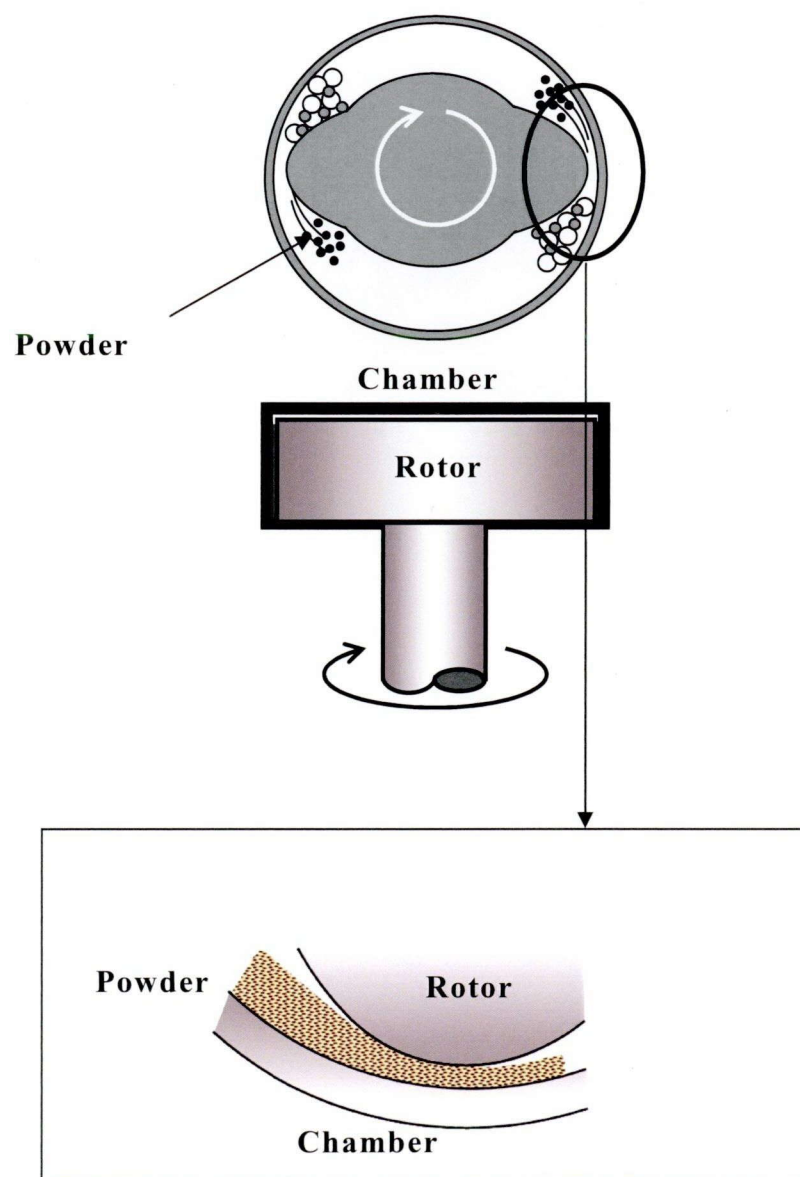
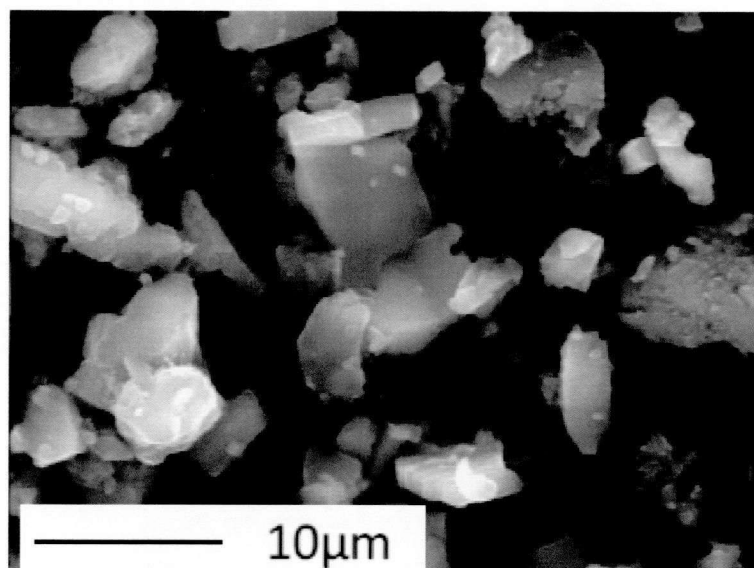


Fig. 5.1 機械的手法による合成装置概略図

(a) Li_2CO_3



(b) MnCO_3

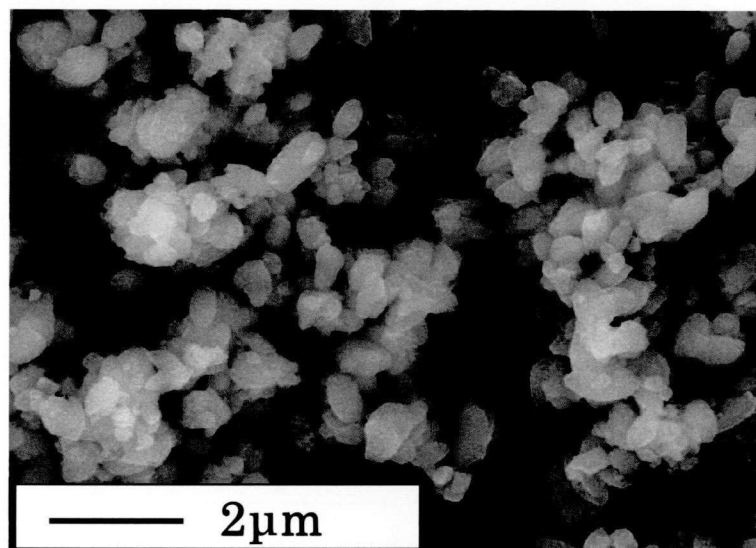


Fig. 5.2 合成で用いた原料粉体のSEM像(a)、(b)および光学顕微鏡図

(a) Li_2CO_3 、(b) MnCO_3

(c) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

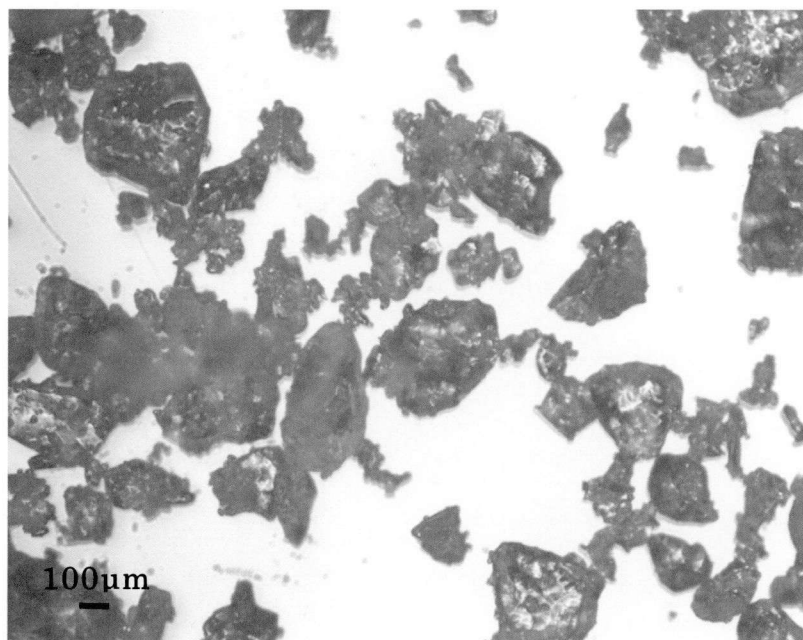


Fig. 5.2 合成で用いた原料粉体のSEM像(a)、(b)および光学顕微鏡図(c)

(c) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

2.2 材料特性評価方法

結晶構造の同定には、粉末 XRD 装置 (Ultima IV、Rigaku) を用いた。測定範囲は、 $2\theta=10^\circ$ から 80° で行い、スキャンスピードは $10^\circ/\text{min}$ で測定した。粒子形状の観察には、SEM (ERA8800FE、ELIONIX) と STEM (HD-2700、Hitachi High-Technologies Corporation) を用いた。SEM で断面構造の観察をするために、ミクロトームにより粒子の断面を切り出した。また、STEM による観察をする場合、観察前に、FIB を用いて粒子を薄片化した。粉体の比表面積の評価には、窒素吸着を用い、BET 法 (Micromeritics ASAP2010、Shimadzu) を用いて測定を行った。

2.3 電気化学評価方法

前章までと同様に、電気化学測定には、コインタイプのセル (CR2032) を用いて評価を行った。電極は下記のように作製した。活物質、導電材としてアセチレンブラック (電気化学工業)、バインダ (クレハ) を 75:20:5 で混合後、ドクターブレードによって Al 箔上に塗布し、 80°C 乾燥後、5t ロールプレスによってプレスした。さらに 120°C で 12 時間、真空乾燥し、電極とした。得られた電極は、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、対極に Li メタル、電解液に EC/EMC/DMC へ LiPF_6 を 1.0 molL^{-1} 溶解したものを用い、コインセルを作製した。なお、Li メタルは 2 極セルのリファレンスとしても使用しており、電池の電圧は Li メタルのレドックス準位を基準としている。

電池評価は、充放電特性評価、サイクリックボルタンメトリーおよびサイクル特性評価を行った。充電電流を 0.2C とし、定電流・定電圧充

電を 10 時間行った後に、同じ電流値で 2.0 V まで放電した。評価は 25℃ に設定された恒温槽内で行った。また、サイクリックボルタンメトリーによる評価もコインタイプのセルを用いて行った。掃引速度は 0.1 mVs^{-1} とし、2.5 V から 5 V の範囲で測定を行った。サイクル特性は、電流値を 2C、カットオフ電圧を 2.5 V-4.8 V で評価した。

3 実験結果および考察

3.1 粒子合成および材料特性評価

Fig. 5.3 に機械的手法によって合成した粉体の XRD パターンを示す。ほとんど全てのピークが空間群 $Pnma$ に帰属され、オリビン型結晶構造の XRD パターンと一致し、 LiMnPO_4 が合成されたことを確認した。しかし、非常に微弱なオリビン以外のピークも観測され、それらは $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と帰属された。 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は、第 6 章でも示すように、充電時に LiMnPO_4 から Li が脱離して MnPO_4 が不安定化するため $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が生成するとの報告があり⁶⁾⁻⁸⁾、機械的手法による合成中にも Li が欠損していることを示唆している。本装置を用いた場合、粒子間の局部温度が非常に高く、報告によると処理容器温度のおよそ 10 倍になっている可能性がある。その結果、処理時に Li が欠損した MnPO_4 が分解し、一部が $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ へ構造変化したものと推察される。また、Li が欠損した理由について、詳細は未だ不明であるが、おそらく、リチウム原料が他の原料に比べて軽いため側面に付着しやすく、反応場を通過する粒子が減ったため、Li が欠損したものとも推察される。より詳細については、更なる実験が必要である。以上より、機械的手法により LiMnPO_4 をワ

ンステップで、しかも 30 分間という短時間で合成できることが明らかとなった。

Fig. 5.4 に合成した粒子の二次粒子凝集体の断面 SEM 像を示す。二次粒子凝集体は、合成直後の粒子であるにも関わらず、造粒された丸い形状（顆粒体）であり、粒子径は約 20 μm であった。Fig. 5.5 には、その粒子の STEM による一次粒子の観察像を示す。Fig. 5.5 から一次粒子のサイズは、平均で 20 nm 程度の大きさであることがわかり、ナノ粒子が合成できていることが判明した。さらに、合成された顆粒体は、非常に高い密度で充填され、空孔もナノサイズであることがわかった。上述のように、機械的反応は局所的に起こるため、反応場の熱容量が小さく、粒成長しにくいと考えられる。また、回転しているロータによって粒子が解砕・粉碎されるため、ナノ粒子が合成しやすいと考えられる。さらに、円周状にロータが回転することによって、合成物は徐々に造粒され、結果的に、理想的なマイクロオーダーの二次粒子を形成したと推察される。

Figs. 5.6(b)、(c)には、Fig. 5.6(a)に示した粒子の C および Mn の EDX マッピング像を示した。C-EDX マッピング像より、二次粒子内に炭素が分散している様子が観察できた。また、炭素は一次粒子上にもコーティングされていた。第 3 章で示したボールミルによる炭素コーティングでは、炭素は活物質粒子上に薄くコートされているもののみであったが、機械的手法を用いた場合は、炭素のナノレベルでの分散とコーティングが両立されていた。つまり、 LiMnPO_4 の低い電子伝導性を向上させるための電子伝導パスが形成されていることが明らかとなった。

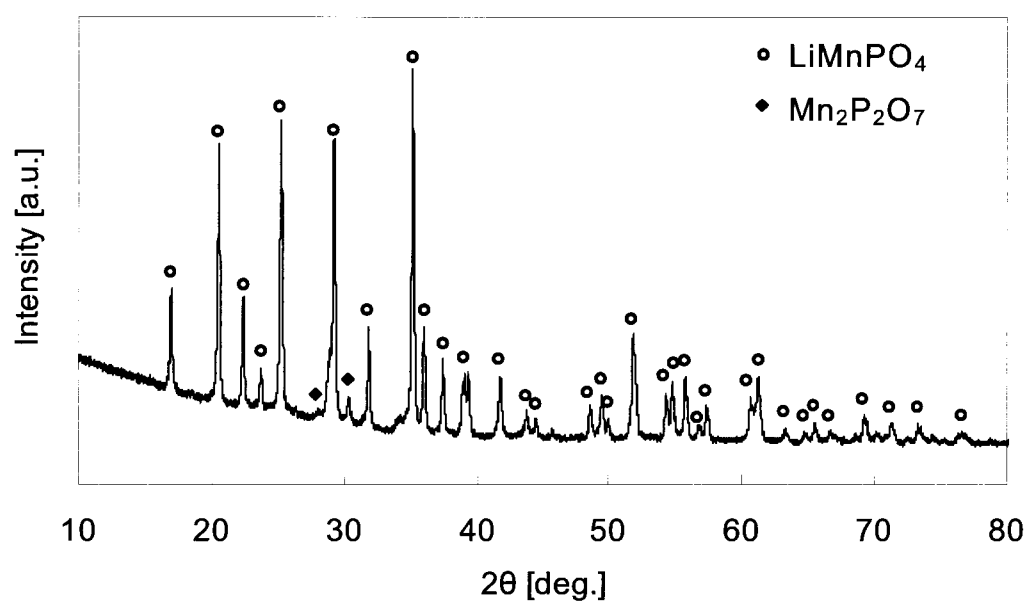


Fig. 5.3 機械的手法で合成した LiMnPO_4/C のXRDパターン

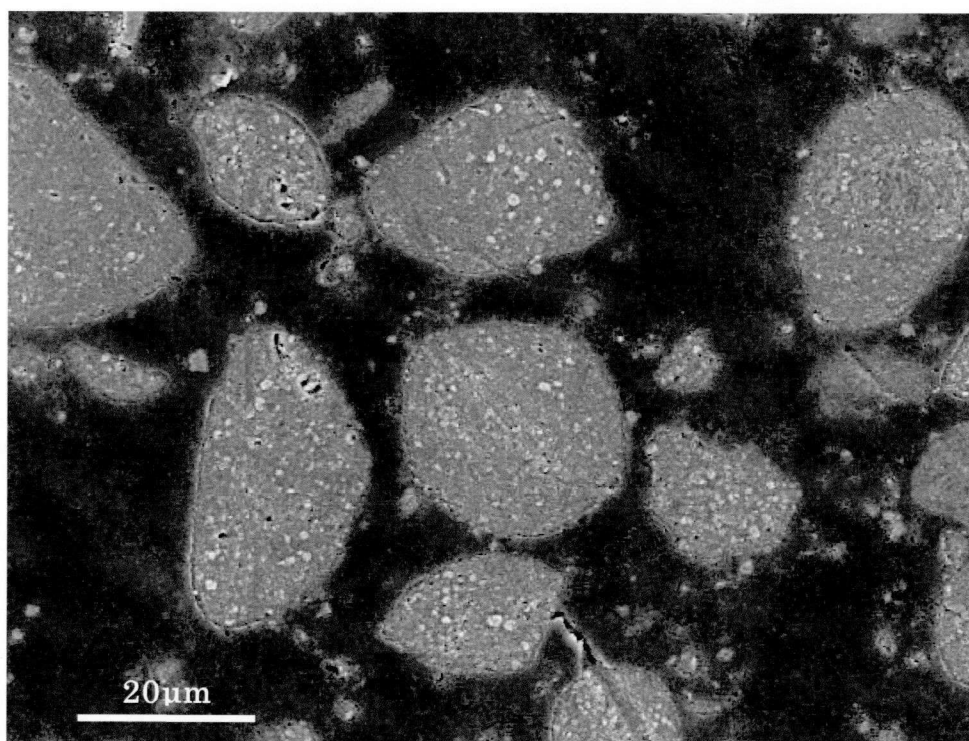


Fig. 5.4 機械的手法で合成した LiMnPO_4/C の断面SEM像

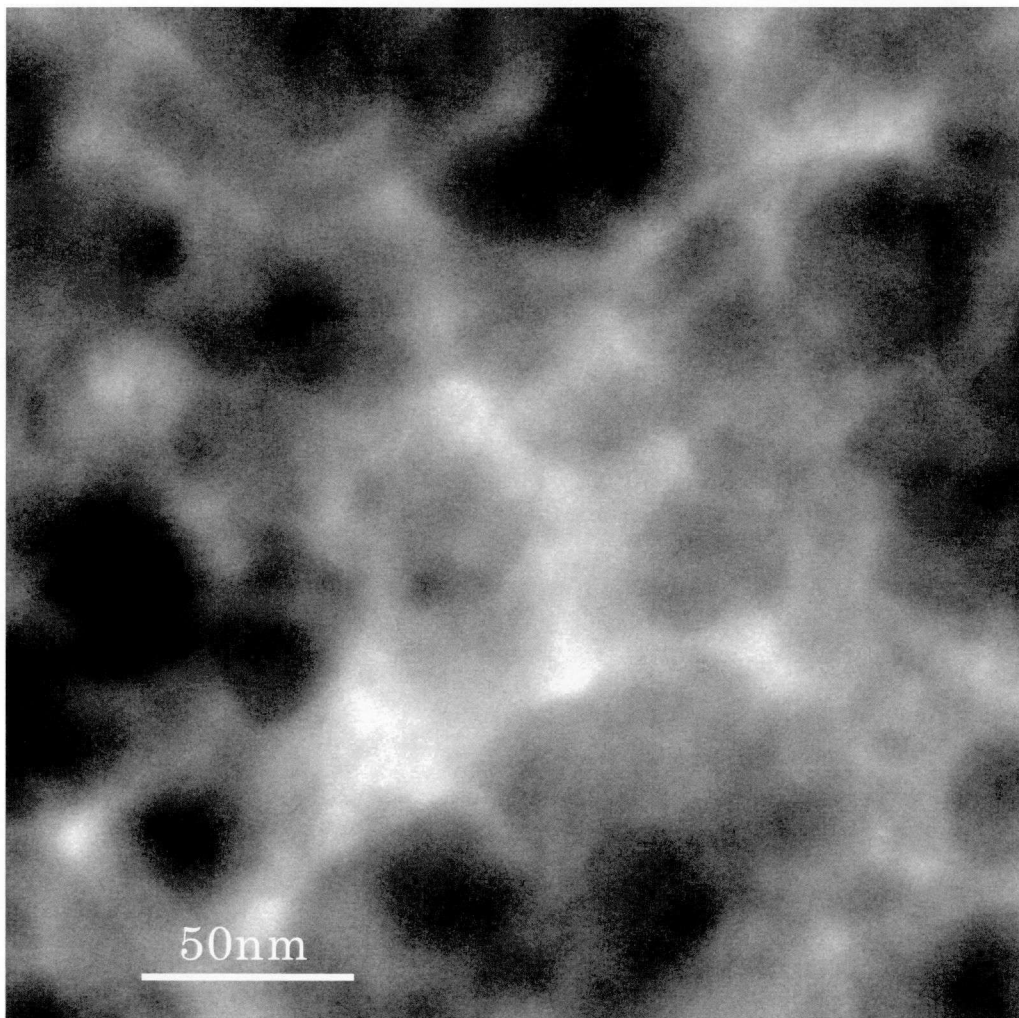
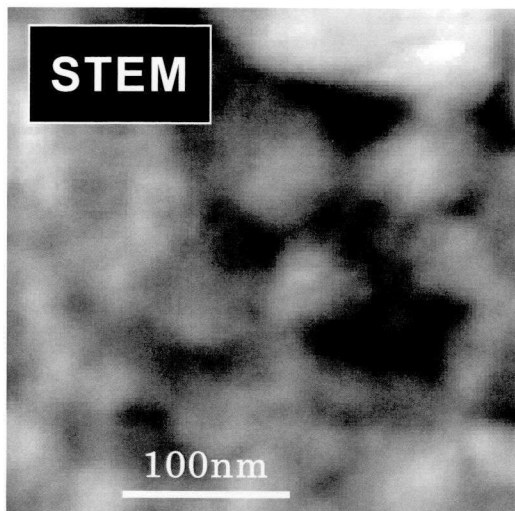
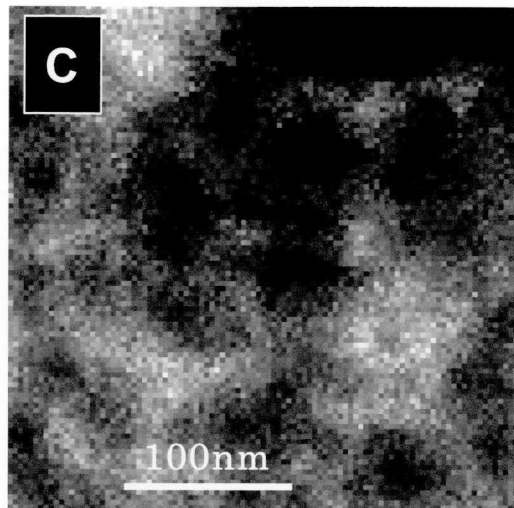


Fig. 5.5 機械的手法で合成した LiMnPO_4/C のSTEM像

(a) STEM



(b) C



(c) Mn

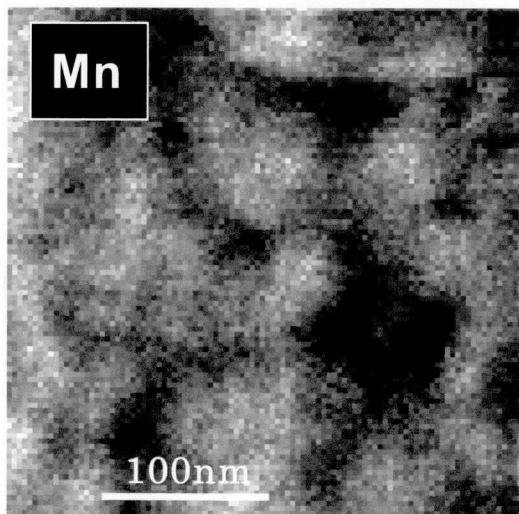


Fig. 5.6 機械的手法で合成したLiMnPO₄/Cの
(a)STEM像および(b)C,(c)Mn-EDXマッピング図

3.2 電池特性評価

合成した LiMnPO_4/C を用いて電気化学評価用の電極を作製した。この時の膜厚は、 $13\ \mu\text{m}$ であり、電極の密度は $2.5\ \text{gcc}^{-1}$ であった。第 3 章で用いたゾルゲル法で合成した LiMnPO_4/C のナノ粒子は、同じプレス条件で電極を作製したときに、電極密度は、およそ $2.0\ \text{gcc}^{-1}$ 以下であった^{9),10)}。また、第 4 章で用いた水熱合成法により合成された LiMnPO_4/C は、 $1.8\ \text{gcc}^{-1}$ 以下である¹¹⁾。つまり、機械的手法で合成した粒子は、高密度な電極作製に適していることが確認された。これは、機械的手法で作製した粒子は、顆粒体が $20\ \mu\text{m}$ と比較的大きいためスラリーの塗工性能を維持でき、さらに、顆粒体中に炭素が分散していることで粒子間の付着力が低下し、電極作製中にその集合構造を変化させて高密度になったものと考えられる。

Fig. 5.7 に機械的手法で合成した LiMnPO_4/C の充放電特性を示す。充放電カーブに $\text{Mn}^{2+/3+}$ のレドックスに起因する $4.1\ \text{V}$ 付近のプラトー部分が見られることから、 LiMnPO_4 が充放電に寄与していることがわかる。また、この結果は Fig. 5.8 に示したサイクリックボルタンメトリーの結果とも一致している。しかし、放電容量 $100\ \text{mAhg}^{-1}$ は、理論容量の約 60%であり、十分に電池特性が得られているとは言えない。十分な容量が得られなかった原因としては、粒子構造に課題があると考えられる。Fig. 5.5 に示すように LiMnPO_4/C の粒子径はナノレベルであることからバルク内を拡散するリチウムイオンの抵抗は小さいと考えられる。また、Fig. 5.6(b)に示すように炭素はナノレベルで複合化されていることから二次粒子内の電子伝導性が低いことも考えにくく、その他

の要因があると思われる。Fig. 5.4 に見られるように、二次粒子体内がナノ粒子で高密度に充填されていることを考慮すると、表面から電解液が二次粒子体の内部まで浸透せず、電解液と触れていない活物質は不活性となり、内部の粒子を有効に使用できなかったと推察される。電解液に触れていない顆粒体内部の活物質は、充放電に寄与することができず、結果的に電極中の活性な LiMnPO_4 が少なくなり、放電容量が得られなかったと考えられる。一方、充電時には容量が理論値まで達しているが、不活性な LiMnPO_4 を有しているため抵抗が高くなり、4.8 V という高電位な状態に電解液が晒される時間が長くなり、電解液が酸化分解しているものと推測される。Fig. 5.8 で示すように、4.4 V 付近の LiMnPO_4 の酸化ピークの後に、4.8 V 付近にピークが見られ、これが電解液の分解挙動を示していると考えられる。最後に、サイクル特性結果を Fig. 5.9 に示す。合成した LiMnPO_4 は、比容量こそ低いものの比較的良好なサイクル維持率を達成した。

電池の高エネルギー密度化には、電極密度を上げることが必要であり、本方法を用いることで、ナノ粒子を用いても電極の高密度化が可能であることが示され、将来に期待のできる合成方法であることがわかった。一方、実用化まではさらなる粒子構造の最適化が必要であると考えられる。

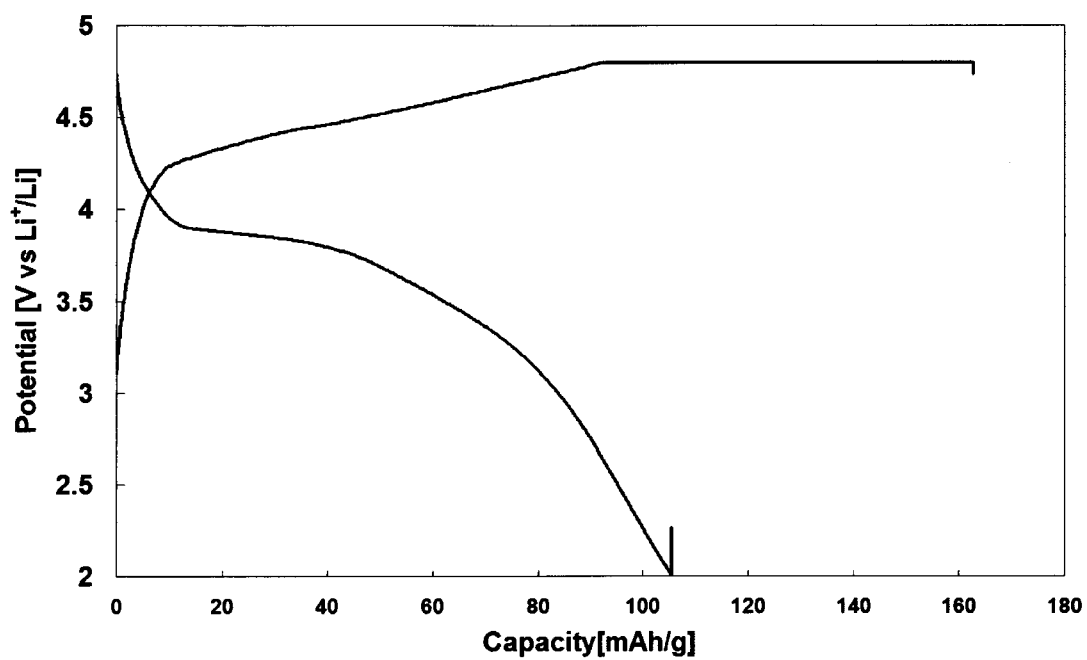


Fig. 5.7 機械的手法で合成した LiMnPO_4/C の
充放電カーブ

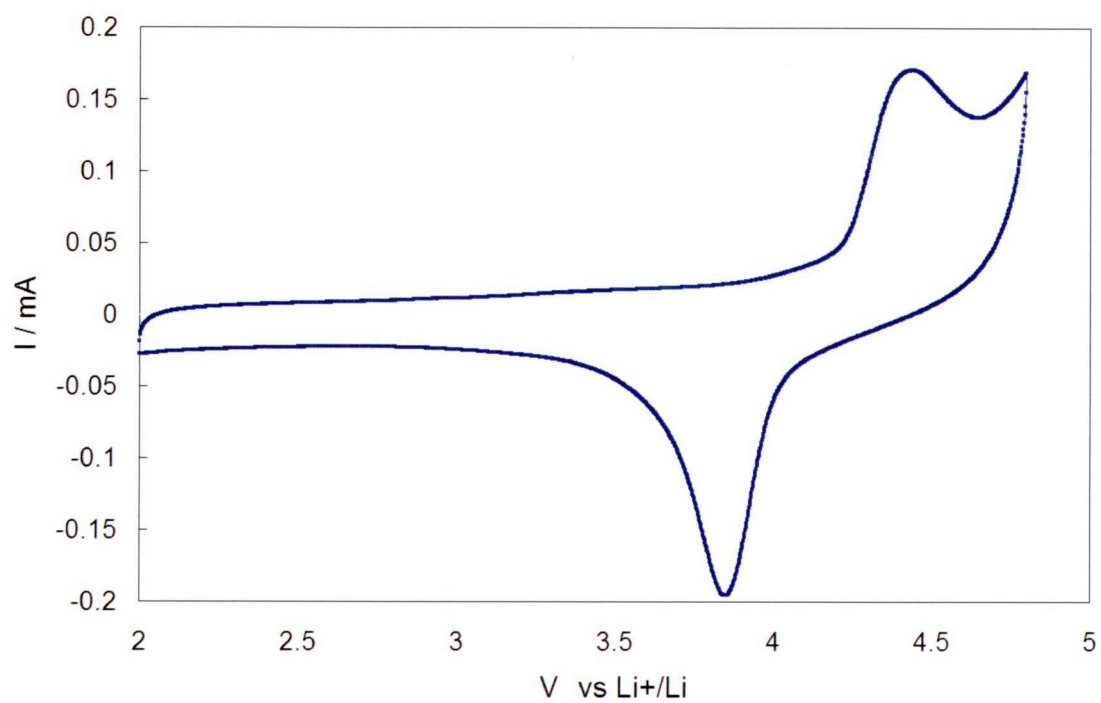


Fig. 5.8 機械的手法で合成した LiMnPO_4/C の
サイクリックボルタンメトリー測定結果

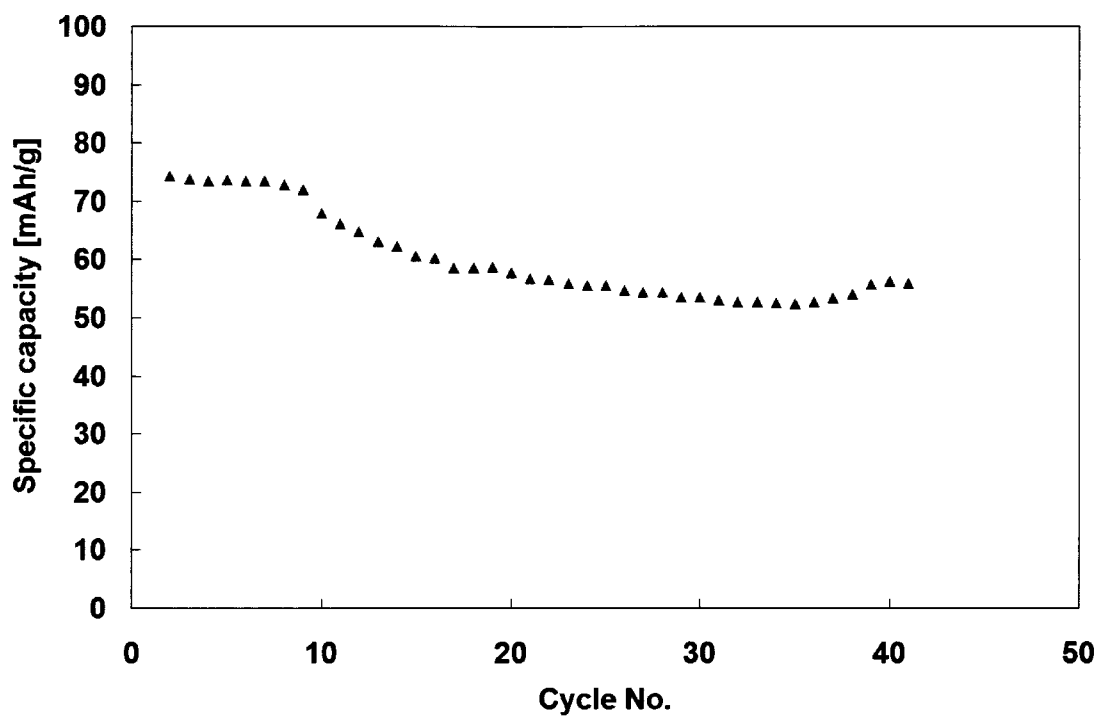


Fig. 5.9 機械的手法で合成したLiMnPO₄/Cの
サイクル特性評価結果

4 結論

機械的手法を用いて回転速度 4000 rpm、処理時間 30 分間でミル処理をすることで LiMnPO_4 をワンステッププロセスで合成できた。合成された粒子は、一次粒子径が 20 nm 前後のナノレベルであり、二次凝集粒子径（顆粒体径）が 20 μm であるので、電池用活物質としては理想的な構造である。さらに、粒子内には炭素がナノレベルで分散していた。この粒子構造のため、高密度な電極 (2.5 gcc^{-1}) を作製することが可能となった。一方、電池特性は理論容量の約 60% (100 mAhg^{-1}) にとどまった。これは電解液の浸透が顆粒体内に十分ではなく、電解液に触れていない不活性な活物質が存在するため、容量が少なくなったものと推察される。今後は、粒子構造を最適化し、顆粒体内の電解液の浸透しやすい粒子を合成することが必要である。

参考文献

- 1) M. Naito, A. Kondo T. Yokoyama, *ISIJ International* **33**(9) (1993) 915-924.
- 2) K. Nogi, M. Naito, A. Kondo, A. Nakahira, K. Niihara, T. Yokoyama, *J. Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy* **43** (1996) 396-401.
- 3) K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito, *Material Letters* **60** (2006) 1399-1402.
- 4) S. Ohara, A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe, M. Naito, *Material Letters* **62** (2008) 2957-2959.

- 5) K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito, J.European Ceram. Soc. **29** (2009) 1119-1124.
- 6) G. Chen, T.J. Richardson, J. Power Sources **195** (2010) 1221-1224.
- 7) S.P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, Electrochem. Commun. **12** (2010) 427-430.
- 8) S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, J. Electrochem. Soc. **156**(8) (2009) A635-A638.
- 9) J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, J.Soc. Powder Technol. Japan **48** (7) (2011) 473-478.
- 10) J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, J.Soc. Powder Technol Japan **48** (6) (2011) 389-395.
- 11) J. Yoshida, M. Stark, J. Holzbock, N. Hüsing, S. Nakanishi, H. Iba, H.Abe, M. Naito, J. Power Sources **226** (2013) 122-126.

第 6 章 LiMnPO₄ の熱安定性に関する検討

1. 緒言

オリビン型結晶構造を有する LiMnPO₄ は、LiFePO₄ と同様に、構造内に [PO₄]⁻³ のポリアニオン骨格を持つので充電時にも酸素の脱離が少なく、高い熱安定性を示すと考えられている。実際、LiFePO₄ は 600℃ まで加熱してもほとんど酸素の脱離がなく、オリビン型構造は非常に安定である¹⁾。一方、近年、中心金属が Mn の場合、熱安定性が Fe の場合とは異なるという報告がなされた^{2)~4)}。この報告によれば、リチウムが脱離した後の MnPO₄ は 250℃ 以下の温度で分解する。これは MnPO₄ が Mn₂P₂O₇ へ構造変化することに起因する。Chen らは、XRD を用いてこの構造変化の様子を確認した。また、Ceder らによると、この構造変化は相の安定性によるものとしている。彼らは LiFePO₄ と LiMnPO₄ のグランドポテンシャル図を作成し、リチウムが脱離した後の FePO₄ および MnPO₄ それぞれの相の安定性について議論している⁵⁾。Fe³⁺ と Mn²⁺ の電子状態は、ハイスピンの t_g³e_g² 状態をとるため、Fe²⁺ や Mn³⁺ に比べて安定性が高い。配位子場理論から Mn²⁺ の化合物は Mn³⁺ の化合物よりも種類が多く、Fe の場合はその逆である。このように酸素のケミカルポテンシャルから LiMnPO₄ の方が LiFePO₄ よりも安定であることがわかる。また、熱安定性に関しては、対となる化合物の安定性が重要である。Fe の場合、リチウムが脱離した後の FePO₄ 中の鉄のイオン価数は Fe³⁺ であるが、分解生成する可能性のある化合物として、Fe₇(PO₄)₆ や Fe₃(P₂O₇)₂ が考えられる。いずれも混合価数の化合物なので安定性は

それほど高くはない。そのため、 FePO_4 は高温でも安定であると考えられる。他方、 MnPO_4 中の Mn^{3+} の価数は、より安定な Mn^{2+} になろうとするため、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ などの Mn^{2+} 化合物に変化し易い。その場合、電荷のバランスをとる必要上酸素を脱離するため、リチウム脱離後の MnPO_4 は熱安定性が低いと推定される。しかし、これらの変化が温度とともにどのように変化するかについての基礎的検討は、未だ不明のままである。

本章では、 LiMnPO_4 と MnPO_4 の熱安定性を粒子構造と結晶構造の観点に焦点を当てて検討する。なお、リチウムの脱離には、化学的な方法ではなく、電気化学的な方法を用いた。ここで後者の方が、実際の電池に即した熱安定性を評価することができると考えた。なぜなら、熱安定性は電池内での反応経路によって異なる可能性があるので、電気化学的方法ならば、反応経路に依存することなくリチウムを脱離することができるからである。粒子構造変化の観察には、温度を上げながら測定が可能な in-situ TEM を用いた。この装置を使えば、 MnPO_4 の変化を直接観察することが可能である。また、熱挙動の評価には DSC を用い、TEM での微構造観察結果と比較しながら、材料の熱安定性を検討した。

2. 実験方法

2.1 粒子作製方法

粒子の合成には第2章で示したゾルゲル法を採用した⁶⁾。ここでは、詳細な合成方法を省くが、粒子は全て焼成を 200°C で行った後に炭素コーティングを行った。炭素のコーティング方法は、第3章で示した方法と同様である。用いた炭素はケッチェンブラック (KB) であり、KBを

ボールミルによって 3 時間壊砕処理した後に、粒子を加えて 25 時間混合して複合化を行った。ボールミルによって炭素コーティングしたサンプルは、Ar 雰囲気下で 600℃ の焼成を行った。

2.2 電池作製および電気化学評価方法

電池評価用の電極作製は、次の手順に従った。C-LiMnPO₄ に導電助剤としてアセチレンブラック (AB)、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) をそれぞれ、75:20:5 の質量比で加え、n-メチルピロリドン溶媒中で混合しスラリーを得た。このスラリーを Al 箔上へドクターブレードにて塗工し、得られた電極を真空下で 120℃、12 時間乾燥した。その後ロールプレス機によってプレスし、かさ密度がおおよそ 1.5 gcm⁻³ となるように膜厚を調整した。プレスした電極は直径 16 mm の円形に成形し、対極 Li メタルを用いたコインセル (CR2032) を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で作製した。電解液には EC/EMC/DMC 混合溶媒を用い、電解質として LiPF₆ を溶解し、1.0 molL⁻¹ に調整して使用した。電池評価は、定電流定電圧によって充電を行い、その後放電した。充電のカット電圧は 4.8 V、0.05C で 35 時間充電した。放電は 2.0 V とし、各レートにて放電した。いずれの電池評価も、25℃ に設定された恒温槽内で行った。

次に、電気化学的なりチウム脱離方法を記す。

充電状態のサンプル：

作製した電池を 0.05C で所定の State of charge (以下、SOC と表記) まで充電した。SOC とは、電池の満充電状態を 100% としたときのそれ

に対するリチウム量で定義される。つまり、全てのリチウムが脱離した後の MnPO_4 は SOC100%と表現され、 LiMnPO_4 は 0%である。

放電状態のサンプル：

作製した電池を 0.05C で 4.8 V まで定電圧定電流充電を行った後に、同じレートで所定の SOC まで放電した。

電気学的に調整された電池は、Ar で満たされたグローブボックス内で解体し、電極を取り出した。取り出した電極は、電解液内に含まれる塩を洗い流すために DMC で 3 回洗浄した。これにより、ほとんどの塩由来のリチウムを取り除くことができる。

2.3 粒子観察方法

粒子構造の解析には TEM (HF-2000、Hitachi High-Technologies Corporation) を用いた。観察用の電極は、TEM 観察の前に FIB によって薄片化した。なお、特に充電した SOC の高いサンプルは、大気中の酸素や水と反応して形態が変化する可能性があるため、全ての処理は大気非暴露状態で行った。高温状態の粒子を観察するために、チャンバー内で温度を上げることの出来る in-situ TEM を用いた。サンプルの近くに加熱用のタングステンフィラメントを設置し、輻射熱でサンプル加熱を行った。また、温度を上げた直後に TEM 観察をすると熱振動により高倍率での観察が難しくなるため、温度を上げてから熱変化が定常に達する数分後に観察を開始した。

2.4 結晶構造解析方法

粉体および電極の結晶構造評価には、粉末 XRD 法を用いた。また、SOC を調整した電極の温度に対する結晶構造の評価 (in-situ XRD) には、XRD 装置として UltimaIV (Rigaku) を用いた。この装置は 1 次元検出を搭載しているため、熱による結晶構造変化をその場観察することが可能である。また、充電した電極は、Ar で満たされたグローブボックス内で測定用のフォルダーに設置し、そのまま大気非暴露の状態で測定を行った。

2.5 熱挙動評価方法

発熱・吸熱などの熱反応は DSC (Shimadzu) を用いて評価した。サンプルは、Ar で満たされたグローブボックス内でアルミのパンへ、およそ 5 mg をサンプリング後投入し、その後に密閉した。測定速度は 10°C/min で、400°C までの評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 合成粉体の結晶構造解析

Fig. 6.1 に、合成した LiMnPO_4/C の XRD パターンを示す。全てのピークは空間群 Pnma に帰属し、オリビン型結晶構造を有していることが確認できた。また、この時点で $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が存在しないことも確認した。以後の解析は、この粒子を用いて行った。

3.2 合成粉体の電気化学特性

合成した C-LiMnPO₄ の 0.05C における充放電カーブを、Fig. 6.2 に示す。放電比容量は 155 mAhg⁻¹ を示し、良好な電池特性を示すことがわかる。しかし、理論容量が 170 mAhg⁻¹ であるのに対し、およそ 9% の LiMnPO₄ が反応していない。低い電子伝導性を向上させるために実施した炭素コーティングは、Fig. 6.3(a) に示すように粒子径もナノサイズで充分細かいにもかかわらず、全てのリチウムが反応するわけではないことを示している。なお、充電容量は 170 mAhg⁻¹ を超える値を示しているが、これは電解液の分解による酸化電流による見かけ上の容量に過ぎない。つまり、満充電状態の電極でも 9% 程度のリチウムが残存している可能性が捨て切れない。この点を考慮するか否かが、化学的な手法と電気化学的な手法の異なる点である。つまり、少量のリチウムが残存するか否かが、作製方法の異なるこれら 2 つのサンプルの違いである。

Chen らの報告では、NO₂BF₄ を用いて化学的な方法で LiMnPO₄ の酸化を行なっている。この場合、ほぼ全てのリチウムが LiMnPO₄ から脱離していると考えられるので、実際の電池に即した評価方法とは言い難い。

ところで、後述する in-situ TEM を用いた解析では、観察領域が微小なため、もし、9% のリチウムが観察箇所に存在する場合、LiMnPO₄ を観察することになり、MnPO₄ について議論するための知見を得ることはできない。しかし、第 4 章の TEM-EELS マッピング解析で示した通り⁷⁾、リチウムは二次粒子内部に残存する可能性が高いので、MnPO₄ の TEM を観察するには、二次粒子の表面側の粒子を測定すれば問題な

いと考えられる。そこで、以後の章で示す TEM 解析は、二次粒子表面で行うこととした。

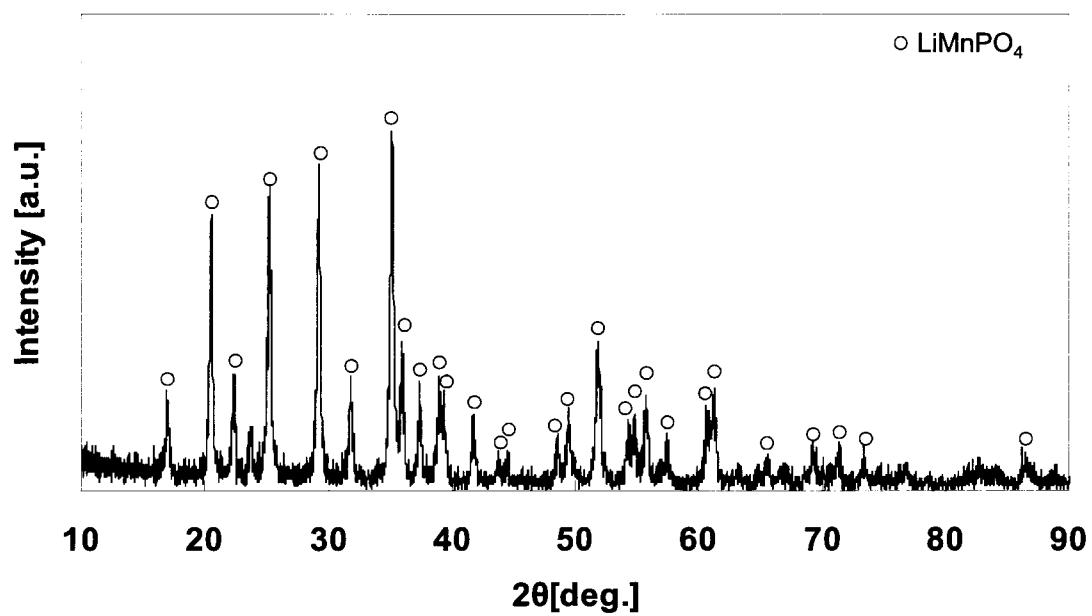


Fig. 6.1 合成したLiMnPO₄/CのXRDパターン

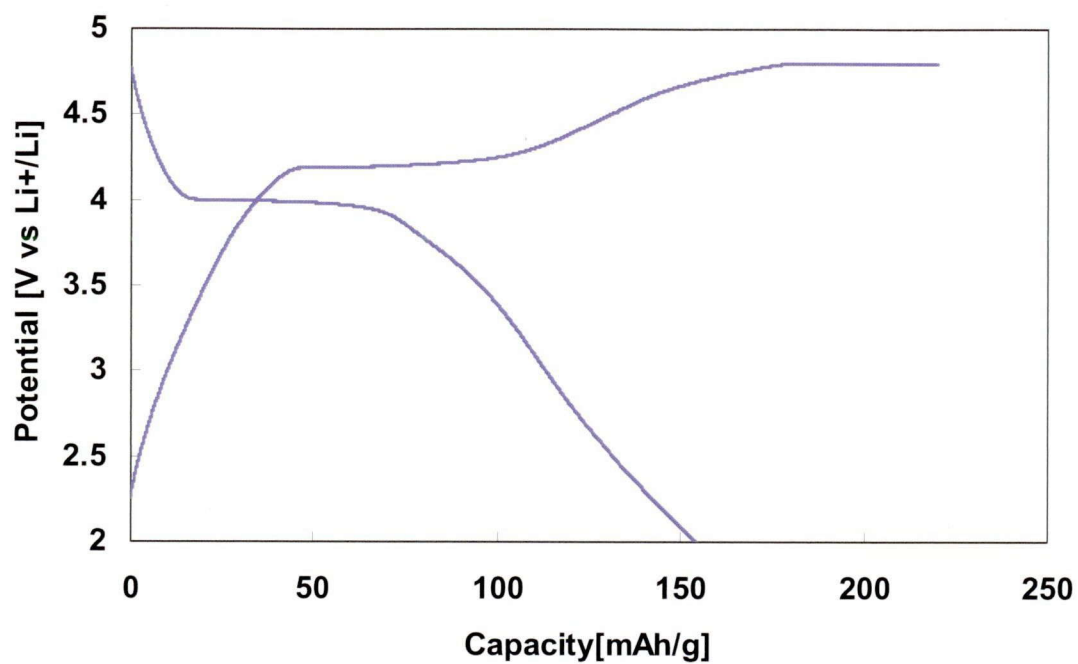


Fig. 6.2 合成した LiMnPO_4/C の充放電カーブ

3.3 充電前後での温度による粒子構造変化

Fig. 6.3 (a)と(b)に室温時での LiMnPO_4 と満充電した MnPO_4 の TEM 像を示す。これらの図が示す通り、どちらの粒子も凝集体を形成しているが、充放電前後で粒子の形態に大きな変化はない。それぞれの図中に示す四角で囲んだ部分に対して、in-situ TEM の観察を行った。Fig. 6.4 に、室温から 450℃まで温度をかけたときの in-situ TEM 観察結果を示す。それぞれの図には、ナノオーダーの一次粒子の粒子形態変化および結晶相変化を示している。 MnPO_4 の 200℃における TEM 像(200℃-(b))では、図中に矢印で示した点のように、小さなデンドライト構造の結晶がわずかであるが見られる。一方この変化は、 LiMnPO_4 (200℃-(a))では見られない。つまり、この変化が熱によるものであることが示唆される。また、このデンドライトは、明視野像で黒く投影され、周りの粒子に大きな変化がないため、粒子中の亀裂ではなく結晶であることが推察される。このデンドライトは、温度を 300℃まで上げると急激に数が増加している。

この結果は、Fig. 6.5 に示す DSC の測定結果ともほぼ一致している。各 SOC における DSC スペクトルから、リチウムの脱離量に比例して 300℃付近の発熱ピークが大きくなることが確認できる ($x=1, 0.7, 0.3, 0$)。また、充放電の履歴に関わらず、充電後に放電して SOC を調整したサンプルのスペクトル (Fully Charge 後 $x=0.3, 0.7, 1$ リチウム量) に依存することがわかった。SOC70% ($x=0.7$) と SOC100% ($x=1$) のときには、300℃付近に発熱ピークが見られ、それ以外の SOC のときには見られなかった。この結果は G.Chen ら報告³⁾と一致している。彼ら

の報告によれば、これらのピークは MnPO_4 に由来している。オリビン型構造は、充放電中に LiMnPO_4 と MnPO_4 の二相共存となる。つまり、リチウムが脱離した後の MnPO_4 のみが反応するので、 MnPO_4 は不安定である可能性が高い。また、幾つかの報告では、 MnPO_4 は熱によってより安定な構造である $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に構造変化すると指摘されている^{3), 5)}。これらの報告を参考にして DSC スペクトルについて考えると、満充電状態の MnPO_4 の DSC のスペクトルに観測される 300℃ 付近で一番大きな発熱ピークは、 MnPO_4 の結晶構造変化に由来すると考えられる。また、この温度 (300℃) は in-situ TEM での観察結果のデンドライトが増加する温度と一致し、このデンドライトは MnPO_4 が分解してできた $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であることが示唆される。しかし、この状態ではデンドライトがナノサイズであることと結晶化度が低いため、電子線回折での結晶相の同定はできなかった。その後、350℃ までは、デンドライトが粒子へ成長していく様子が見られる。その形はデンドライトから球形へと変化しており、温度による結晶成長であると考えられる。その形は 450℃ まで保たれていた。成長したデンドライト由来の結晶に対し、電子線回折を測定した結果、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に帰属できるスポットが見られたことから、デンドライトは $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶の種結晶である可能性が高い。一方、 LiMnPO_4 はほとんど変化せず熱的な安定性が高いことがわかった。

次にデンドライトの生成した温度 (200℃) について議論する。上述のように、300℃ でデンドライトの数が増加し、DSC の最大発熱ピークの温度 (300℃) とほぼ一致していることがわかった。一方、デンドライトの生成温度は 200℃ とそれよりも 100℃ も低い。これについては

DSC スペクトルでは、発熱ピークではないものの、バックグラウンドよりも高い熱量を 200℃ 付近で持つことが確認できる。また、G.Chen らの報告³⁾でも 250℃ 付近に微小ピークが見られ、これも MnPO_4 に由来すると考えられる。以上の結果を踏まえ、デンドライト生成開始温度は、200℃ 付近であるものと考えられる。すなわち、 MnPO_4 は 200℃ から 300℃ の間でナノレベルの分解物を生成しながら数を増やし、300℃ ではその反応が加速しているものと考えられる。また、反応数が酸素脱離量に一致すると仮定すると DSC の結果とも一致し、この系において電池が熱暴走に至る温度はおよそ 300℃ 付近であることが推察される。

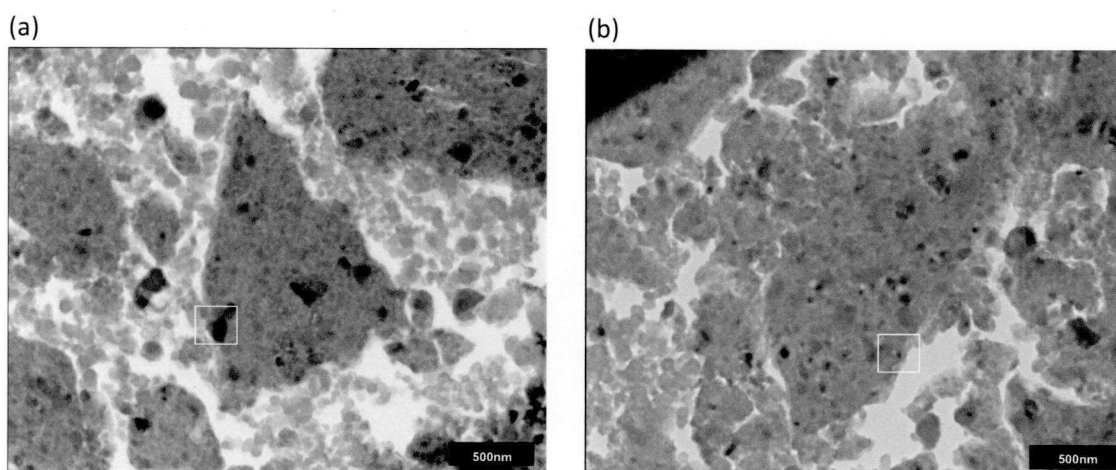


Fig. 6.3 (a) LiMnPO_4 (SOC 0%)、(b) MnPO_4 (SOC 100%)の凝集粒子のTEM像

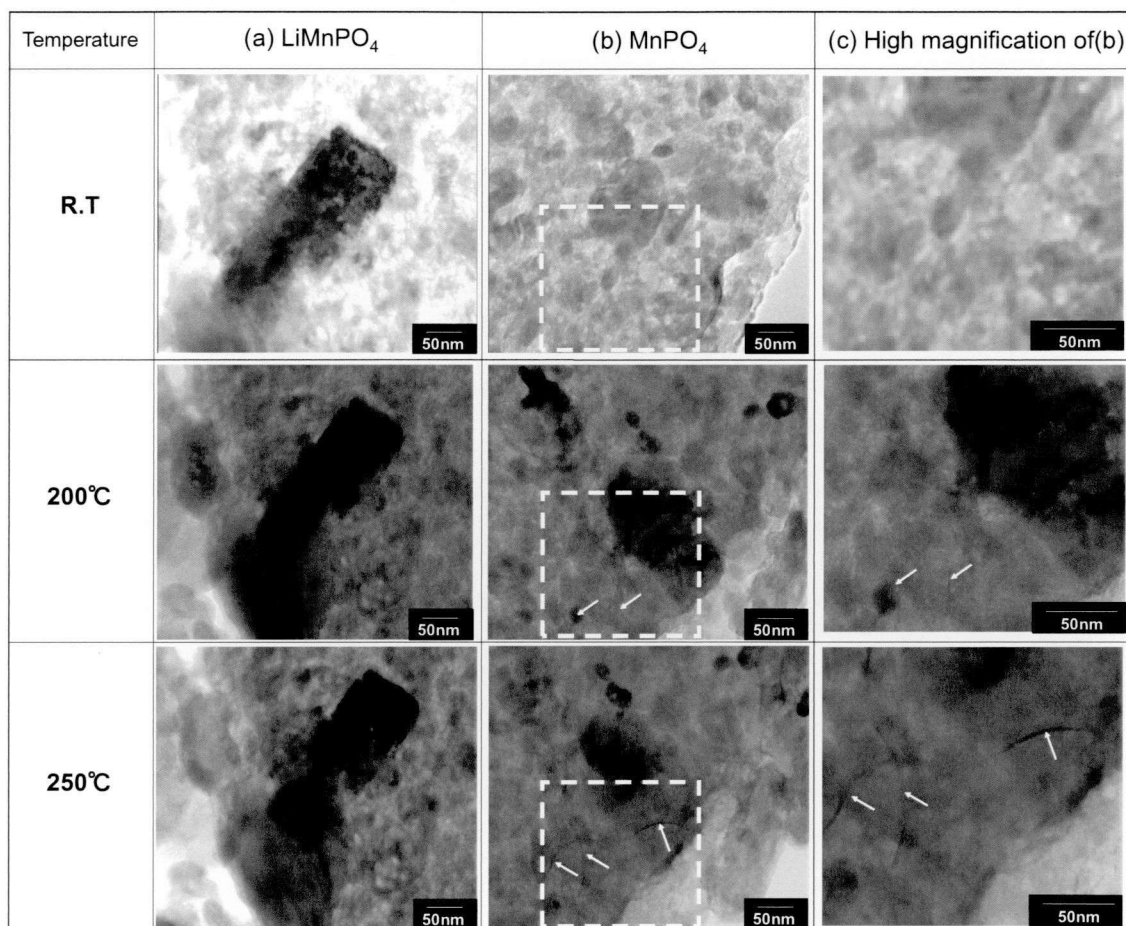


Fig. 6.4 各測定温度における
 (a) LiMnPO_4 (SOC 0%)、(b) MnPO_4 (SOC 100%)の凝集粒子および
 (c) MnPO_4 (b)中の四角内を拡大したin-situ TEM像

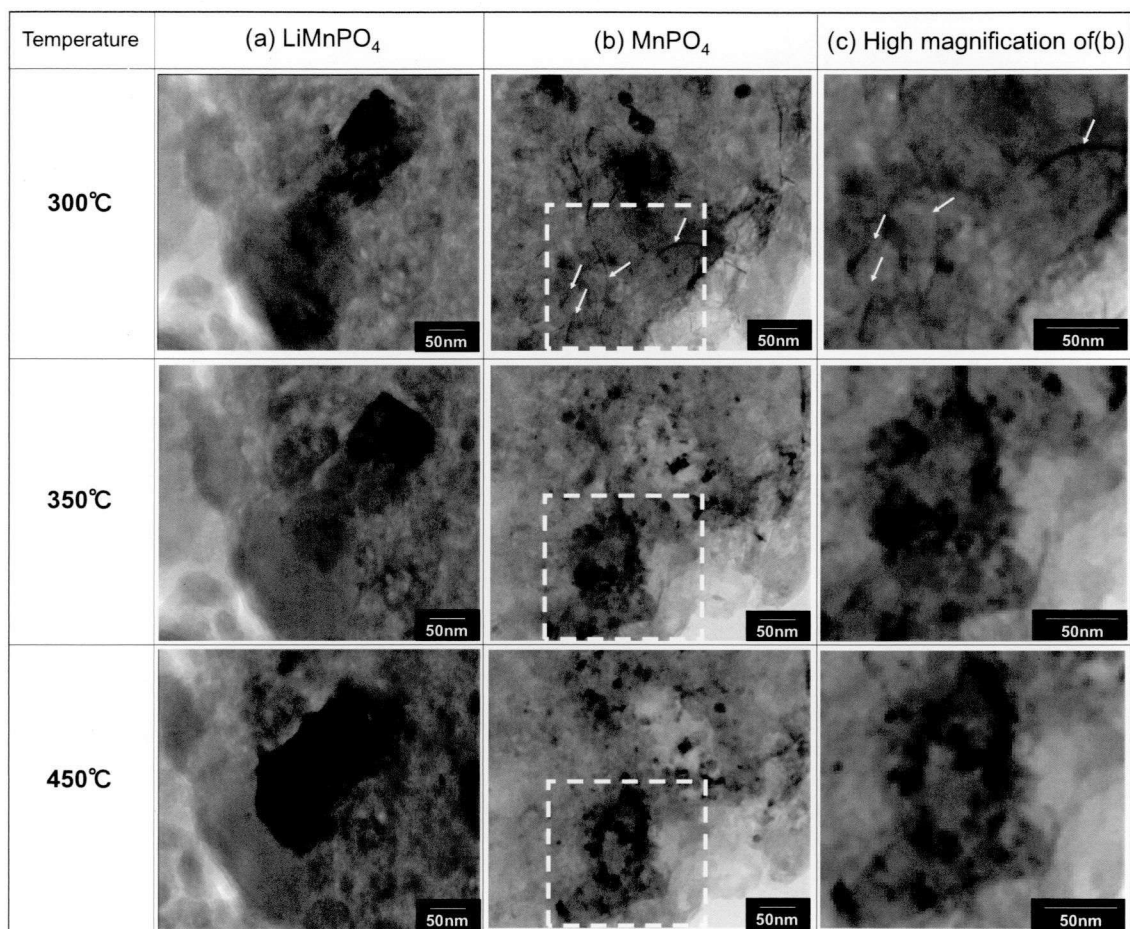


Fig. 6.4 各測定温度における
 (a) LiMnPO_4 (SOC 0%)、(b) MnPO_4 (SOC 100%) の凝集粒子および
 (c) MnPO_4 (b)中の四角内を拡大したin-situ TEM像

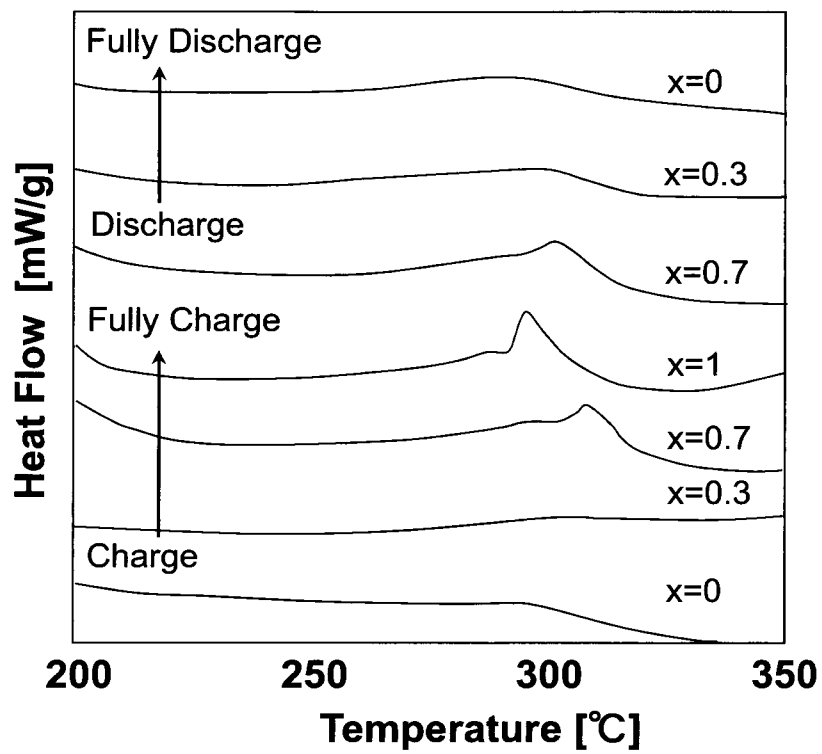


Fig. 6.5 各Li量における $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ のDSC測定結果

3.4 MnPO_4 の温度による結晶構造変化

in-situ XRD の測定結果を、Fig. 6.6 に示す。これまで TEM による微小領域における構造変化を議論したが、ここではマクロな領域での構造解析について議論する。まず、室温での XRD パターンからはピークセパレーションが見られ、二相共存であることが示される。すなわち、リチウム脱離によって LiMnPO_4 が $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ 式で表されるような固溶状態ではなく、 LiMnPO_4 と MnPO_4 とが共存していることがわかる。室温から 140°C に温度を上げると 30° 付近の MnPO_4 に帰属されるピークが低角度側にシフトして、 LiMnPO_4 のピーク位置とほぼ一致する。この原因は未だ不明のままであるが、凝集粒子内部に存在している 9% の残存リチウムが熱によって拡散し、格子定数を広げたものと推察される。いずれにせよ、この現象の解明には、さらなる実験が不可欠である。

140°C から 460°C の間で MnPO_4 のピークが、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に由来する 28.5° と 34.5° へシフトする様子が見られる。この結果から、マクロな視点においても MnPO_4 は $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ へ変化することがわかった。またこの結果は、 450°C における TEM の解析結果とも整合するものと考えられる。ただし、TEM の解析結果に比べ XRD での変化は、 400°C 以上の高温から顕著に見られている。これは XRD が TEM に比べてマクロな解析であるため、ある程度結晶相の量が必要であることから、 450°C 以下では温度変化に敏感に回折像を得られなかったものと考えられる。

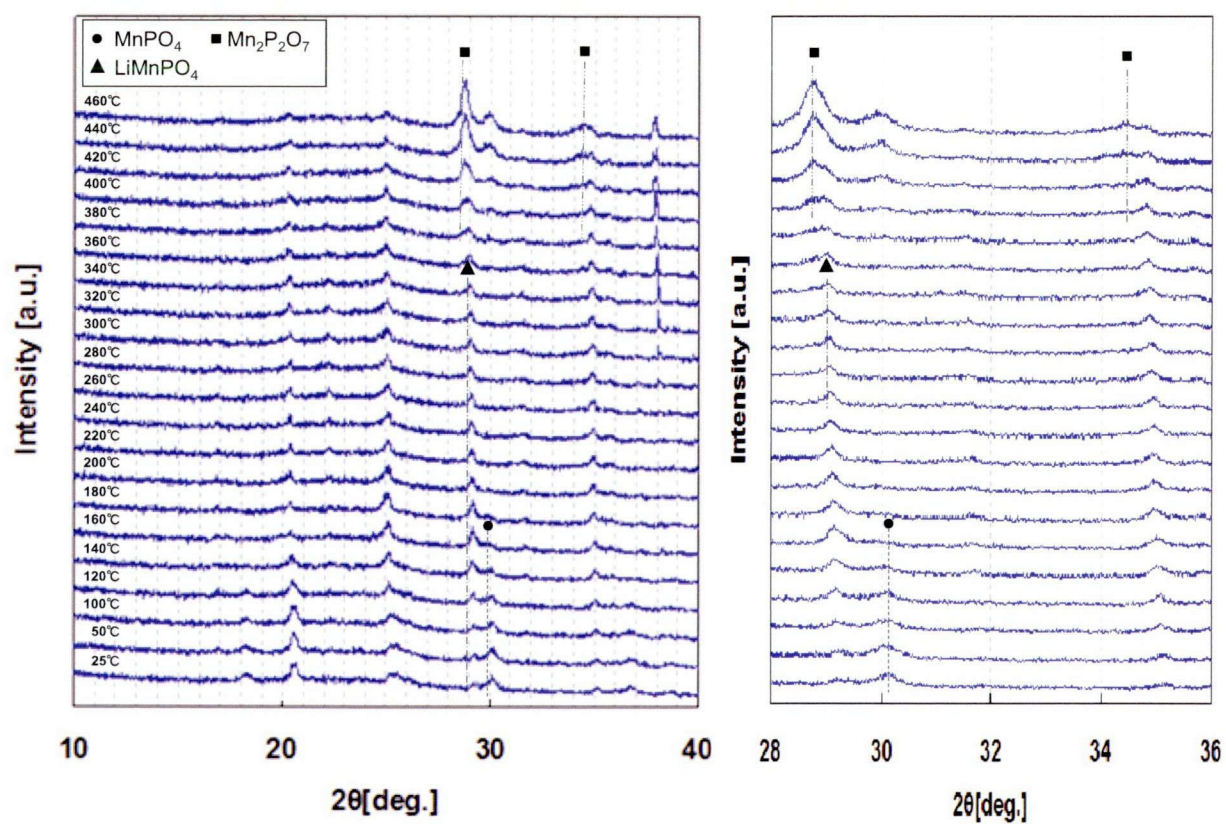


Fig. 6.6 各温度におけるMnPO₄のin-situ XRD測定結果

3.5 MnPO_4 の熱分解メカニズム

最後に、各解析による MnPO_4 の熱分解メカニズムについてまとめる。メカニズムについてのモデル図を、Fig. 6.7 に示す。まず、デンドライトが 200°C から生成し、これは $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の微小結晶である。これが熱分解の反応開始であり、温度を 300°C まで上げると数が増加する。この間に酸素脱離を伴い、 300°C で酸素脱離ピークを迎え、DSC スペクトルの発熱ピークも最大となる。また、 300°C から、一部のデンドライトは形状を変えて球状になる。さらに温度を 450°C まで上げると、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が結晶相として確認できるまでに成長する。

これらの検討により、 MnPO_4 が熱的に不安定であることがわかった。しかも、比較的低い 200°C という温度で構造変化が起こり始めることが明らかとなった。これらの考察は、オリビン構造が全てポリアニオン部を有するため安定であるという従来の考え方を、実験的に覆すこととなった。確かに層状化合物に比べると、オリビン構造は格段に発熱量が少なく電池としては安全である。しかし、実用化のためには、熱安定性に関しても多少の改良が必要であると考えられる。例えば、ポリアニオン部の P の一部を、より電気陰性度の高い元素に置換することなどが具体的な方法であると推察される。今後、更なる実験を重ね、熱安定性を向上した材料開発を目指す必要がある。

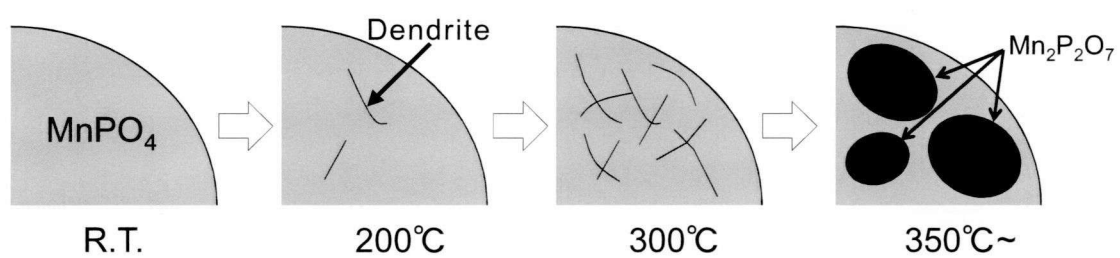


Fig. 6.7 MnPO_4 粒子の構造変化メカニズム図

4. 結論

LiMnPO₄と電気化学的にリチウムが脱離した後のMnPO₄の熱に対する挙動を、TEMにより解析することで、構造変化を直接観察することができた。その結果、MnPO₄の熱安定性は低いことがわかった。そして、この材料の熱に対する変化過程は、以下のようになることを明らかにした。

まずMn₂P₂O₇のデンドライトが200℃付近から生成し始め、300℃まではその数が増え続ける。DSCの結果から300℃付近でMn₂P₂O₇の生成に伴う酸素脱離が最大となり、発熱ピークが最大となった。その後、350℃からデンドライトは球状に変化し始める。350℃と450℃の間では結晶成長が促進され、450℃以上の温度では電子線回折とin-situ XRDにおいてもMn₂P₂O₇の結晶ピークが明確に観測された。

参考文献

- 1) G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, Chem. Mater. 15(21) (2003) 4082-4090.
- 2) G. Chen, T.J. Richardson, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A756-A762.
- 3) G. Chen, T.J. Richardson, J. Power Sources 195 (2010) 1221-1224.
- 4) S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A635-A638.
- 5) S.P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, Electrochem. Commun. 12 (2010) 427-430.

- 6) J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, J. Soc. Powder Technol. Japan **48**(7) (2011) 473-478.
- 7) J. Yoshida, M. Stark, J. Holzbock, N. Hüsing, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, J. Power sources **226** (2013) 122-126.

第 7 章 総括

本論文では、 LiMnPO_4 の電池特性低下の原因として挙げられる低い電子伝導度とリチウム拡散性を解決し、この材料により作製したリチウムイオン二次電池の正極特性向上に資するために、粒子構造制御からアプローチした。具体的には第 2 章と第 3 章で述べたように、 LiMnPO_4 ナノ粒子の作製および、このナノ粒子表面への炭素微粒子の複合化により、 LiMnPO_4 正極の特性を向上させることができた。また、第 4 章では、微粒子をナノレベルで解析することにより、 LiMnPO_4 の粒子径が電池特性に及ぼすメカニズムを明らかにし、その結果を基礎として、電池特性向上に寄与する因子を明らかにした。第 5 章では、ナノ粒子単体ではなく、集合体として考えた場合に現れる課題に対し、機械的手法を用いた合成での解決を試みた。その結果、 LiMnPO_4 の合成プロセスを簡略化しつつ、高密度の正極に資する粒子集合体の前駆体（顆粒体）を合成することに成功した。第 6 章では、オリビン型構造のメリットである熱安定性について、粒子内での温度に対するミクロ構造の変化に着目して解析した。その結果、リチウムが脱離した後の MnPO_4 は、 200°C 前後から構造の不安定化が進み始めることが明らかとなった。

以下に、各章における具体的な研究成果をまとめる。

第 1 章 序論

本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章 LiMnPO_4 の粒子径が電池特性へ及ぼす影響

LiMnPO_4 のリチウム拡散性の向上のために、ナノ粒子の合成をゾルゲル法によって行った。また、炭素コーティングした LiMnPO_4 粒子の焼成温度による粒子構造変化を評価するとともに、電池特性との関係を検

討した。その結果、炭素コーティングにより、焼成時の粒子成長が抑制されることが確認された。また、炭素コーティングしない場合、高温領域でスピネル型構造に変化する現象が見られたが、炭素コーティングによってそれが抑制された。粒子の成長を抑え、不純物相を低減させることで電池の抵抗が減少し、電池特性が向上することがわかった。ここでは、粒子径が小さくなるほど電池特性が向上することを見出した。

第 3 章 LiMnPO_4 粒子への炭素コーティングが電池特性へ及ぼす影響

第 3 章では、炭素コーティングの状態を検討することで電池特性への影響を明確にした。炭素コーティングはボールミルで行い、その処理時間を変化させると電池特性に影響があることがわかった。具体的には、炭素コーティングをする前に 3 時間の粉碎をし、その後 25 時間炭素コーティング処理した時に、最も高い電池特性を示した。この処理条件の時に、粒子表面の炭素コーティング層はほぼ均一になっており、導電パスをうまく取り易いものと考えられる。炭素層を均一にするために、様々な種類の炭素のコーティングを検討した。これらの検討から、炭素の粒子径が小さい方が、ナノ粒子表面に均一にコーティングできることがわかった。その結果、炭素層の均一コーティングが電池特性向上に重要であることを明らかにした。

第 4 章 STEM-EELS による粒子サイズ効果の解析

第 4 章では、第 2 章、第 3 章で見出した粒子サイズが電池特性へ与える影響を STEM-EELS を用いて解析し、更に複雑な構造をもつ複合粒子の合成へとつなげる検討を行った。解析は、ゾルゲル法で作製した比較的粒子径の大きな LiMnPO_4 と水熱合成法で合成した粒子径が小さな LiMnPO_4 を Li-EELS マッピングを用いて行い、粒子内の電気化学的不

活性部分について可視化を行った。その結果、電気化学的な活性は一次粒子の粒子径に依存しており、粒子径が大きくなると粒子内部の Li は反応できなくなることがわかった。また、EELS のライン分析によって、粒子内の Li すべてが反応できる最大粒子径は約 40 nm であることを明確にした。水熱合成方法で作製した粒子は、平均粒子径がおよそ 40 nm であるので、全ての粒子内の Li が反応することができ、Li-EELS マッピングからほぼ全ての Li が脱離していることがわかった。また、その粒子から作製した正極は極めて電池特性が高く、非常に優れたレート特性を得た。

第 5 章 機械的手法による LiMnPO_4 の合成と粒子特性評価

第 5 章では、実用電池を考えたときに課題となるナノ粒子から高密度の電極を作製するための検討を行った。そして、 LiMnPO_4 ナノ粒子表面に炭素を複合化し、かつこれらを造粒することが一つのアプローチであることを指摘した。さらに、この造粒体（顆粒体）のワンステップ合成プロセスとして、粉碎原理を用いた機械的手法による合成を試みた。具体的には、ローターを用いた摩砕ミルを用いて、 LiMnPO_4 粒子の合成実験を行った結果、30 分間という短時間で炭素と複合化した LiMnPO_4/C の顆粒体を得ることに成功した。合成された粒子の粒子径は、 LiMnPO_4 の一次粒子径が約 20 nm であり、二次凝集粒子の顆粒体径が約 20 μm であった。実際に電極を作製した結果、ゾルゲル法および水熱合成法の粒子により作製した場合と比較して、高い電極密度を達成した。機械的手法で合成した粒子の粒子構造は、一次粒子が密に充填されているため電極を高密度化することができると考えられる。しかし、電池特性は理論値の 60% (100 mAhg^{-1})しか得られなかった。これは、顆粒体表面における一次粒子層が緻密に充填しているため、電解液が空隙

を浸透しにくいためであると考えられる。つまり、電解液と触れていない活物質が不活性部分となり、電池特性の低下を招いたものと推察され、その改善が電池特性向上に必要であることを指摘した。

第 6 章 LiMnPO_4 の熱安定性に関する検討

第 6 章では、オリビン型構造の熱安定性について解析した。 Li が脱離した後の MnPO_4 がポリアニオン部を有しているにもかかわらず、熱安定性が低いという懸念があるので、それについて、粒子内部の構造解析を、in-situ TEM で解析を行った。また、in-situ XRD および DSC の解析を組み合わせることで、熱に対する構造変化のメカニズムを解明した。そのメカニズムは以下の通りである。

構造変化の原因となる反応は、 MnPO_4 から $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ への構造変化に起因している。200℃ から粒子状にデンドライトが生成し、これは $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の微小結晶であった。これが熱分解の反応開始であり、温度を 300℃ まで上げるとデンドライトの数が増加する。この間に酸素脱離を伴い、300℃ でデンドライト形成およびそれに伴う酸素脱離量がピークを迎え、これは DSC の発熱ピークの最大ピーク温度とも一致する。さらに、350℃ ではデンドライト形状から球状に変化する。温度を 450℃ まで上げると、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が結晶相として確認できるまでに成長する。この解析によって、 LiMnPO_4 から Li が脱離した後の MnPO_4 は、200℃ から著しく不安定化することが明確となった。

以上より、本研究において LiMnPO_4 の粒子構造に焦点を当てることにより電池正極特性を向上させるとともに、リチウムイオン二次電池性能向上に資する基礎的な知見も得ることができた。また、基礎的な合成法の検討から実用化に向けた取り組みまで一貫して行うことで、

LiMnPO₄ 正極開発に向けた次の課題も明確となった。以上得られた研究成果は、リチウムイオン二次電池正極の性能向上に資するとともに、材料工学の今後の発展に寄与するものと考えられる。

謝辞

本研究を遂行し、博士論文をまとめるにあたり、終始御指導、御鞭撻頂きました大阪大学接合科学研究所・内藤牧男教授に謹んで御礼を申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、ご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻・田中敏宏教授、同専攻・藤原康文教授、接合科学研究所・阿部浩也准教授に心より御礼を申し上げます。

若輩者の私に研究の場を与えて頂き、社会人博士課程への貴重な機会を与えて下さったトヨタ自動車株式会社 電池研究部 射場英紀部長を始め、部員の皆様に謝意を表します。

本研究を進める上で、御協力を頂きました大阪大学接合科学研究所 近藤光特任研究員、奥宮正太郎特任講師に心より感謝致します。また、実験を行う上で御支援を頂きました、トヨタ自動車(株) 水野史則氏、山村英行氏、山上剛史氏、山本諒氏、森雄也氏、笹原香子氏の各氏にも改めて感謝を表します。

在学中お世話になりました研究室の皆様、また、秘書の村田千香子様にも数々の御協力を頂きました。ここに御礼を申し上げます。

本研究に使用する論文リスト

1. 題目：LiMnPO₄ 粒子の構造形成と電池特性に及ぼす炭素添加の影響

吉田淳、中西真二、射場英紀、阿部浩也、内藤牧男、粉体工学会誌、**48**
(2011) 473-478.

2. 題目：リチウムイオン二次電池特性に及ぼす LiMnPO₄ 粒子へのカーボン複合化の影響

吉田淳、中西真二、射場英紀、阿部浩也、内藤牧男、粉体工学会誌、**48**
(2011) 389-395.

3. 題目：Analysis of the size effect of LiMnPO₄ particles on the battery properties by using STEM-EELS

J. Yoshida, M. Stark, J. Holzbock, N. Hüsing, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, J. Power Sources **226** (2013) 122-126.

4. 題目：One-step mechanical synthesis of the nanocomposite granule of LiMnPO₄ nanoparticles and carbon

J. Yoshida, A. Kondo, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, Advanced Powder Technology, in press.

5. 題目 : Thermal Behavior of Delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ ($0 \leq x < 1$)

Structure for Lithium Ion Batteries

J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba, H. Abe, M. Naito, International Journal of Applied Ceramic Technology, in submitted.

