The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	機械的手法によるリチウムイオン二次電池用正極材料の作製とその特性評価
Author(s)	中村, 衣利
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55959
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

機械的手法によるリチウムイオン二次電池用正極材料の作製とその特性評価

中村 衣利

2016 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　序論 1

1.1　緒言 1
1.2　リチウムイオン二次電池の研究動向 5
1.2.1　リチウムイオン二次電池の原理 5
1.2.2　リチウムイオン二次電池用正極材料 8
1.2.3　正極材料粉体として提案する理想的な構造 11
1.2.4　全固体リチウムイオン二次電池 13
1.2.5　無機固体電解質 14
1.2.6　全固体リチウムイオン二次電池に期待される正極材料粉体の粒子構造 16
1.3　本論文の目的と構成 17
参考文献 19

第 2 章　機械的手法による $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の合成 23

2.1　緒言 23
2.2　実験方法 25
2.2.1　原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理 25
2.2.2　粉体特性評価方法 26
2.2.3　電池特性評価方法 29
2.3　実験結果と考察 31
2.3.1　機械的処理された粉体の特性評価 31
2.3.2　一次粒子の表面特性評価 31
2.3.3　$LiCoO_2$ 造粒体の液含浸性評価 32
2.3.4　電池特性評価 36
2.4　結論 42
参考文献 42

第３章　$LiCoO_2$ナノ粒子造粒体の合成に及ぼす原料種の影響 45

3.1　緒言 45
3.2　実験方法.....46
3.2.1　原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理.....46
3.2.2　固相反応法による合成.....48
3.2.3　粉体特性評価方法.....50
3.2.4　電池特性評価方法.....51
3.3　実験結果と考察 53
3.3.1　機械的処理された粉体の特性評価.....53
3.3.2　固相合成された粉体との比較.....54
3.3.3　電池特性評価.....59
3.4　結論 62
参考文献.....63

第４章　$LiCoO_2$ナノ粒子造粒体に及ぼす熱処理温度の影響 65

4.1　緒言 65
4.2　実験方法.....67
4.2.1　$LiCoO_2$ナノ粒子造粒体の機械的合成およびその熱処理.....67
4.2.2　粉体特性評価方法.....67
4.2.3　電池特性評価方法.....68
4.3　実験結果と考察 69
4.3.1　合成された$LiCoO_2$試料の粉体特性評価.....69
4.3.2　電池特性評価.....71
4.3.3　正極の微細構造観察.....75
4.4　結論 78
参考文献.....82

第５章　機械的手法による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成 85

5.1　緒言 85
5.2　実験方法.....86
5.2.1　$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の機械的合成およびその熱処理.....86
5.2.2　粉体特性評価方法 87
5.2.3　電池特性評価方法 88
5.3　実験結果と考察 90
5.3.1　合成試料の粉体特性評価.....90
5.3.2　電池特性評価.....92
5.4　結論 99
参考文献.....99

第６章　機械的手法による $LiCoO_2$/固体電解質ナノ粒子複合体の作製 101

6.1　緒言 101
6.2　実験方法.....102
6.2.1　機械的手法による $LiCoO_2$ 合成ならびに $LiCoO_2$/固体電解質粒子複合化....104
6.2.2　粉体特性評価方法 104
6.2.3　全固体リチウムイオン二次電池の特性評価方法.....105
6.3　実験結果と考察 106
6.3.1　合成 $LiCoO_2$ 試料の粉体特性評価 106
6.3.2　全固体リチウムイオン二次電池の特性評価 108
6.4　結論 115
参考文献.....115

第７章　総括 117

謝辞 121
本論文に使用する文献リスト 122

第1章 序論

1.1　緒言

リチウムイオン二次電池は、1990 年代に実用化されて以来、携帯電話やノートパソコンなどの小型機器用蓄電池として普及してきた。最近では、電気自動車や大型蓄電システムへの展開に向けた材料開発が活発になされる中、高性能かつ安全性の高い材料の開発に対する期待に加え、その合成プロセスの改良による低コスト化が望まれている。

リチウムイオン二次電池の電極材料としては一般に、正極にリチウムイオンを含む複合酸化物、負極に炭素系材料が用いられている[1]。電池の高性能化に向けた電極材料に使用する粉体の作製条件としては、リチウムイオンの拡散等の観点からナノ粒子の活用が必要である。しかし、ナノ粒子は凝集が生じやすく、正極の高密度化を妨げる。そこで、多孔質造粒体にすることで充填密度の向上と電解液の浸透性の向上が図られる。このような複合酸化物正極材料の一般的な合成プロセスとしては、炭酸塩や酸化物などの出発原料を混合し、高温での焼成を施す固相反応法が用いられている。固相反応法は量産に適しているが、焼成によるエネルギー消費が大きい。また、長時間の熱処理によって粒成長が進み、粒子が粗大化する。そのため、ナノ粒子やその造粒体を作製する場合には、粒子を微細化する解砕や、粒子同士を結合して粒子径を増大させる造粒などの多段階のプロセスを要する。このような背景から、より簡便かつエネルギー消費の少ない粉体合成プロセスの開発が望まれている。

固相反応法におけるエネルギー消費を低減させる試みとして、ボールミルなどによる原料粉体の微細化や均一化が前処理として行われ、固相反応に要する焼成温度の低温化や焼成時間の短縮がなされている[2-6]。しかしながら、ボールミルによる処理には一般的に長時間を要することや、その後の高温での焼成プロセスが避けられないこと

から、製造工程の簡略化や省エネルギー化には至っていない。また、ナノ粒子を直接合成する方法としては、水熱法[7]、ゾルゲル法[8]などの化学的手法が報告されている。しかし、これらの手法においても、洗浄や造粒、加熱処理などの多段階で複雑な工程が必要となっている。

一方、原料粉体にせん断力や圧縮力のような機械的エネルギーを外部から加えることで、外部から加熱することなく複合酸化物粒子を合成することが可能である。この手法は、Fig.1-1 に示すように、粒子の混合や合成、造粒などの工程をワンステップで行うことができ、固相反応法に比べて簡便で省エネルギーな複合酸化物合成プロセスである。粒子の微細化や混合に一般的に用いられるボールミルによる機械的処理では、機械的エネルギーが試料粉体だけでなく媒体ボールにも分配される。一方、摩砕式ミルとよばれる粉砕機による機械的処理では、媒体ボールを用いないことから、機械的エネルギーは試料粉体に効率よく与えられる。その結果、画期的に短時間の処理によって複合酸化物の合成を達成することができる。当研究室ではこれまで、摩砕式ミルを用いた機械的処理により、様々な複合酸化物粒子の合成に取り組んできた。例えば、ペロブスカイト型構造をもつマンガン酸ランタン[9]やチタン酸バリウム[10]、オリビン型構造をもつリン酸マンガンリチウム[11]において、数十分程度の短時間かつ非加熱でこれらのナノ粒子を合成できることを報告している。また、本手法はナノ粒子同士の複合化を行うこともできる。これまで、酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアが均一に混合された複合粒子[12]や、リン酸マンガンリチウム造粒体内にカーボンナノ粒子が均一に分散された複合造粒体[11]の作製を報告している。

以上の観点から、機械的手法を正極材料用ナノ粒子造粒体の合成に適用することによってリチウムイオン二次電池の電極材料の性能向上と低コスト化につながることが期待される。さらに、機械的手法のもつ粒子複合化の機能を積極的に活用すれば、次

世代の電池として注目されている全固体リチウムイオン二次電池用電極の製造プロセスへの展開も期待できる。

以下、本研究の対象となるリチウムイオン二次電池ならびに全固体電池の概要について述べる。

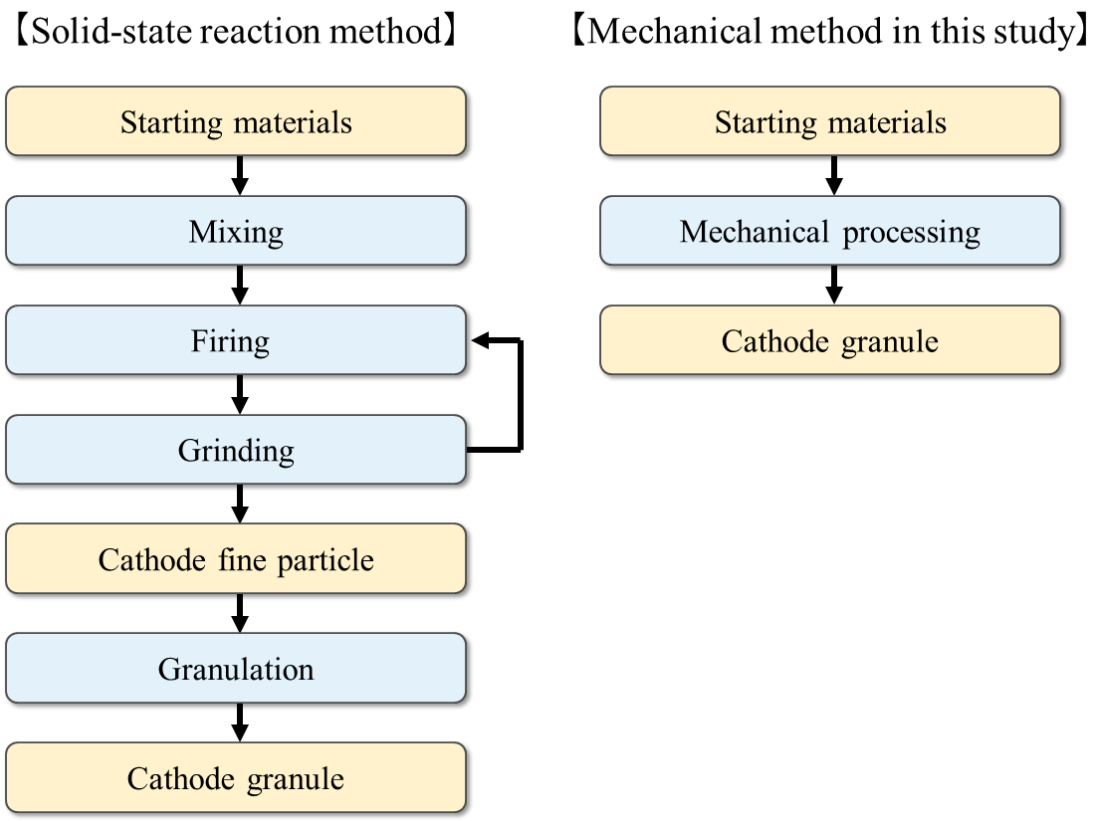


Fig. 1-1 Fabrication flow of cathode granule.

1.2　リチウムイオン二次電池の研究動向

1.2.1 リチウムイオン二次電池の原理

リチウムイオン二次電池は、正極活物質として Li イオンを含有する複合酸化物、負極活物質として炭素系材料、電解液として有機溶媒を用いた二次電池であり、Li イオンの挿入・脱離によって充放電が行われる。現在、正極活物質としてはコバルト酸リチウム（以下、$LiCoO_2$）、負極活物質としてグラファイトが一般的に用いられている。その動作原理を Fig. 1-2 に示す。正極の $LiCoO_2$ は充電によって Li イオンが脱離する。そして、脱離した Li イオンは負極のグラファイト層間へ移動する。電池反応式は次式で表される。

正極：$LiCoO_2 \leftrightarrows Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

負極：$6C + xLi^+ + xe^- \leftrightarrows Li_xC_6$

全体：$LiCoO_2 + 6C \leftrightarrows Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6$

ここで、電池反応の前後におけるギブズ自由エネルギーの変化と電池の起電力の間には次の関係が成り立つ。

$$\Delta G_r = -nFE$$

ΔG_r：ギブズ自由エネルギーの変化

F　：ファラデー定数

n　：反応に寄与する電子数

E　：起電力

これより、起電力は次式で見積もられる。

$$E = -\frac{\Delta G_r}{nF}$$

この起電力は、正極と負極の電極電位の差に相当する。電極電位は直接測定することはできないが、基準電極との電位差により評価される。具体的には、評価対象となる

電極と基準電極を組み合わせた電池を作製し、その起電力を測定する。基準電極としては、例えば金属 Li が用いられる。

電気化学的に利用できる最大の容量を理論容量とよび、次式に従って計算される。

$$C = \frac{F}{n'M}$$

F ：ファラデー定数

n' ：電子 1 mol あたりの反応に寄与する活物質の物質量

M ：活物質の分子量

このとき、$LiCoO_2$ およびグラファイトの理論容量はそれぞれ、

C_{LiCoO_2} = 96485 [C/mol] / (1×98 [g/mol]) = 985 [C/g] = 274 [mAh/g]

$C_{Graphite}$ = 96485 [C/mol] / (6×12 [g/mol]) = 1340 [C/g] = 372 [mAh/g]

と計算される。ここで、$LiCoO_2$ は後述するように、Li イオンを半分以上脱離すると結晶構造が不安定になる。そのため、実際には x<0.5 の範囲で使用されており、実容量は約 140 mAh/g 程度にとどまる。現状では、負極のグラファイトはすでに理論容量と同程度の容量が達成されていることから、リチウムイオン二次電池の高容量化に向けては正極側の実容量の向上が要求される。そこで、次に正極材料について紹介する。

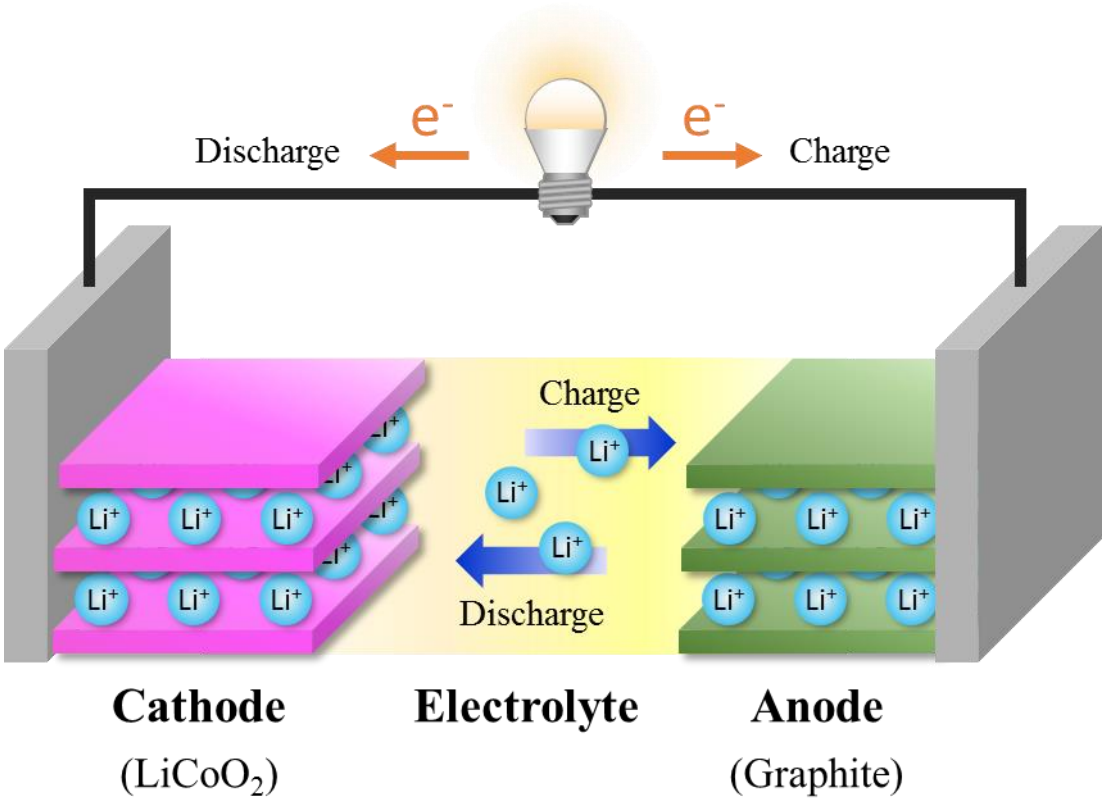


Fig. 1-2 Schematic illustration of lithium-ion secondary battery.

1.2.2 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の正極材料の構成元素としては、①リチウムイオン、②複数の価数をとることができる遷移金属イオン、③これらのカチオンの電荷を打ち消す対アニオンが必須である。作動電位が高く、エネルギー密度の高い正極を得るためには、遷移金属イオンとして酸化力が高くかつ軽量なイオンが望ましい。対アニオンとしては一般的に酸素イオンが用いられ、酸素イオンが最密充填構造をとることで高い体積エネルギー密度が得られる。これらの要素に基づき、これまで層状岩塩型の $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$、スピネル型の $LiMn_2O_4$ を中心とし、その派生材料も含めて様々な正極活物質の開発がなされてきた。さらに近年では、これらの正極材料の欠点を補う新しい正極活物質として、オリビン型 $LiFePO_4$ の開発がなされ、一部が実用化されている。Fig. 1-3 に代表的な正極活物質の結晶構造を示す。以下に代表的な正極材料を紹介する。

(1) 層状岩塩型化合物

現在、正極材料としては層状岩塩型の $LiCoO_2$ が一般的に用いられている[1]。$LiCoO_2$ の結晶構造では、Fig.1-3(a)に示すように、CoO_6 八面体の層間に Li イオンが存在し、充放電の際には Li イオンが二次元平面内を移動する。Li イオン層には他のイオンが存在しないため、拡散係数が高く、良好な電池特性を示す。作動電位は 3.8～4.0 V を示す。理論容量は 274 mAh/g であるが、Li イオンの脱離量が 0.5 を超えると相転移を起こし、結晶構造が不安定となる。そのため、良好なサイクル特性を維持するには、Li イオンの脱離量は 0.5 程度に制限され、その結果、実容量は約 140 mAh/g となる。工業的には固相反応法によって合成され、高品質なものを安定的に得られるという利点がある一方、コバルトが高価な上、毒性を有することから、電気自動車などの大型蓄電池としての展開にあたっては $LiCoO_2$ に代わる他の正極材料の開発が要求されている。

層状岩塩型の結晶構造をもつ他の正極材料としては $LiNiO_2$ が検討されてきた[13]。理

論容量は $LiCoO_2$ と同程度であるが、脱離可能な Li イオン量が 0.6 程度であるため、実容量は 160 mAh/g である。さらに、コバルトよりも安価で毒性の低いニッケルを用いることから、$LiCoO_2$ に比べてコスト的には有利である。しかし、合成時に Ni イオンの還元が生じやすいことから、Li イオンが欠損した不純物相が生成しやすいという課題がある。さらに、充放電に伴う構造変化や熱安定性が低いなどの理由から、実用化には至っていない。

$LiNiO_2$ 単独では実用化が難しいことから、$LiNiO_2$ と $LiCoO_2$ の特長を取り入れた材料として、両者の固溶体化合物である $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ が検討されている[14]。特に $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ は、充放電に対する構造の安定性に優れ、良好なサイクル特性を示すことが見出されている[15]。

このほか近年では、$LiNiO_2$ や $LiCoO_2$ に加えて Li_2MnO_3 の固溶体化合物が検討されている[14]。Li_2MnO_3 も層状岩塩型の結晶構造を有することから、この三者は固溶化が可能となっている。Li_2MnO_3 は高い理論容量（344 mAh/g）を示すものの、電気化学的に不活性であり、単独での利用は難しい。そこで、この三者を固溶化することにより、Li_2MnO_3 の高容量な性質と $LiNiO_2$ や $LiCoO_2$ の高活性な性質を取り入れる試みがなされてきた。中でも、Co の含有量を 3 分の 1 に減少させた $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ や[16, 17]、Co を用いない $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ は[18, 19]、高容量を達成し、熱安定性にも優れていることから、今後の応用が期待される材料である。

(2) スピネル型化合物

3 次元の骨格構造をもつスピネル型構造は、層状岩塩型の結晶構造に比べ、Li イオンの脱離に対する安定性が高い。スピネル型 $LiMn_2O_4$ の結晶構造では、MnO_6 八面体が 3 次元ネットワークを形成し、Li イオンは構造内を交差するように 3 次元的に移動する[20]。作動電位は 4.1 V と高く、理論容量は 148 mAh/g、実容量は約 100 mAh/g を示す。

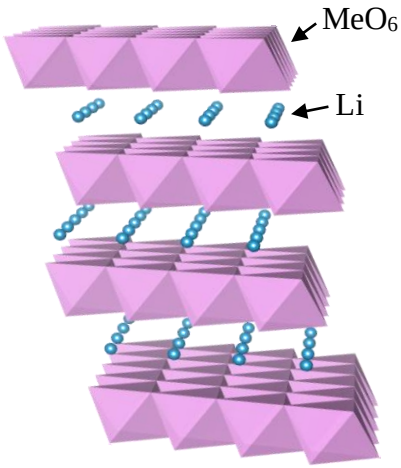
$LiCoO_2$ に比べ、$LiMn_2O_4$ では Mn を用いていることからコスト的に有利であり、3 次元結晶構造の安定性により充電時における熱安定性に優れているといった利点がある。欠点としてはサイクル特性が低いことであるが、その主な理由として、電解液中にわずかに発生するフッ化水素の影響による Mn^{3+} の溶出や、リチウム挿入による相転移が考えられている。そこで、粒子表面の被覆による Mn^{3+} 溶出の抑制や、Mn の一部を Al、Mg などの金属元素に置き換えることによる相転移の抑制などにより、サイクル特性を向上させる試みがなされている[21-24]。

近年では、スピネル型 $LiMn_2O_4$ における Mn の一部を他の遷移金属元素で置換することによって 5 V 級の高作動電位をもつ酸化物が見出されている。中でも $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は、4.7 V という高作動電位を有し、実容量は 130 mAh/g と比較的高く、サイクル特性も良好であることから、高電位正極材料としての実用化が期待されている。しかし、このような高電位での酸化反応により電解液が分解する問題点があるため、広い電位窓を有する電解液の開発が待たれる[25]。

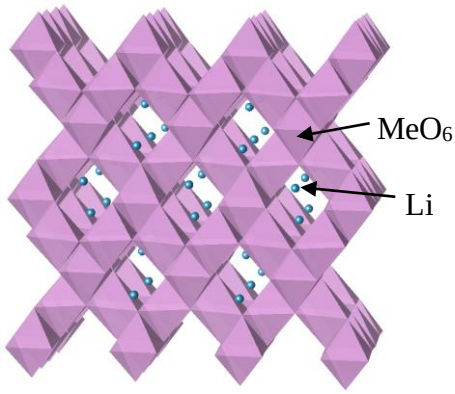
(3) オリビン型化合物

最近、オリビン型材料 $LiFePO_4$ が関心を集めている[26]。$LiFePO_4$ の結晶構造においては、P-O 間の強い共有結合によって Fe のイオン性が高くなり、その結果、Fe イオンの酸化還元を伴う材料としては比較的高い作動電位 3.5 V をもつ。理論容量は約 170 mAh/g であり、合成方法の工夫により理論容量に近い実容量が得られる。さらに、安価な Fe を用いるうえ、サイクル特性や熱安定性にも優れていることから、正極材料として実用化が開始されている。課題は、電子伝導性が 10^{-8} S/cm 程度と極めて低いことが挙げられるが、微粒子化による反応界面の増大や、炭素コーティングなどによる導電性の向上によって改善が図られている。

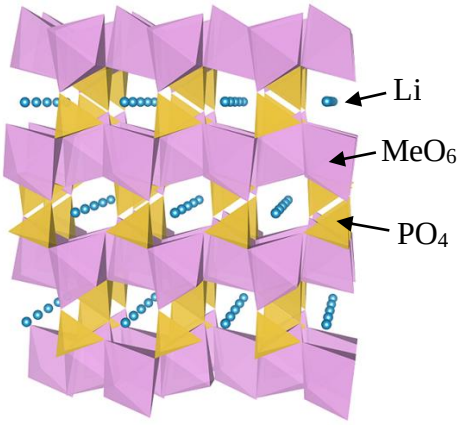
(a) Layered structure



(b) Spinel structure



(c) Olivine structure



(Me: transition metal element)

Fig. 1-3 Crystal structures of cathode materials for lithium-ion battery.

1.2.3 正極材料粉体として提案する理想的な構造

すでに緒言でも一部述べたが、正極材料粉体の粒子設計では、Fig. 1-4 に示すように、主として次の三つの要素が求められる。まず、①高速での充放電を可能にするため、活物質と電解液の反応界面を増大させるとともに、リチウムイオンの拡散距離を減少させること、すなわち、活物質粒子の微細化である。次に、②高エネルギー密度の電極作製を容易にするため、微細化された粒子を数μm から数十μm 程度の大きさに造粒しておくことである。このような造粒体は、粒子の凝集を軽減できるうえ、正極作製時の加圧によって高い充填密度の電極を得ることができる。そして、③活物質粒子間への電解液の浸透性を確保するため、多孔質構造であることが望ましい。以上の要素を同時に達成する粉体構造としては「ナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体構造」が適していると考えられる。

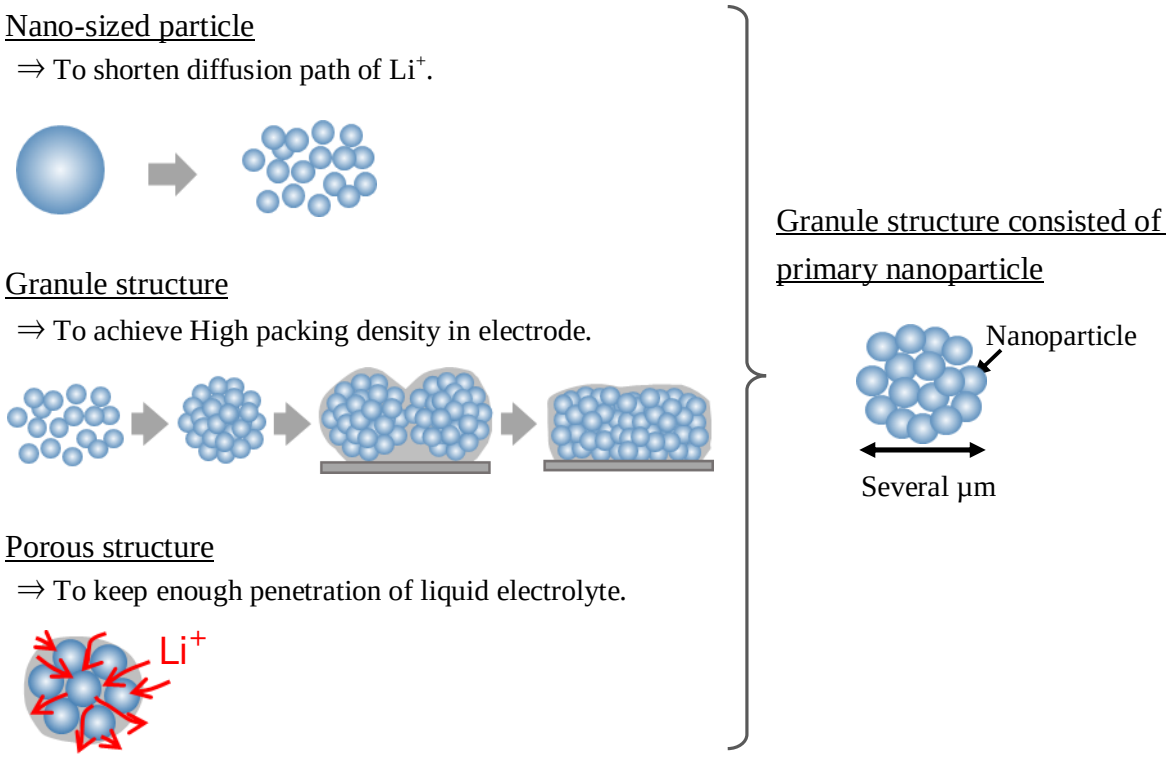


Fig. 1-4 Ideal structure for cathode powder.

1.2.4 全固体リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いという特長から、小型・軽量化が可能であるため、これまで携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器用の電源として活用されてきた。近年では、電気自動車などへの需要が高まり、大型蓄電池としての展開が期待されている。しかし、従来のリチウムイオン二次電池では、可燃性の有機電解液が用いられることから、より安全性の高い電解質の開発が活発に実施されている。中でも、有機電解液の代わりに難燃性固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池は、次世代の蓄電池として有望視されている。これまで主に検討されている全固体リチウムイオン二次電池の構造は、薄膜型とバルク型に大別される。その模式図を Fig. 1-5 に示す[27]。

薄膜型全固体電池は、化学蒸着法やパルスレーザー堆積法などの気相法を用いて作製される。気相法では活物質と固体電解質の良好な接合界面が構築できるうえ、薄膜化によって電解質層の抵抗が軽減されることから、良好な電池特性を示す。しかし、薄膜という性質上、大型蓄電池への展開は困難である。

一方、バルク型全固体電池では、活物質粒子と固体電解質粒子を混合した電極を用いる。活物質粒子の密度を向上させることによって、電池の大容量化が可能である。実用化に向けては、高いリチウムイオン伝導性をもつ固体電解質材料の開発に加え、活物質と固体電解質の良好な界面の構築が重要である。固体電解質としては、無機系固体電解質とポリマー系固体電解質に大別されるが、次項では無機系固体電解質について紹介する。

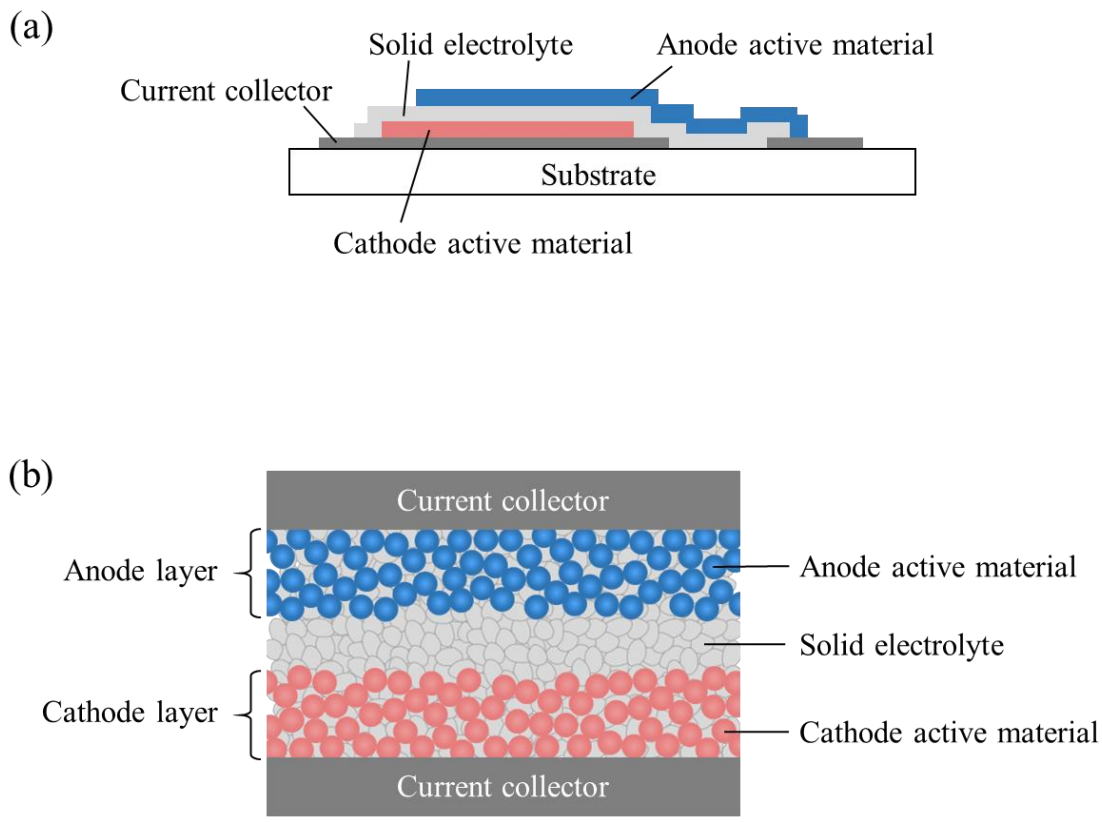


Fig. 1-5 Schematic illustration of all-solid-state lithium-ion batteries: (a) thin-film type and (b) bulk type.

1.2.5 無機固体電解質

電解質に要求される特性としては、リチウムイオン伝導性が高く、かつ、自己放電の抑制のため電子伝導性が低いこと、さらに分解電圧が高いことなどが挙げられる。無機固体電解質は結晶と非晶質に大別され、それぞれにおいて酸化物系材料と硫化物系材料が研究されている。現在、全固体リチウムイオン二次電池の電解質としては硫化物系材料が主流となっている。その理由として、硫化物系材料は、室温における加圧成形によって粒界抵抗の小さな成形体が得られること、分極率が酸化物よりも大きいため Li イオンの移動が容易となり、より高いリチウムイオン伝導性を示すこと、遷移金属を含まないため分解電圧が高いことなどが挙げられる。一方、酸化物系材料は、大気中で安定であるという利点があるが、粒界抵抗が大きいことが課題となっている。以下に無機固体電解質の種類と特徴を示す。

(1) 酸化物系結晶性固体電解質

酸化物系の結晶性固体電解質としては、NASICON 型、LISICON 型、ペロブスカイト型、ガーネット型が盛んに研究されてきた。中でも特に高いリチウムイオン伝導度を示すものとして、NASICON 型酸化物の $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（$3\times10^{-3}$ S/cm@r.t.）[28]、ペロブスカイト型酸化物の $La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}$（$1\times10^{-3}$ S/cm@r.t.）[29]が見出されている。しかし、これらに含まれる Ti イオンが還元されやすいことから、分解電圧が低くなり、電解質としての使用が困難となっている。一方、ガーネット型酸化物の $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は、高いリチウムイオン伝導度（3×10^{-4} S/cm@r.t.）を示すうえ、分解電圧が高いことから、電解質としての使用の期待が大きい材料である[30]。LISICON 型酸化物の $Li_{14}Zn(GeO_4)$は、高温において高いリチウムイオン伝導度を示すものの、室温における伝導度は著しく低下する[31]。

(2) 酸化物系非晶質固体電解質

酸化物系の非晶質固体電解質としては、Li_3PO_4 の酸素の一部を窒素で置換した LIPON と呼ばれる非晶質薄膜がスパッタリング法により作製され、薄膜型全固体電池の電解質として用いられている[27, 32]。しかし、そのリチウムイオン伝導度は 10^{-6} S/cm@r.t.程度と低いことから、バルク型全固体電池への展開は難しいといわれる。

(3) 硫化物系結晶性固体電解質

LISICON 型酸化物の酸素を硫黄で置き換えた LISICON 型硫化物では、高イオン伝導度を示す固溶体を得ることができる。中でも、$Li_{4+x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系固溶体は高いイオン伝導度（2.2×10^{-3} S/cm@r.t.）を示すことから、電解質としての使用が期待されている[33]。

(4) 硫化物系非晶質固体電解質

硫化物系の非晶質固体電解質としては、Li_2S-SiS_2 系や、これに LiI、Li_3PO_4、Li_4SiO_4 などを加えた系において、リチウムイオン伝導度が 10^{-3} S/cm@r.t.以上を示す[34]。このほか、非晶質の一部を結晶化させたガラスセラミックス系の材料として、Li_2S-P_2S_5 系が高いイオン伝導度を示すことが見出されている。

1.2.6 全固体リチウムイオン二次電池に期待される正極材料粉体の粒子構造

Fig. 1-5(b)に示すように、バルク型全固体電池の電極層は、活物質粒子と固体電解質粒子の混合粉体から形成される。活物質粒子間、あるいは活物質と固体電解質の粒子間におけるリチウムイオンの良好な伝導経路の構築は、全固体電池の特性向上において重要であると考えられる。さらに、硫化物系固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池では、活物質である $LiCoO_2$ と硫化物固体電解質との界面において、空間電荷層とよばれる抵抗層が生成し、電池特性の低下の原因のひとつとなっている[35]。空間電荷層の形

成は、$LiCoO_2$ と硫化物固体電解質間におけるリチウムイオン親和力の差が大きいこと、かつ、$LiCoO_2$ が電子伝導性を有することに起因する。したがって、$LiCoO_2$ と硫化物固体電解質の間に電子伝導性を持たない酸化物固体電解質層を介在させることにより、高抵抗の空間電荷層の形成を抑制すると考えられる。このような観点から、$LiCoO_2$ 粒子表面に $LiNbO_3$ などの緩衝層を被覆することなどにより、電池特性の向上が期待される[36-38]。

1.3　本論文の目的と構成

機械的手法による複合酸化物の合成は、リチウムイオン二次電池の正極として用いられるナノ粒子造粒体の作製を実現する簡便かつ省エネルギーの画期的なプロセスとして有望である。さらには、このナノ粒子造粒体合成プロセスを基礎として、全固体リチウムイオン二次電池用電極材料作製への展開も期待される。そこで、本論文では、機械的手法によるリチウムイオン二次電池用正極材料の合成を試みるとともに、その粉体特性、ならびに電極作製後の電極特性評価を行うことを研究目的とした。本論文の構成は、以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景と目的を示した。

第 2 章では、機械的手法による層状岩塩型 $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の合成を試みた。出発原料としては Li_2CO_3 と Co_3O_4 を用い、得られた試料の粉体特性ならびに電池特性の評価を行った。さらに、一次粒子の表面構造ならびに造粒体内部への電解液含浸性について調査し、電池特性への影響を考察した。

第 3 章では、機械的手法による $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の合成に及ぼす原料粉体の影響を検討するため、リチウム原料種として Li_2O を用いた合成実験を行った。得られた結果を、固相反応による合成結果と比較することにより、本法による反応プロセスを考察した。さらに、機械的処理における処理時間ならびにカーボン添加の影響についても

検討を行い、それぞれの因子が $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体、ならびに電池特性に及ぼす影響を考察した。

第 4 章では、機械的手法により合成された $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体に対して熱処理を行い、その熱処理温度が粉体特性ならびに電池特性へ及ぼす影響について検討を行った。ここでは、熱処理された $LiCoO_2$ を用いて作製された正極において、その正極断面の微細構造観察を行うことによって電池特性に及ぼす電極構造の影響も考察した。

第 5 章では、機械的手法による他の正極材料の合成への可能性を検討するため、高電位の活物質として注目されるスピネル型の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成を試みた。得られた粉体、ならびに電極の特性評価を行うことにより、機械的手法が $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ナノ粒子造粒体の合成に及ぼす影響を検討した。

第 6 章では、全固体リチウムイオン二次電池用正極材料製造プロセスへの機械的手法の適用可能性を検討するため、$LiCoO_2$ と $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ から構成される複合ナノ粒子造粒体の作製を試みた。$LiCoO_2/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（LATP）複合ナノ粒子造粒体を正極材料として用いた全固体リチウムイオン二次電池の特性と、LATP を含まない $LiCoO_2$ 造粒体を正極材料として用いた場合の電池特性を比較し、複合ナノ粒子造粒体構造が全固体電池の特性に及ぼす影響を検討した。

第 7 章では、本研究を総括し、今後の課題について述べた。

参考文献

[1] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 783-789.

[2] W.T. Jeong, K.S. Lee, Synthesis and structural characteristics of $LiCoO_2$ powders prepared by mechanical alloying of $LiOH{\cdot}H_2O$ and $Co(OH)_2$, *J. Alloys Compd.* **322** (2001) 205-210.

[3] N.V. Kosova, V.F. Anufrienko, T.V. Larina, A. Rougier, L. Aymard, J.M. Tarascon, Disordering and electronic state of cobalt ions in mechanochemically synthesized $LiCoO_2$, *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 56-64.

[4] W.T. Jeong, K.S. Lee, Electrochemical cycling behavior of $LiCoO_2$ cathode prepared by mechanical alloying of hydroxides, *J. Power Sources* **104** (2002) 195-200.

[5] L.J. Ning, Y.P. Wu, S.B. Fang, E. Rahm, R. Holze, Materials prepared for lithium ion batteries by mechanochemical methods, *J. Power Sources* **133** (2004) 29-242.

[6] E. Grigorova, T.S. Mandzhukova, M. Khristov, M. Yoncheva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, Soft mechanochemically assisted synthesis of nano-sized $LiCoO_2$ with a layered structure, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 7106-7113.

[7] D. Larcher, M. R. Polacin, G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, Electrochemically active $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ made by cationic exchange under hydrothermal conditions, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 408-417.

[8] Z.S. Peng, C.R. Wan, C.Y. Jiang, Synthesis by sol–gel process and characterization of $LiCoO_2$ cathode materials, *J. Power Sources* **72** (1998) 215-220.

[9] K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito, Mechanochemical synthesis of $LaMnO_{3+\delta}$ fine powder assisted with water vapor, *Mater. Lett.*, **60** (2006) 1399-1402.

[10] S. Ohara, A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles, *Mater. Lett.* **62** (2008) 2957-2959.

[11] J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba, A. Kondo, H. Abe, M. Naito, One-step mechanical synthesis of the nanocomposite granule of $LiMnPO_4$ nanoparticles and carbon, *Adv. Powder Technol.* **24** (2013) 829-832.

[12] K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito, Enhanced electrochemical activity and long-term stability of Ni–YSZ anode derived from NiO–YSZ interdispersed composite particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 1119-1124.

[13] M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, P. Groves, Synthesis and structural characterization of the normal spinel $Li[Ni_2]O_4$, *Mater. Res. Bull.* **20** (1985) 1137-1146.

[14] C. Delmas, I. Saadoune, Electrochemical and physical properties of the $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ phases, *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 370-375.

[15] I. Saadoune, C. Delmas, On the $Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ system, *J. Solid State Chem.* **136** (1998) 8-15.

[16] T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for lithium-ion batteries, *Chem. Lett.* **30** (2001) 642-643.

[17] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **119-121** (2003) 171-174.

[18] T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered lithium insertion material of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$: a possible alternative to $LiCoO_2$ for advanced lithium-ion batteries, *Chem. Lett.* **30** (2001) 744-745.

[19] Z.H. Lu, Z.H. Chen, J.R. Dahn, Lack of cation clustering in $Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O_2$ ($0 < x \leq 1/2$) and $Li[Cr_xLi_{(1-x)/3}Mn_{(2-2x)/3}]O_2$ ($0 < x < 1$), *Chem. Mater.* **15** (2003) 3214-3220.

[20] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, J.B. Goodenough, Electrochemical extraction of lithium from $LiMn_2O_4$, *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 179-187.

[21] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, The spinel phases $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Co, Cr, Ni) as the cathode for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 178-

182.

[22] R. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells, *Solid State Ionics* **69** (1994) 59-67.

[23] K. Ariyoshi, E. Iwata, M. Kuniyoshi, H. Wakabayashi, T. Ohzuku, Lithium aluminum manganese oxide having spinel-framework structure for long-life lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A557-A560.

[24] T. Ogihara, M. Ogata, K. Katayama, Y. Azuma, N. Mizutani, Electrochemical properties of spherical, porous $LiMn_{2-x}Mg_xO_4$ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Electrochemistry* **68** (2000) 162-166.

[25] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, Synthesis and electrochemistry of $LiNi_xMn_{2-x}O_4$, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 205-213.

[26] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho - olivines as positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1188-1194.

[27] J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans, Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ionics* **135** (2000) 33-45.

[28] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ($Li_{1+X}M_XTi_{2-X}(PO_4)_3$, M = Al, Sc, Y, and La) systems, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 590-591.

[29] Y. Inaguma, L.Q. Chen, M.Itoh, T. Nakamura, Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity, *Solid State Ionics* **70** (1994) 196-202.

[30] V. Thangadurai, W. Weppner, $Li_6ALa_2Nb_2O_{12}$ (A=Ca, Sr, Ba): A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 411-418.

[31] H.Y.P. Hong, Crystal structure and ionic conductivity of $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ and other new Li^+

superionic conductors, *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 117-124.

[32] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4463-4492.

[33] R. Kanno, M. Murayama, Lithium ionic conductor thio-LISICON: The Li_2S-GeS_2-P_2S_5 system, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A742-A746.

[34] M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada, S. Kondo, Superionic conduction in rapidly quenched Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4 glasses, *J. Ceram. Soc. Japan* **101** (1993) 1315-1317.

[35] K. Takada, Progress and prospective of solid-state lithium batteries, *Acta Mater.* **61** (2013) 759-770.

[36] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2226-2229.

[37] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, $LiNbO_3$-coated $LiCoO_2$ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1486-1490.

[38] A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Modification of interface between $LiCoO_2$ electrode and Li_2S-P_2S_5 solid electrolyte using Li_2O-SiO_2 glassy layers, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A27-A32.

第2章 機械的手法による $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の合成

2.1　緒言

層状岩塩型 $LiCoO_2$ は、Mizushima らによってリチウムイオンの脱離・挿入反応が見出されて以来、リチウムイオン二次電池の正極活物質として広く利用されている[1]。$LiCoO_2$ は工業的には固相反応法によって合成され、一般的に 800 ºC 以上での焼成が行われている[2-6]。正極の作製においては、$LiCoO_2$ の一次粒子径の微細化によって反応界面を増大させ、さらに一次粒子から多孔質造粒体を作製して電極への充填密度を増加させる工夫によって電池性能の向上が図られている。そのため、固相反応法による $LiCoO_2$ 粉体の製造工程では、原料粉体の混合、焼成、解砕、造粒等の多段階のプロセスが必要となる。このような背景から、より簡便でエネルギー消費の少ない粉体合成プロセスの開発が望まれている。

過去の研究では、$LiCoO_2$ ナノ粒子の合成手法として、水熱法[7]、ゾルゲル法[8]、共沈法[9]などの様々な化学的手法が報告されているが、いずれにしても高品質の $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体を得るには、高温での熱処理や複雑で多段階のプロセスを必要とする。

一方、機械的手法による合成は、$LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の作製プロセスを簡素化するとともに、消費エネルギーを低減する画期的な手法として期待される。$LiCoO_2$ の機械的手法による合成は、Fernandez-Rodriguez らにより初めて報告された[10]。彼らは $LiOH・H_2O$ 粉体と $Co(OH)_2$ 粉体を出発原料とし、遊星ボールミルを用いて 10 h の機械的処理を行うことにより原料粉体の活性化を行い、引き続く熱処理によって $LiCoO_2$ を合成した。他の研究グループにおいても、機械的処理による原料粉体の微細化と均一化により、固相反応における焼成時間の短縮や焼成温度を低下させる試みがなされている[11-15]。しかし、非加熱かつ短時間での合成には至っていない。また、機械的処理

にボールミルを用いる場合には、ボールの摩耗によるコンタミネーションも懸念される。

そこで本章では、Li_2CO_3 と Co_3O_4 を原料粉体とし、摩砕式ミルを用いた機械的手法によって、ナノ粒子を一次粒子とする $LiCoO_2$ 多孔質造粒体のワンステップ合成を試みた。さらに、一次粒子の表面特性ならびに造粒体への電解液の浸透性を調べ、電池特性への影響を考察した。

2.2　実験方法

2.2.1 原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理

原料粉体には市販の Li_2CO_3 粉体（純度 99%、Sigma-Aldrich）および Co_3O_4 粉体（純度 99.8%、Sigma-Aldrich）を用いた。Li_2CO_3 粉体および Co_3O_4 粉体の比表面積は 2.2.2 に示す BET 法により測定し、それぞれ 1 m^2/g、42 m^2/g であった。これらの値から(2.1)式により計算された換算粒子径は、それぞれ 2 μm、23 nm であった。Fig. 2-1 に原料粉体の SEM 写真を示す。Fig. 2-1(a)に示すように、SEM によって観察された Li_2CO_3 の大きさは、比表面積から求めた換算粒子径と同程度であった。一方、Fig. 2-1 (b)より、Co_3O_4 はナノ粒子であり、凝集体を形成していた。また、機械的処理時の粒子間の凝集を軽減する目的で、ケッチェンブラック（カーボン）（比表面積 S_w= 840 m^2/g、 ECP、LION）を使用した[16]。原料粉体は原子比で[Li] : [Co] = 1 : 1、合計 50 g となるよう秤量し、さらに、ケッチェンブラックを 0.3 mass%添加し、摩砕式ミルに投入した。

粉体への機械的処理には、摩砕式ミルと呼ばれる粉砕機を使用した。Fig. 2-2 に摩砕式ミルの模式図を示す[17]。容器（内径 80 mm）の内部には、ある曲率を持った先端部を有するローターを設置した。このローターを高速で回転させることによって、容器内壁とローターとの間（間隔 1 mm）の粉体層に強力な圧縮力とせん断力を繰り返し与えることができる。容器およびローターの材質はともに SUS304 である。処理中の容器温度は、容器の外表面に設置した熱電対により測定した。

摩砕式ミルによる粉体処理は、最大回転数 4000 rpm、処理時間 30 min で行った。粉体処理における摩擦熱により容器の外表面の温度は上昇し、その最高到達温度は 480 ºC であった。

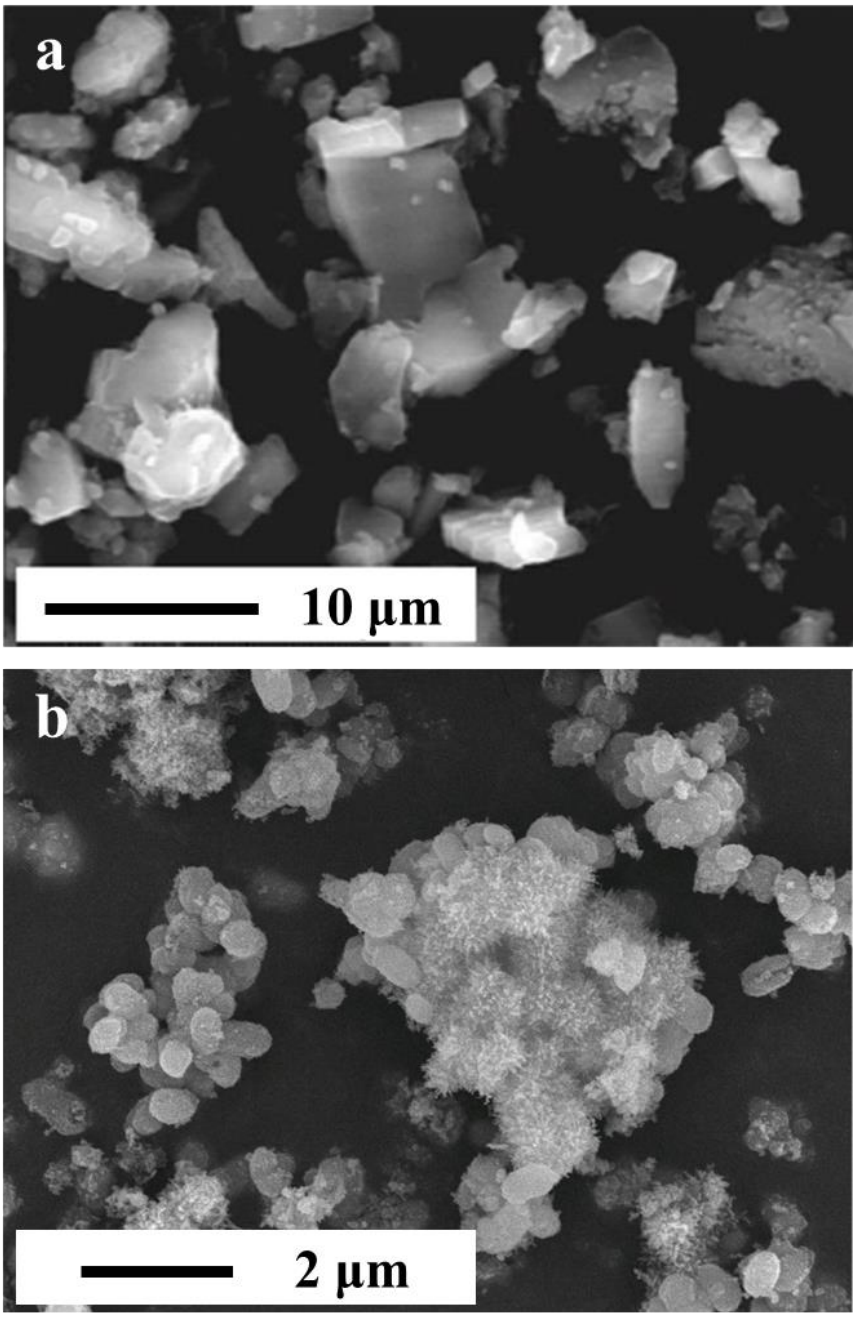


Fig. 2-1 SEM images of (a) Li_2CO_3 and (b) Co_3O_4 starting powders.

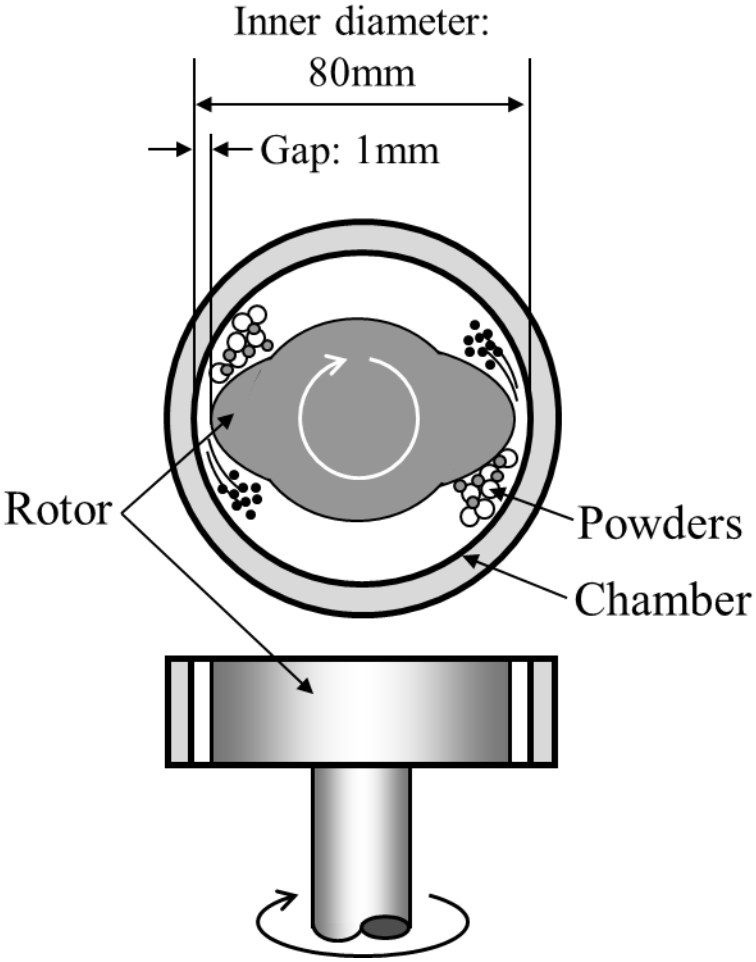


Fig. 2-2 Schematic illustration of attrition-type milling apparatus.

2.2.2 粉体特性評価方法

摩砕式ミルによる機械的処理によって得られた合成粉体について、各種の特性評価を行った。まず、合成粉体の比表面積（S_w）は窒素吸着測定（ASAP 2010、マイクロメリティックス）から BET 法を用いて算出した。得られた比表面積から、換算粒子径（d_{BET}）を次式(2.1)より求めた。

$$d_{BET}=6/(\rho \cdot S_w) \qquad (2.1)$$

ここで、ρ は粉体の真密度である。

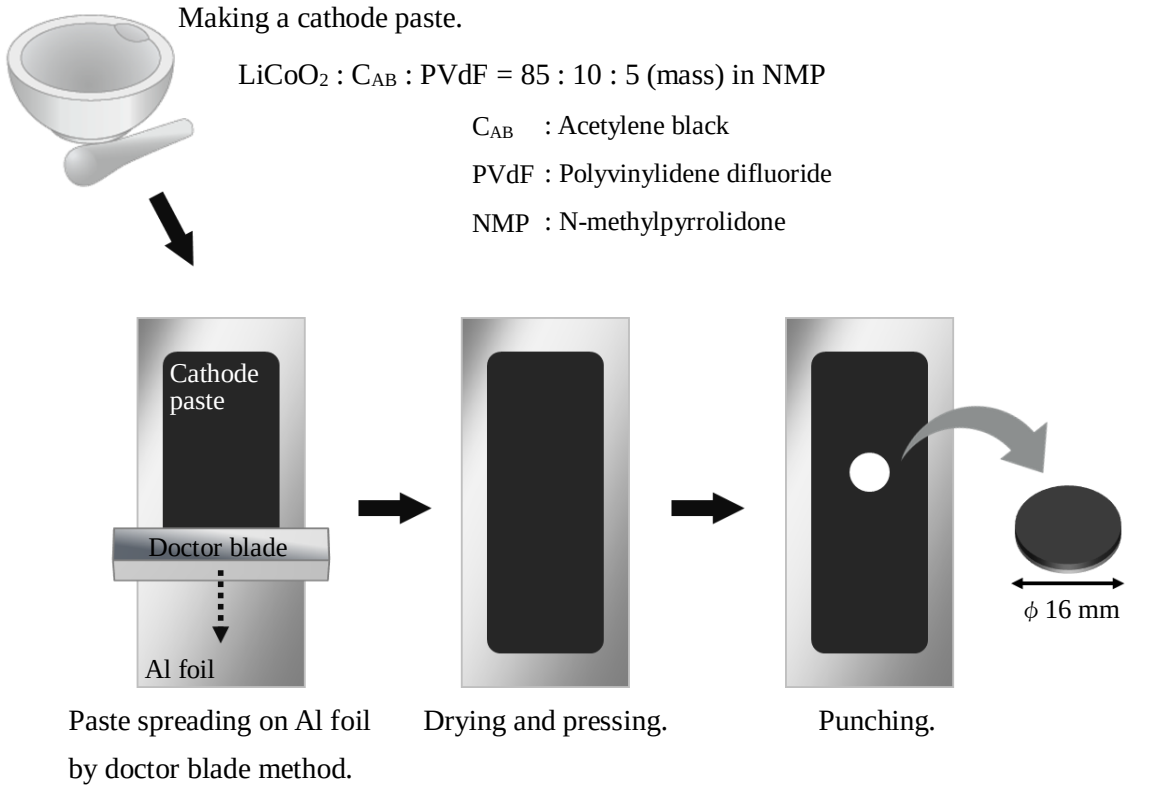
また、X 線回折（XRD）（D2Phaser、ブルカーエイエックスエス）による結晶構造評価を行った。XRD は、Cu-Kα 線により出力 0.3 kW、電流値 10 mA、スキャン速度 12 °/min の条件で測定した。さらに、粒子の形態は走査型電子顕微鏡（SEM）（ERA8800FE 、ELIONIX）ならびに高角円環状暗視野（HAADF）検出器を付属した暗視野走査透過電子顕微鏡（STEM）（TITAN80-300、FEI）により観察した。造粒体断面の SEM 観察用の薄切試料はミクロトームによって作製した。また、STEM 観察用の薄切試料は集束イオンビーム（FIB）によって作製した。一次粒子の化学結合状態は、電子エネルギー損失分光（EELS）（GIF Tridium、Gatan）により評価した。

合成された造粒体への電解液の浸透性は、マーカー化合物を用い、次のように評価した。まず、リンタングステン酸 $H_3(PW_{12}O_{40})\cdot nH_2O$ 粉体を、電解液の有機溶媒であるエチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）混合液 [30:30:40 (vol.)] に溶解させた。この溶液に合成された粉体を浸漬させた後、ろ過を行い、乾燥させた。乾燥後の造粒体は FIB によって薄切加工して、エネルギー分散型 X 線分光法（EDX）によってタングステン元素の分布を調べた。

2.2.3 電池特性評価方法

合成された $LiCoO_2$ 粉体から正極を作製し、金属リチウムを負極とした CR2032 型コインセル（直径 20 mm、厚さ 3.2 mm）を組み立て、電池特性評価を行った。正極の作成手順およびコインセルの構成を Fig. 2-3 に示す。正極は以下のように作製した。合成した $LiCoO_2$ 粉体は導電助剤としてアセチレンブラック（カーボン）（電気化学工業）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（クレハ）とともに、85 : 10 : 5 (mass) の割合で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン（ナカライテスク）を加え、乳鉢を用いて混錬することにより正極ペーストを調製した。これをドクターブレード法によってアルミ箔（厚さ 20 μm）上に塗布し、120 ºC で真空乾燥させた。その後、アルミ箔ごと直径 16 mm の円形に打ち抜き、約 5 ton の線圧でロールプレスを施したものを正極とした。得られた正極の厚さを測定し、電極密度を計算した。コインセルの組み立てはアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。電解液には、EC-DMC-EMC 混合液 [30:30:40 (vol.)] を溶媒とする 1 M $LiPF_6$ 溶液（キシダ化学）を使用した。

作製したコインセルの充放電試験は、室温で定電流（CC）モードにより行った。充電および放電のカットオフ電圧はそれぞれ 4.4 V および 3.0 V とし、充放電のレートは 0.1 C とした。また、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定は、走査速度 0.2 mV/s で行った。



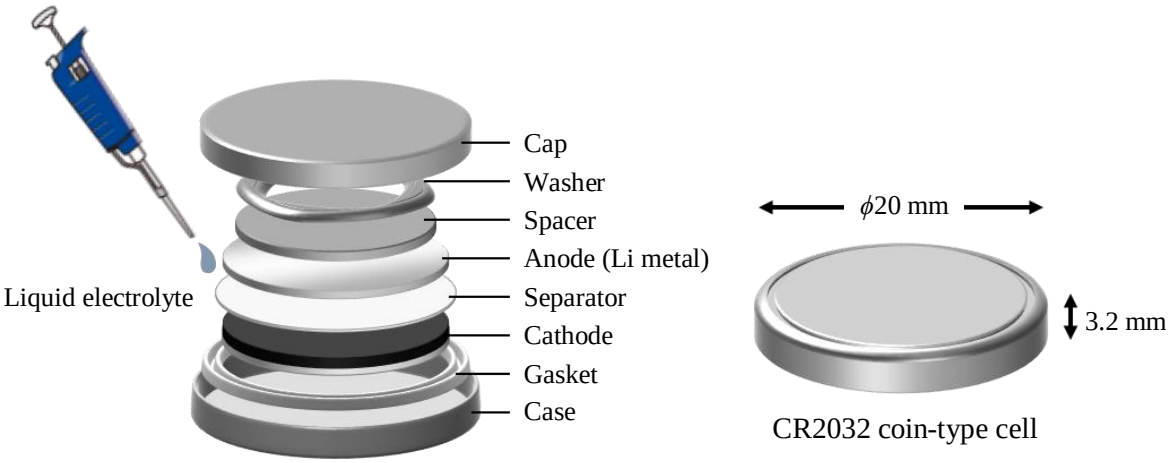


Fig. 2-3 Procedure for making a cathode and components of a coin cell.

2.3　実験結果と考察

2.3.1 機械的処理された粉体の特性評価

Fig. 2-4 に原料粉体および機械的処理された粉体試料の XRD パターンを示す。処理後の粉体試料のピーク位置は、すべて層状岩塩型 $LiCoO_2$（R-3m、ICDD No. 050-0653）のピーク位置と一致した。このことから、外部加熱を施すことなく 30 min の機械的処理によって単相の $LiCoO_2$ が合成できることが示された。

合成された $LiCoO_2$ 粉体の比表面積は 3.2 m^2/g であり、d_{BET} は 0.4 μm であった。このことから、合成された $LiCoO_2$ 粉体の一次粒子はナノサイズであることが推測される。Fig. 2-5(a)に、合成された $LiCoO_2$ 粉体の断面の SEM 写真を示す。約 20 μm の造粒体であり、その内部にナノサイズの一次粒子が存在することが観察された。Fig. 2-5(b)に、造粒体内部の STEM 写真を示す。観察された一次粒子の大きさは約 50～200 nm であった。これらの一次粒子は高密度で充填されていたものの、一次粒子間には空隙も認められた。SEM および STEM の観察結果から、機械的手法により合成された $LiCoO_2$ 粉体は、一次粒子が比較的高い密度で充填された多孔質造粒体であることが明らかになった。

2.3.2 一次粒子の表面特性評価

合成された $LiCoO_2$ の一次粒子の表面特性を評価するため、一次粒子の EELS 線分析を行った。Fig. 2-6(a)に、EELS 分析を行った一次粒子の STEM 写真を示す。EELS スペクトルの測定は、図に示された矢印に沿って、一次粒子の表面から内部の方向へ 2 nm ごとに実施した。その EELS スペクトルの測定結果を Fig. 2-6(b)に示す。また、参照スペクトルとして用いた CoO および $LiCoO_2$ の EELS スペクトルを Fig. 2-6(c)に示す。一次粒子の表面および内部における EELS スペクトルの形状には明確な差が認められた。これらの EELS スペクトルのピークは CoO および $LiCoO_2$ の参照スペクトルのピークとよく一致した。表面付近の EELS スペクトルは、主として CoO で構成され、粒子内部

へ進むに従って CoO に帰属されるピークの強度は徐々に低下し、$LiCoO_2$ のピーク強度が増加した。この結果を明確にするため、多変量解析を行い、CoO および $LiCoO_2$ の相対濃度を計算した。その結果を Fig. 2-6(d)に示す。一次粒子の表面から 6 nm までの領域において、CoO が多く存在することが明らかになった。

CoO の生成過程として、二つの可能性が考えられる。一つは、原料 Co_3O_4 の分解による CoO の形成である。Co_3O_4 は Co^{2+} と Co^{3+} の混合原子価化合物である。$LiCoO_2$ を化学量論量の Li_2CO_3 および Co_3O_4 から合成する際には、Co^{2+} から Co^{3+} への酸化反応が伴い、反応雰囲気から少量の酸素を取り込む必要がある。一方、本実験においては、粒子の凝集を抑制する目的で添加したケッチェンブラックにより、わずかに還元性雰囲気が生じていると考えられる。その結果、Co^{2+} の酸化がやや不十分となり、わずかに CoO(Ⅱ)相が生成したと推察される。もう一つの可能性は、合成された $LiCoO_2$ からのリチウムの蒸発によるものである。機械的処理時には粒子間の接触点において摩擦熱が発生し、その結果、粒子界面の温度は粉体試料全体の温度に比べて著しく上昇する[18]。$LiCoO_2$ からリチウムの蒸発が生じる温度は約 900 ºC である[19]。本実験における摩砕式ミルの容器の外表面の最高到達温度が 480 ºC であったことから、粒子界面ではさらに高温に達していたと考えられ、リチウムの蒸発温度を超えた結果、粒子表面にリチウム欠損が生じた可能性も考えられる。

電池特性の向上にむけては、処理時間の短縮や、機械的処理時の摩擦熱による温度上昇の抑制などにより、一次粒子の表面におけるリチウム欠損を軽減する必要があると考えられる。

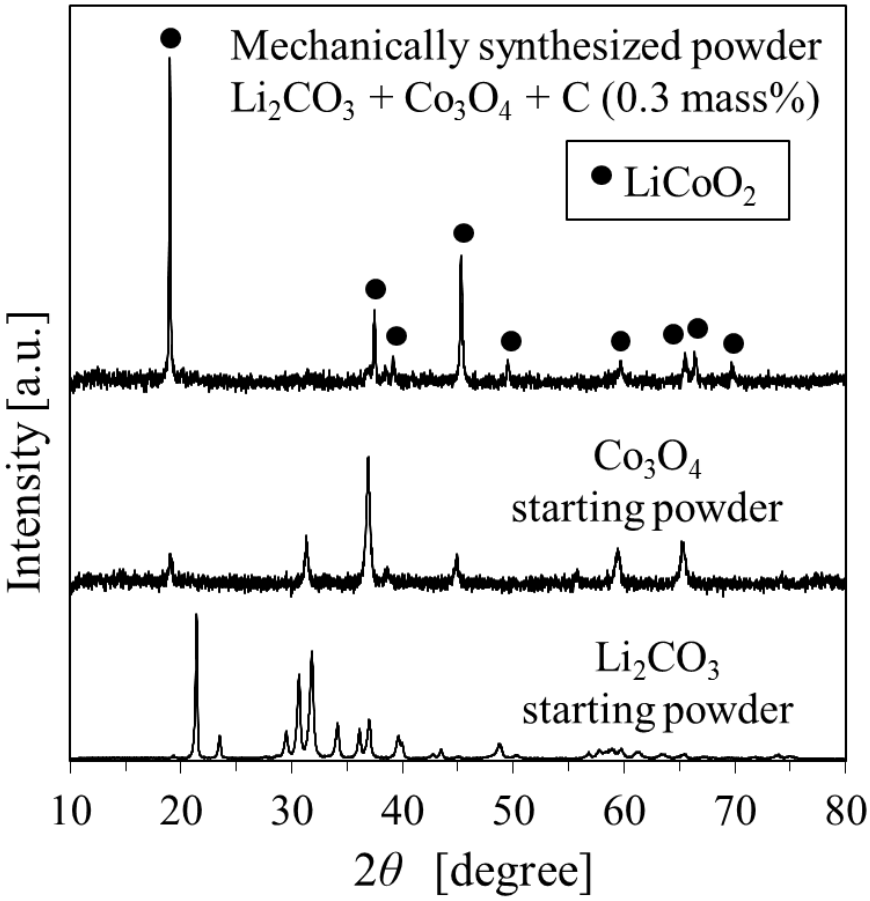


Fig. 2-4 XRD patterns of the starting powders and the product obtained by one-pot mechanical method.

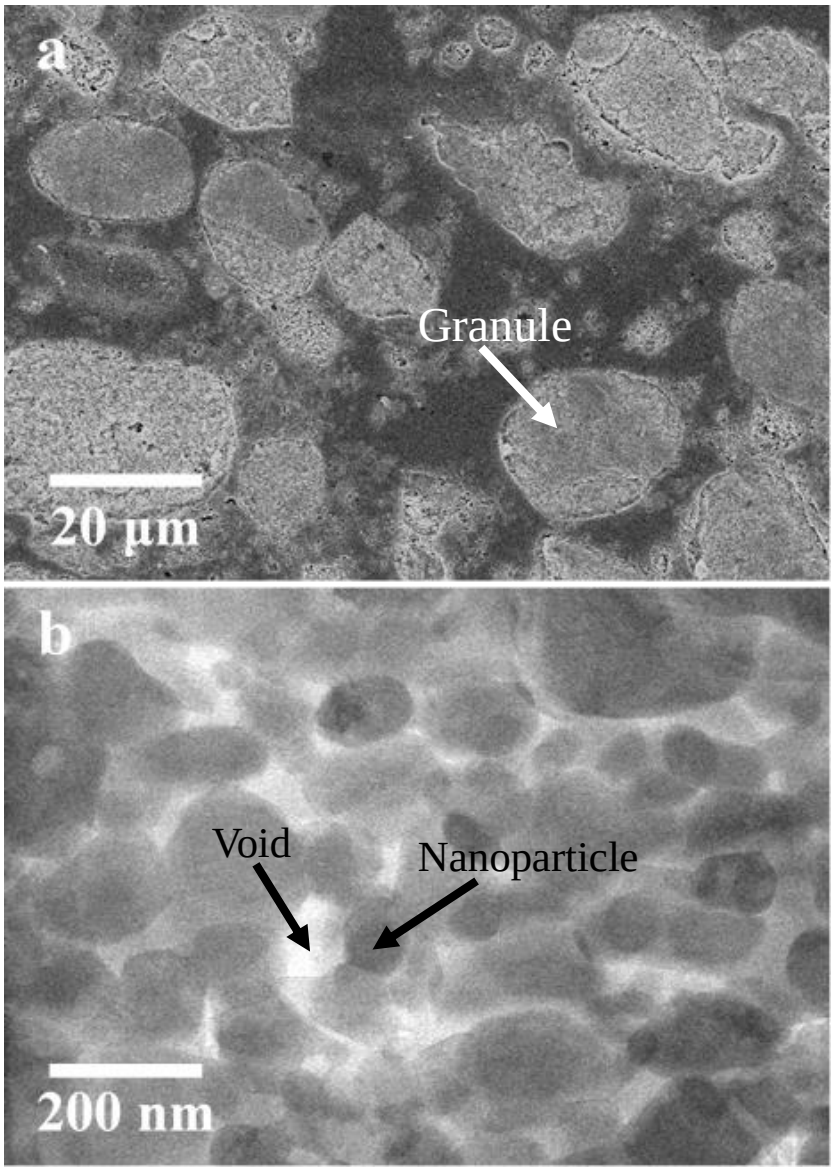


Fig. 2-5 SEM cross section view of the synthesized $LiCoO_2$ granules and (b) STEM image of the primary particles in the $LiCoO_2$ granule.

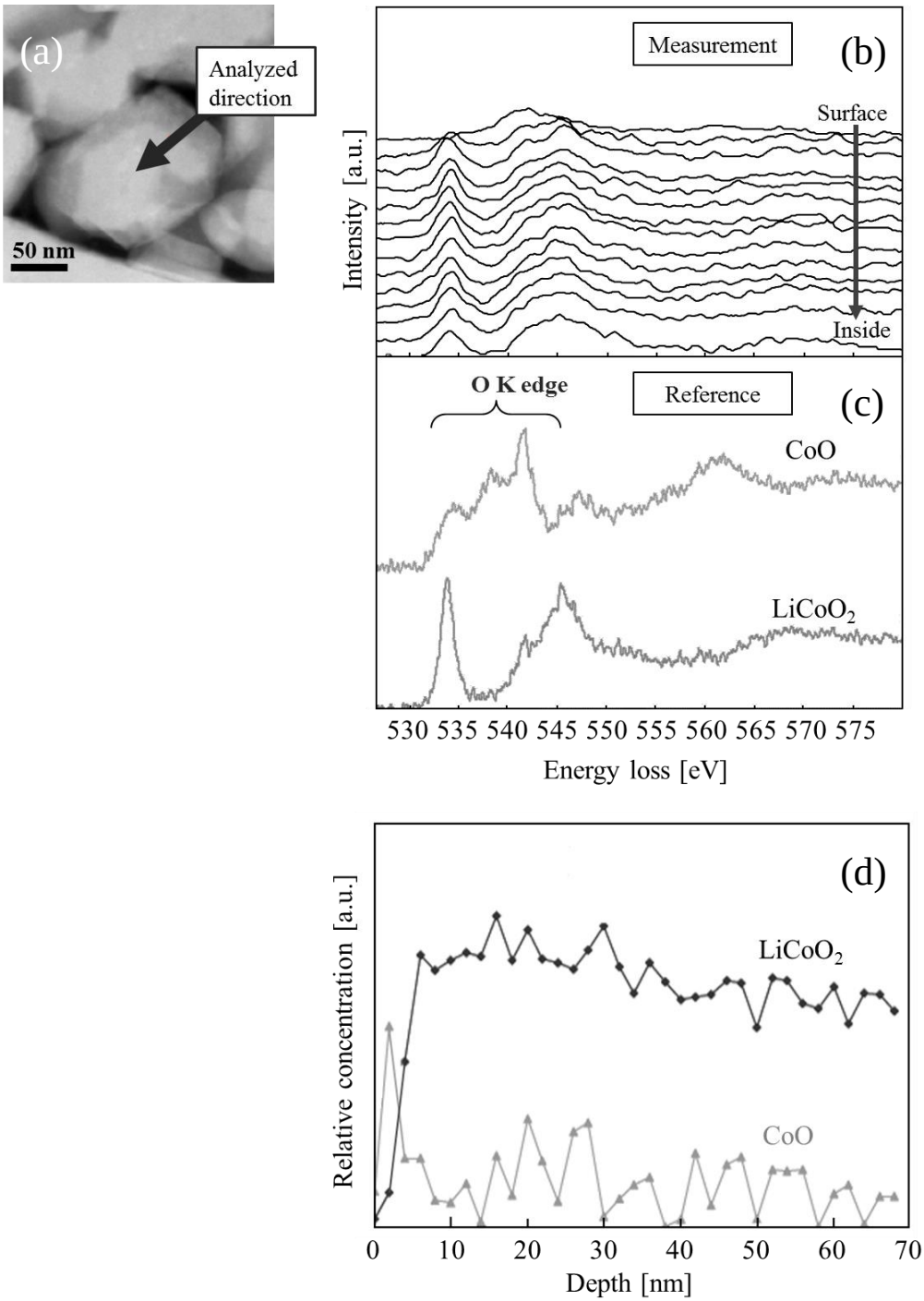


Fig. 2-6 EELS profiles of (a) the synthesized $LiCoO_2$ primary particle measured at every 2 nm, (b) the reference of $LiCoO_2$ and CoO samples, (c) relative concentration for the constituent phases calculated by multivariate analysis and (d) STEM-HAADF image of the analyzed primary particle.

2.3.3 $LiCoO_2$ 造粒体の液含浸性評価

Fig. 2-5 に示したように、機械的処理により合成された $LiCoO_2$ 粉体は、ナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であった。このような造粒体をリチウムイオン二次電池の電極材料として用いる場合、造粒体内への電解液の浸透性は、電池特性に影響を及ぼすと考えられる。そこで、電解液に用いられる有機溶媒の $LiCoO_2$ 造粒体に対する浸透性を、タングステンマーカ―を用いて評価した。Fig. 2-7(a)に、液含浸後の造粒体断面の STEM-HAADF 像を、また Fig. 2-7(b)に、そのタングステン元素による EDX マッピング像を示す。造粒体の表面から約 6 μm 程度までの領域においてはタングステン元素が検出されたが、これより内部の領域においてはほとんど検出されなかった。この結果から、Fig. 2-7(c)に示すように、電解液が造粒体内部まで完全には浸透しておらず、電気化学反応に寄与しない一次粒子が存在する可能性が示唆された。このような電解液の浸透性には、一次粒子間の空隙が影響し、その結果、内部にまで電解液が浸透しなかったものと考察される。摩擦熱による温度上昇や長時間の機械的処理は、造粒体の緻密化を引き起こすと考えられる。このことから、電解液の浸透性を高めるには、より穏和な条件での合成が必要であると考えられる。

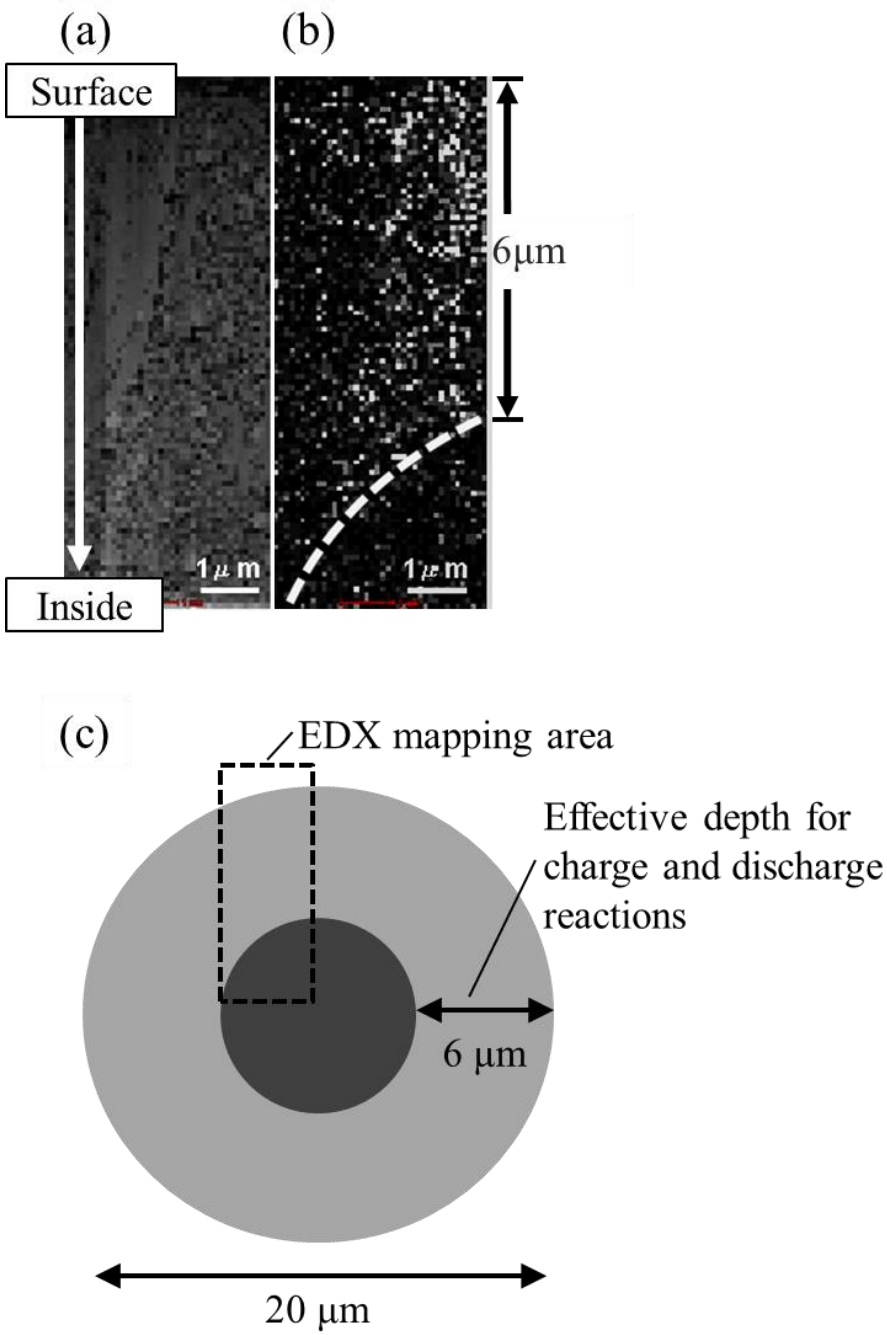


Fig. 2-7 (a) STEM-HAADF image of the granule surface and (b) EDX mapping of tungsten after penetration test. (c) Schematic illustration of the electrolyte penetration test.

2.3.4 電池特性評価

合成された$LiCoO_2$造粒体の電気化学特性は、負極として金属リチウムを用い、CR2032型コインセルを作製して評価した。正極活物質層の厚さは 10 μm、電極密度は 3.0 g/cm^{3}と計算され、$LiCoO_2$の理論密度（5.1 g/cm^3）の約 58%であった。SEM により観察された$LiCoO_2$造粒体の大きさは約 20 μm であったが、正極作製時のロールプレスにより圧縮・破壊された結果、比較的高い電極密度が達成されたと考えられる。

Fig. 2-8 に、合成された$LiCoO_2$試料の CV 測定結果を示す。酸化および還元のピークはそれぞれ 4.0 V および 3.9 V であり、これらのピークはリチウムイオンの脱離・挿入に由来する。これらのピークの間隔は 100 mV 以下であったことから、反応が可逆的であることが示唆される。また、4.1 V および 4.2 V 付近に観察される２対の小さなピークは、リチウムイオンの脱挿入に伴う $LiCoO_2$結晶構造の菱面体晶、単斜晶、六方晶間の相転移に由来すると考えられる。これらのボルタンメトリー的挙動は、典型的な層状岩塩型$LiCoO_2$に一致している[20-22]。

Fig. 2-9 に、３サイクル分の充放電曲線を示す。充放電時のレートは 0.1 C（14 mAh/g）とした。ここで、１C は基準容量を１h で放電する電流値として定義され、本測定における基準容量は$LiCoO_2$の一般的な実容量である 140 mAh/g を用いた。機械的処理で得られた$LiCoO_2$の初回の充電容量および放電容量はそれぞれ 140 mAh/g および 120 mAh/g を示した。放電容量は充放電の回数に伴いやや低下したものの、３サイクル目において 116 mAh/g を示し、初回放電容量に対して 97%が維持されていた。また、充電容量に対する放電容量の割合を示すクーロン効率は初回、２回目、３回目においてそれぞれ 86%、94%、95%であった。初回のクーロン効率が特に低かった理由は、$LiCoO_2$の結晶構造に起因すると考えられる。本実験における $LiCoO_2$の合成では、圧縮力やせん断力などが試料粉体に繰り返し与えられる。それゆえ、合成された $LiCoO_2$粒子は部分的に欠陥構造を有すると考えられる。初回充電において、この欠陥構造がリチウムイオンの脱離の

妨げとなり、不可逆容量が大きくなったと推察される。一般的には、加熱によって試料の結晶性が改善することから、合成粉体の熱処理によって電池特性の向上が期待される[23]。

合成された $LiCoO_2$ 粉体の一次粒子はナノ粒子であり、リチウムイオンの拡散に適していると考えられるが、一般的な $LiCoO_2$ の実容量（140 mAh/g）には及ばなかった。上述したように、$LiCoO_2$ 結晶の欠陥構造は、電池特性の低下の一因であると考えられる。他の可能性としては、一次粒子表面におけるリチウム欠損が考えられる。Fig. 2-6 に示した EELS 分析の結果から、一次粒子におけるリチウム欠損層の割合は 15%以上と見積もられ、その分、充放電に寄与し得る $LiCoO_2$ の量は減少する。さらに、電解液の浸透性が完全でないことも、電池特性の低下を引き起こすと考えられる。合成された $LiCoO_2$ 造粒体の構造は、空隙を有するものの、一次粒子が高密度に充填されている。タングステンマーカーを用いた液含浸性評価の結果から、造粒体において充放電反応に寄与し得る部分の割合は約 93%と見積もられる。電池特性の向上のためには、一次粒子の表面におけるリチウム欠損を軽減するとともに、造粒体内の空隙をコントロールして電解液を完全に浸透させることが必要であると考えられる。

一次粒子表面におけるリチウム欠損や造粒体の緻密化を軽減する方法としては、摩擦熱によって生じる温度上昇の抑制や、処理時間の短縮などが挙げられる。摩擦熱による全体の温度上昇は、摩砕式ミルの容器を冷却しながら実験を行うことで抑制できると考えられる。また、リチウムおよびコバルト源として、より反応しやすい出発原料種の組合せを選定することによって、処理時間の短縮が期待される。

以上の結果より、本章では、リチウムイオン二次電池の正極材料である $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体を、外部加熱を施すことなく機械的なワンステップの手法により合成できることを明らかにした。

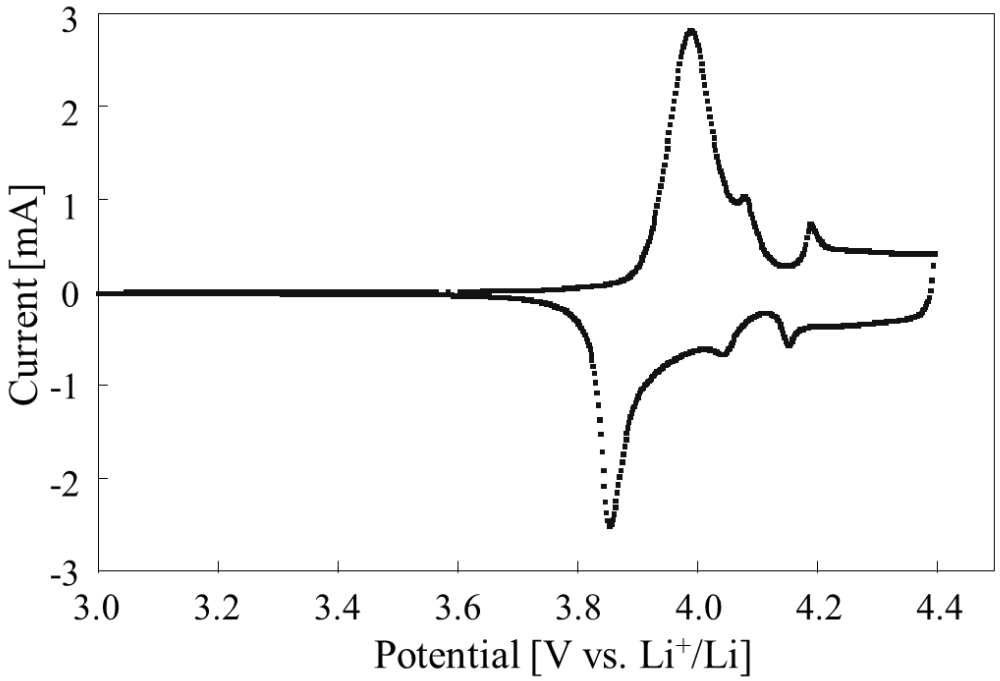


Fig. 2-8 CV curves of the synthesized $LiCoO_2$ granules at a scan rate of 0.2 mV/s.

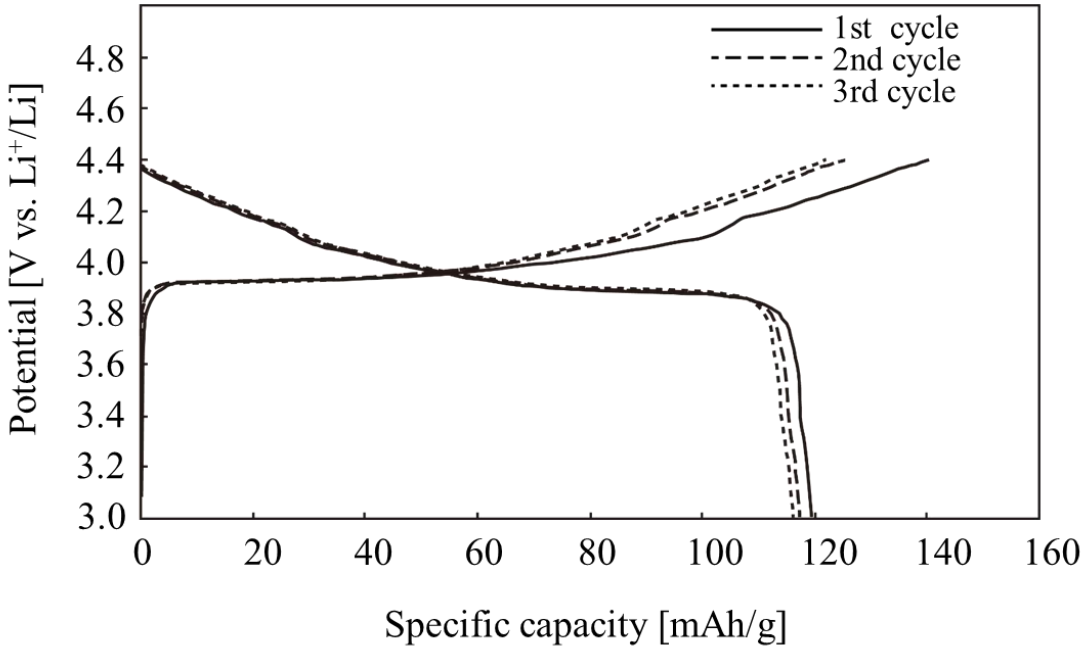


Fig. 2-9 Charge/discharge curves of the synthesized $LiCoO_2$ granules measured at 0.1 C.

2.4　結論

1. 摩砕式ミルを用いた機械的手法により、外部加熱を施すことなく、ワンステップで $LiCoO_2$ のナノ粒子（約 50～200 nm）から成る造粒体（約 20 μm）の合成に成功した。合成粉体の XRD パターンにおいては、すべてのピークが層状岩塩型 $LiCoO_2$ と同定された。
2. 合成された $LiCoO_2$ 粉体を用いて作製したリチウムイオン二次電池の初回放電容量は 120 mAh/g であった。また、初回クーロン効率は 86 %であった。
3. EELS 分析により、一次粒子の表面 6 nm においては CoO 相が存在することが明らかにされた。このリチウム欠損層の存在により、充放電反応に寄与する $LiCoO_2$ の量は減少するものと考察した。
4. 造粒体内部への電解液の浸透性を、タングステンマーカーを用いて評価した結果、電解液は造粒体内部に完全には浸透せず、表面から 6 μm 程度の深さまで浸透することがわかった。このように、造粒体内部への電解液の浸透が不完全であったことと、さらにリチウム欠損層の存在などにより、放電容量が低下したものと考察した。

参考文献

[1] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 783-789.

[2] W.D. Johnston, R.R. Heikes, D. Sestrich, The preparation, crystallography, and magnetic properties of the $Li_xCo_{(1-x)}O$ system, *J. Phys. Chem. Solids* **7** (1958) 1-13.

[3] J.M. Fernández-Rodríguez, L. Hernán, J. Morales, J.L. Tirado, Low-temperature hydrothermal transformations of $LiCoO_2$ and $HCoO_2$, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 899-904.

[4] T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-state redox reactions of $LiCoO_2$ (R-3m) for 4 volt secondary lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2972-2977.

[5] M. Carewska, A. Di Bartolomeo, S. Scaccia, Thermoanalytical study of synthesis of mixed lithium cobalt oxides, *Thermochimica Acta* **269**/**270** (1995) 491-506.

[6] A. Lundblad, B. Bergman, Synthesis of $LiCoO_2$ starting from carbonate precursors I. The reaction mechanisms, *Solid State Ionics* **96** (1997) 173-181.

[7] D. Larcher, M. R. Polacin, G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, Electrochemically active $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ made by cationic exchange under hydrothermal conditions, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 408-417.

[8] Z.S. Peng, C.R. Wan, C.Y. Jiang, Synthesis by sol–gel process and characterization of $LiCoO_2$ cathode materials, *J. Power Sources* **72** (1998) 215-220.

[9] E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Gorova, R. Alcantara, J. Morales, J.L. Tirado, Lithium-cobalt citrate precursors in the preparation of intercalation electrode materials, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1429-1440.

[10] J.M. Fernandez-Rodriguez, J. Morales, J.L. Tirado, Mechanochemical preparation and degradation of $LiCoO_2$, *React. Solids* **4** (1987) 163-171.

[11] W.T. Jeong, K.S. Lee, Synthesis and structural characteristics of $LiCoO_2$ powders prepared by mechanical alloying of $LiOH{\cdot}H_2O$ and $Co(OH)_2$, *J. Alloys Compd.* **322** (2001) 205-210.

[12] N.V. Kosova, V.F. Anufrienko, T.V. Larina, A. Rougier, L. Aymard, J.M. Tarascon, Disordering and electronic state of cobalt ions in mechanochemically synthesized $LiCoO_2$, *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 56-64.

[13] W.T. Jeong, K.S. Lee, Electrochemical cycling behavior of $LiCoO_2$ cathode prepared by mechanical alloying of hydroxides, *J. Power Sources* **104** (2002) 195-200.

[14] L.J. Ning, Y.P. Wu, S.B. Fang, E. Rahm, R. Holze, Materials prepared for lithium ion batteries by mechanochemical methods, *J. Power Sources* **133** (2004) 29-242.

[15] E. Grigorova, T.S. Mandzhukova, M. Khristov, M. Yoncheva, R. Stoyanova, E. Zhecheva,

Soft mechanochemically assisted synthesis of nano-sized $LiCoO_2$ with a layered structure, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 7106-7113.

[16] K. Jono, T. Fukui, M. Naito, A. Kimura, H. Kamiya, Better control of flyash mechanical properties by adding carbon black fine particles, Kagaku Kogaku Ronbunshu, **28** (2001) 224-226.

[17] A. Kondo, K. Hosokawa, E. Nakamura, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, Synthesis process of the lanthanum manganite powders by mechanical method, *J. Soc. Powder Technol, Japan*, **49** (2012) 745-749.

[18] K. Nogi, M. Naito, A. Kondo, A. Nakahira, K. Niihara, T. Yokoyama, New method for elucidation of temperature at the interface between particles under mechanical stirring, *J. Soc. Powder and Powder Metallurgy* **43** (1995) 396-401.

[19] E. Antolini, M. Ferretti, Synthesis and thermal stability of $LiCoO_2$, *J. Solid State Chem.* **177** (1995) 1-7.

[20] J.N. Reimers, J.R. Dahn, Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2091-2097.

[21] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, J. Perichon, N. Baffier, Low-temperature cobalt oxide as rechargeable cathodic material for lithium batteries, *J. Power Sources* **54** (1995) 373-377.

[22] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, M. Nishizawa, M. Umeda, I. Uchida, Kinetic characterization of single particles of $LiCoO_2$ by AC impedance and potential step methods, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A422-A426.

[23] J. Cho, B. Kim, J.G. Lee, Y.W. Kim, B. Park, Annealing-temperature effect on various cutoff-voltage electrochemical performance in $AlPO_4$-nanoparticle-coated $LiCoO_2$, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A32-A36.

第3章 $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の合成に及ぼす原料種の影響

3.1　緒言

前章では、摩砕式ミルを用いた原料粉体の機械的処理によって外部加熱を施すことなく、$LiCoO_2$ の合成と造粒を同時に行うことに成功したことを記した。その場合、原料粉体として Li_2CO_3 粉体（d_{BET} = 2 μm）と Co_3O_4 粉体（d_{BET} = 23 nm）、および流動性向上のためのカーボン粉体（S_w = 840 m^2/g）を摩砕式ミル内に投入し、30 min の機械的処理を実施した。得られた粉体はナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であった。しかしその後、一次粒子の表面においてリチウム欠損層が存在することや、多孔質造粒体構造への電解液の浸透が十分でないことが明らかになり、これらが電池特性に影響を及ぼす恐れがあることを指摘した。リチウムの欠損ならびに多孔質造粒体構造の緻密化を防ぐには、合成時の粉体試料の温度上昇の抑制や、処理時間の短縮などの機械的処理条件での合成が必要であると考えられる。摩砕式ミルを用いた機械的処理による粒子合成では、処理時間、負荷動力、原料化学種などの諸条件が粒子反応に影響を及ぼすことが考えられるが、その中でも特に原料種を変化させることが同じ負荷動力条件下でも合成時間を大幅に短縮できる可能性が大きい。

そこで本章では、原料種に着目し、前章とは異なるリチウム原料種として、酸化リチウム（以下、Li_2O）粉体を用いて $LiCoO_2$ 粉体の合成を試みることにした。機械的手法による $LiCoO_2$ の合成において Li_2O は、分解反応を伴う Li_2CO_3 とは異なる反応挙動をするものと推定される。そこで本章では、Li_2O と Co_3O_4 を原料粉体とした機械的手法による $LiCoO_2$ 粉体の合成実験を実施した。さらに、得られた結果を固相反応法による合成結果と比較することにより、反応メカニズムの考察を試みた。また、機械的処理時にカーボン添加を行うことによって、粒子同士の凝集が抑制されると考えらえる。そこで、カーボン添加の影響についても検討を行った。

3.2　実験方法

3.2.1 原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理

実験に用いた摩砕式ミルを Fig. 3-1 に示す。前章 Fig. 2-1 の模式図に示す装置と構造は同じであるが、容器の外側には水冷ジャケットが設けられており、容器の水冷を行いながら機械的処理を行うことができる。

原料粉体には市販の Li_2O 粉体（純度 97%、Sigma-Aldrich）および Co_3O_4 粉体（純度 99.5%、Sigma-Aldrich）を用いた。Fig. 3-2 に、これら原料粉体の SEM 写真を示す。また、Table 3-1 には出発原料の粉体特性を示す。Fig. 3-2 (a)に示すように、SEM によって観察された Li_2O は鱗片状であり、粒子径は約 20 µm であった。一方 Li_2O 粉体の S_w は 1.0 m^2/g、d_{BET} は 3 µm であったことから、Li_2O は凝集体を形成していることがわかった。ここで、レーザー回折散乱法（マイクロトラック MT3300EXⅡ、日機装）によって、媒液としてエタノールを用いて粒子径分布を測定したところ、中位径 D_{50} は 63 µm であった。これらのことから、Li_2O 粉体は Co_3O_4 粉体に比べて大きな粒子であることがわかる。一方、Co_3O_4 には前章と同じものを用い、S_w は 42 m^2/g、d_{BET} は 23 nm であった。Fig. 3-2(b)に示す SEM 写真と比較すると、Co_3O_4 も凝集体を形成している様子が観察された。また、カーボン添加の影響を検討する際には、Fig. 3-2(c)の TEM 写真に示すケッチェンブラック（S_w= 840 m^2/g、ECP、LION）を使用した。

Table 3-1 Powder properties of starting materials used in this study.

Starting material	Supplier	S_w [m^2/g]	d_{BET} [µm]
Li_2O	Sigma-Aldrich	1.0	3.0
Co_3O_4	Sigma-Aldrich	42	2.3×10^{-2}

これら原料粉体を $LiCoO_2$ の化学量論組成となるよう、合計 49 g 秤量した。カーボン添加の影響を検討する場合には、ケッチェンブラックを 0.2 mass%添加し、摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる粉体処理は空気（50 mL/min）を導入しながら行い、負荷動力が 3 kW となるように回転数を調整した。このとき、処理時間が進むにつれて負荷動力が増大したため、回転数を 4500 rpm から 2000 rpm の範囲で調整することにより、所定の動力を保った。処理時間は 15 min および 30 min とした。実験中は容器に設けられている水冷ジャケットに冷却水を流し、容器を冷却しながら実験を行った。粉体処理時における容器の外表面の最高到達温度は 180 ℃ であった。なお、処理中の粉体試料の温度は、直接測定することはできないが、粒子間の接触点において局所的に発生する摩擦熱によりさらに高温になっているものと推察される。

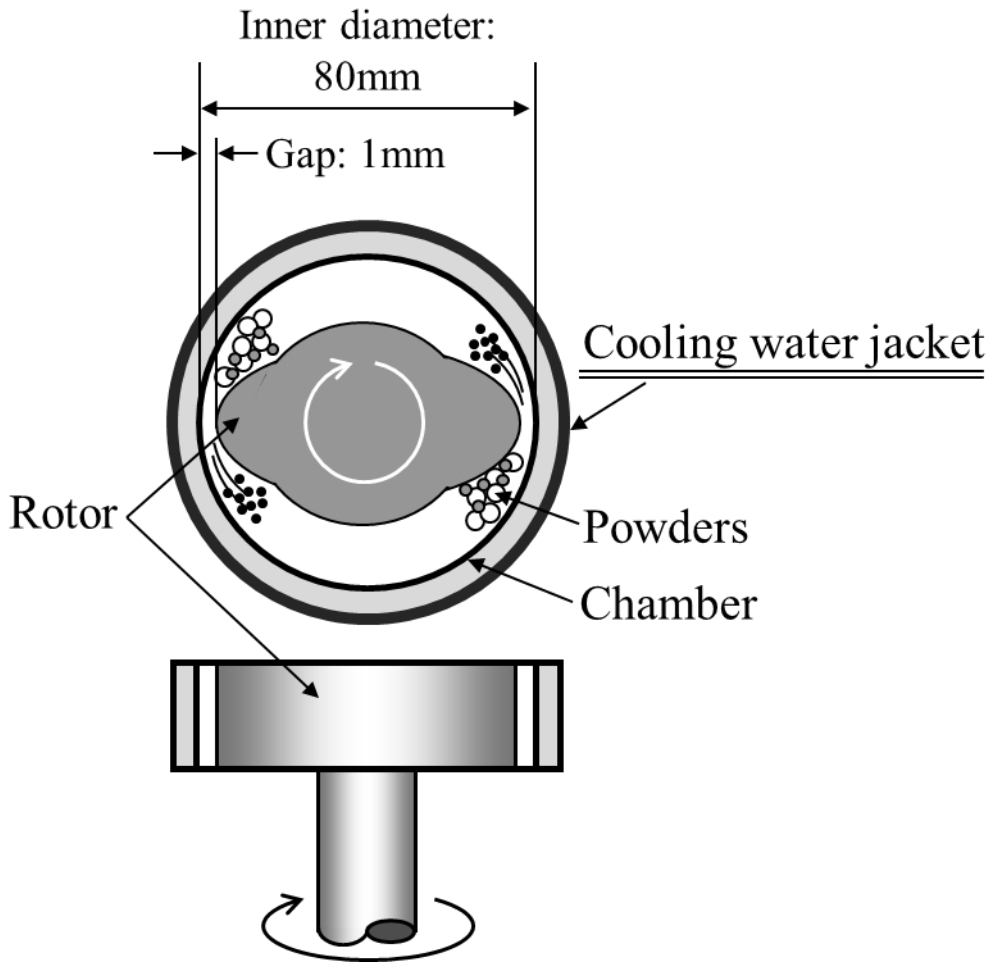


Fig. 3-1 Schematic illustration of attrition-type apparatus with water jacket.

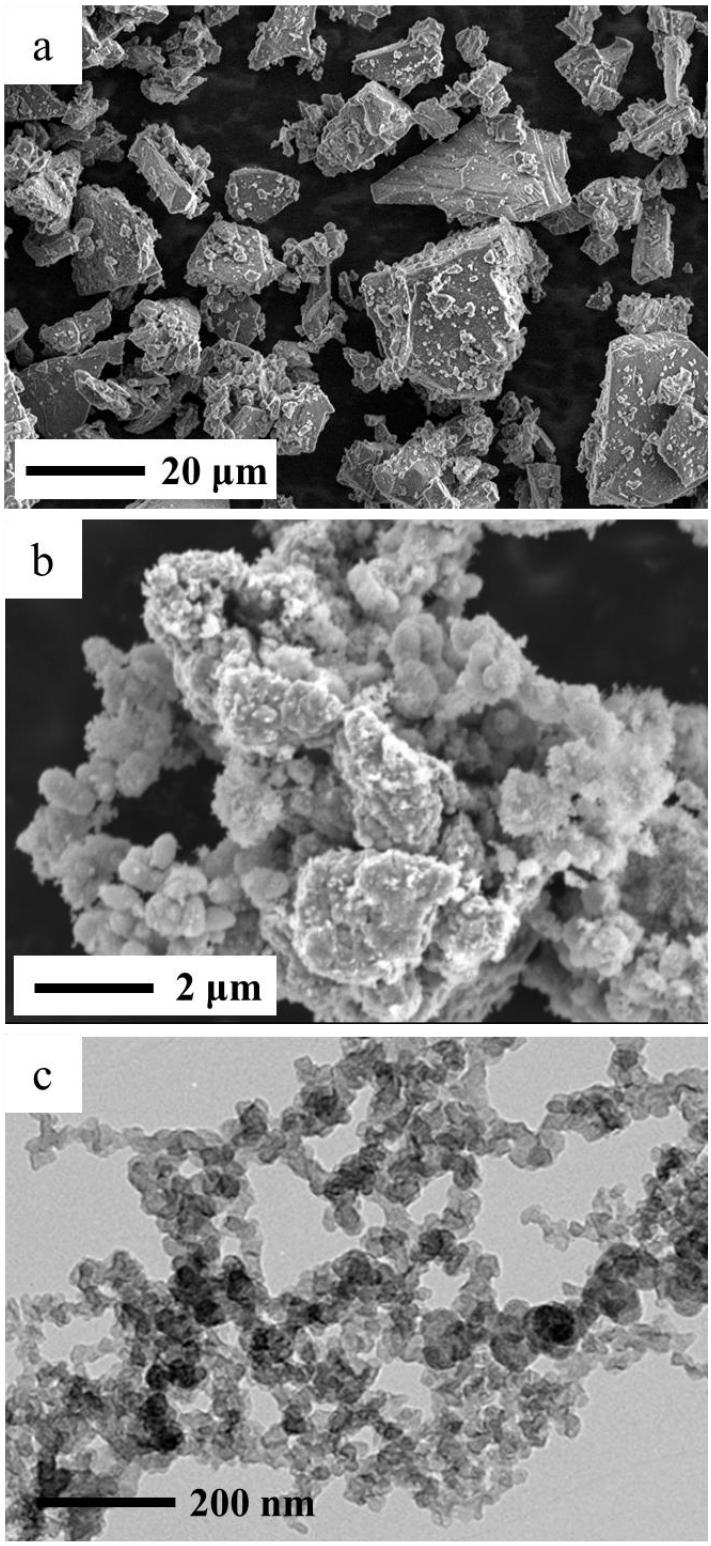


Fig. 3-2 SEM images of (a) Li_2O and (b) Co_3O_4 starting powders and (c) TEM image of ketjenblack.

3.2.2 固相反応法による合成

機械的手法による粉体合成結果と比較するため、固相反応法による合成実験を行った。出発原料は、機械的手法と同じ Li_2O 粉体と Co_3O_4 粉体を用いた。これら原料粉体を原子比で[Li]：[Co] = 1：1 となるよう秤量した後、乳鉢混合し、大気中で 2 h の焼成を行った。このとき、焼成温度は 300 ºC から 600 ºC とした。焼成後の粉体は乳鉢粉砕し、粉体特性の評価を行った。

3.2.3 粉体特性評価方法

摩砕式ミルによる機械的処理および固相反応法によって得られた合成粉体について、各種の特性評価を行った。合成粉体の窒素吸着量から BET 法（3Flex、マイクロメリティックス）を用いて比表面積を計算し、この BET 比表面積から、$LiCoO_2$ の理論密度を用いて換算粒子径を求めた。また、X 線回折（XRD）（D2Phaser、ブルカーエイエックスエス）による結晶構造評価を行った。XRD は、Cu-Kα 線により出力 0.3 kW、電流値 10 mA の条件で測定した。さらに、粒子の形態は走査型電子顕微鏡（SEM）（JSM-6010LA、日本電子）により観察した。

3.2.4 電池特性評価方法

合成された $LiCoO_2$ 粉体から正極を作製し、金属リチウムを負極とした CR2032 型コインセル（直径 20 mm、厚さ 3.2 mm）を組み立て、電池特性評価を行った。正極は以下のように作製した。合成した $LiCoO_2$ 粉体は導電助剤としてアセチレンブラック（カーボン）（電気化学工業）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（キシダ化学）とともに、85 : 10 : 5 (mass) の割合で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学）を加え、乳鉢を用いて混錬することにより正極ペーストを調製した。これをドクターブレード法によってアルミ箔（厚さ 20 μm）上に塗布し、100 ºC で真空乾燥させた。その後、約 38 MPa の面圧で一軸プレスを施した後、アルミ箔ごと打ち抜くことで正極とした。得られた正極の厚さを測定し、電極密度を計算した。コインセルの組み立てはアルゴンで満たされたグローブボックス内で行った。電解液には、EC-DEC 混合液 [50:50 (vol.)] を溶媒とする 1 M $LiPF_6$ 溶液（キシダ化学）を使用した。

作製したコインセルの充放電試験は、ポテンショスタット/ガルバノスタット（VMP3、Bio-Logic）により室温で行った。装置の外観図を Fig. 3-3 に示す。充電は、カットオフ電圧に達するまで定電流で行った後、定電圧で 5 h 保持した。充電および放電のカットオフ電圧はそれぞれ 4.2 V および 3.0 V とし、充放電のレートは 0.1 C とした。

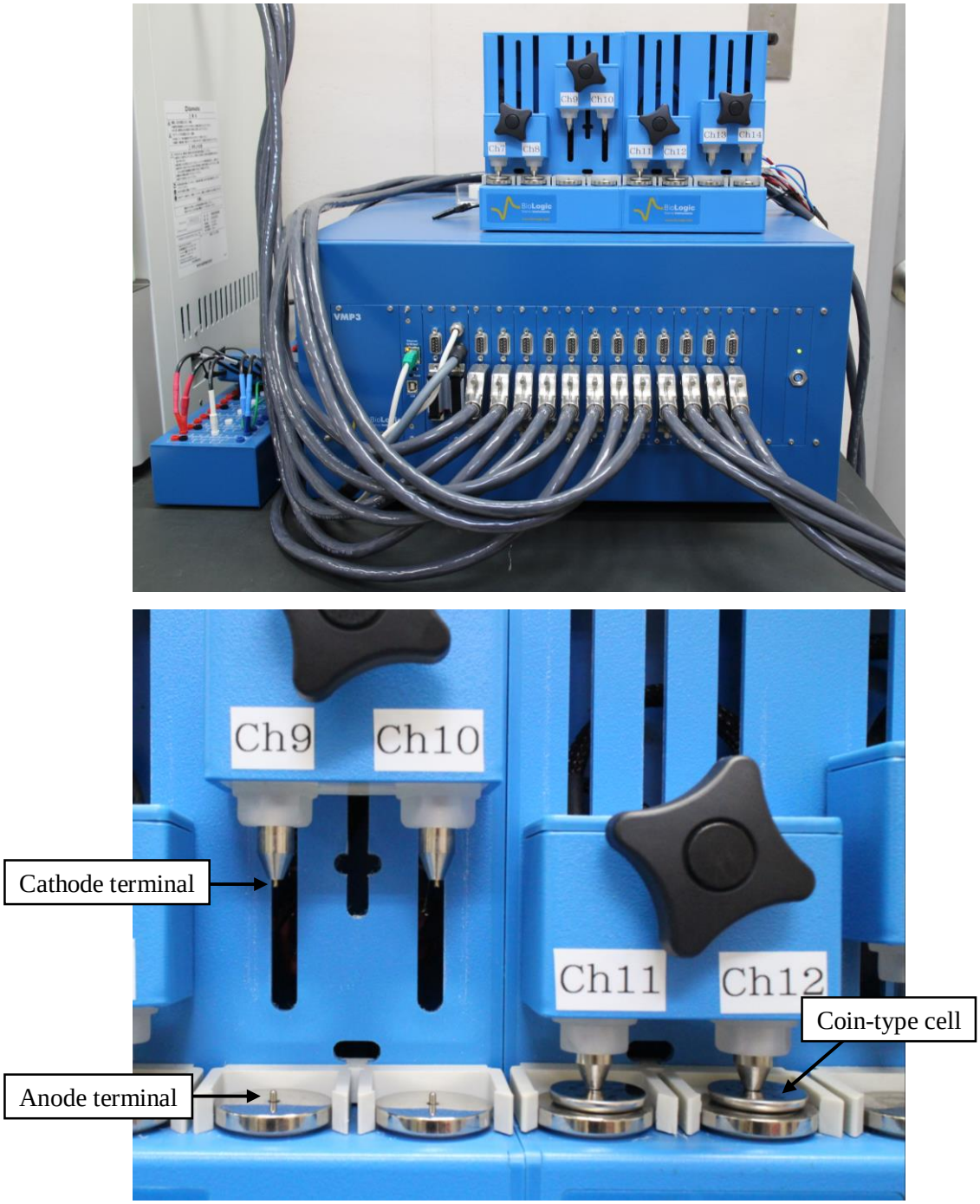


Fig. 3-3 Photographs of the potentiostat/galvanostat used for electrochemical measurements.

3.3　実験結果と考察

3.3.1 機械的処理された粉体の特性評価

Fig. 3-4 に原料粉体および機械的処理された粉体試料の XRD パターンを示す。Li_2O 原料粉体の XRD パターンは、主として Li_2O（Fm-3m、ICDD No. 00-012-0254）のピークと一致しているが、わずかに LiOH・H_2O（I2/m、ICDD No. 01-076-1073）および LiOH（P4/nmm、ICDD No. 00-032-0564）のピークも認められた。これは Li_2O の一部が空気中の水分を吸着し、生成した不純物と考えられる。Co_3O_4 原料粉体は単相の Co_3O_4（Fd-3m、ICDD No. 01-073-1701）であることが確認された。

処理時間 15min で機械的処理を行った粉体の XRD パターンは、層状岩塩型の $LiCoO_2$（R-3m、ICDD No. 050-0653）のピークと一致し、出発原料のピークの残留や不純物は認められなかった。このことから、15 min の機械的処理によってほぼ単相の $LiCoO_2$ が合成できることがわかった。なお機械的処理条件が同一でないため、直接的な比較はできないが、前章で報告した Li_2CO_3 粉体からの合成時間（30 min）よりも、本実験の場合の方が、短時間で $LiCoO_2$ 粉体が合成された。

また、処理時間を 30 min とした場合の XRD パターンのピーク強度は、処理時間 15 min の場合に比べて、やや上昇した。このことから、処理時間の増大に伴い、結晶性が向上することが示唆された。さらに、処理時間 30 min かつカーボン添加を行った場合の XRD パターンにおいても、不純物の生成は認められず、ピーク強度はカーボンを添加しない場合に比べて著しく上昇した。カーボン添加によって粒子間の凝集が抑制され、原料粒子が均一に混合された結果、合成反応が進行し、結晶性が向上したものと推察される。

機械的処理によって得られた $LiCoO_2$ 粉体の SEM 写真を Fig. 3-5 に示す。また、各粉体試料の比表面積および比表面積から換算した粒子径を Table 3-2 に示す。Fig. 3-5(a)に示すように、処理時間 15 min の機械的処理によって合成された $LiCoO_2$ 粉体は数 μm か

ら数十 μm の造粒体であった。また、この造粒体はナノ粒子から構成されており、その表面には空隙も観察された。そこで、比表面積測定を行ったところ、S_w = 10.2 m^2/g であり、換算粒子径は d_{BET} ＝ 115 nm であった。したがって、本処理によって得られた粉体は、ナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であることが示された。また、Fig. 3-5(b)および(c)に示すように、処理時間 30 min とした場合、ならびにカーボン添加を行った場合においても、同程度の大きさは同程度であった。処理時間 30 min でカーボン添加を行わなかった場合には、比表面積および換算粒子径は、S_w= 21.6 m^2/g、d_{BET}= 55 nm であり、処理時間 15 min の場合に比べて換算粒子径が減少した。これは、処理時間の増大に伴い、一次粒子の微細化が進行したためと推察される。一方、処理時間 30 min でカーボン添加を行った場合には、S_w= 10.4 m^2/g、d_{BET}= 114 nm となり、処理時間 30 min でカーボン添加を行わなかった場合に比べ、換算粒子径は増大した。Fig. 3-4 の XRD パターンで示したように、カーボン添加により結晶性は著しく向上した。すなわち、一次粒子の粒成長が進み、粒子径が増大したものと考えられる。その原因として、カーボン添加により機械的処理における粒子の凝集が抑制され、原料が均一に混合された結果、合成反応が進行したためと推察される。

Table 3-2 Powder properties of mechanically synthesized $LiCoO_2$ granules.

Sample	S_w [m^2/g]	d_{BET} [μm]
15 min without carbon	10.2	1.15×10^{-1}
30 min without carbon	21.6	5.5×10^{-2}
30 min with carbon	10.4	1.14×10^{-1}

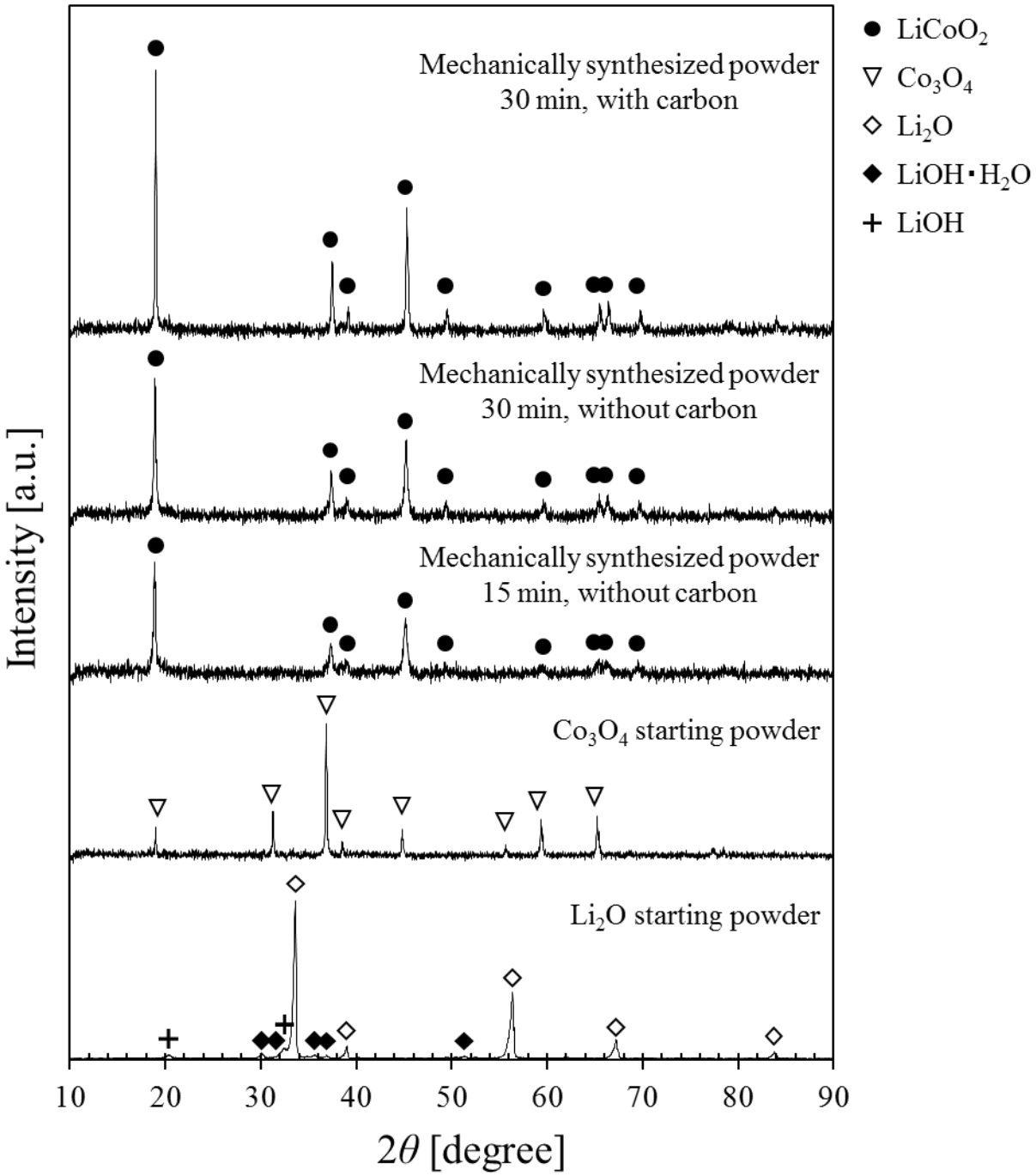


Fig. 3-4 XRD patterns of the starting powders and the products obtained by one-pot mechanical method.

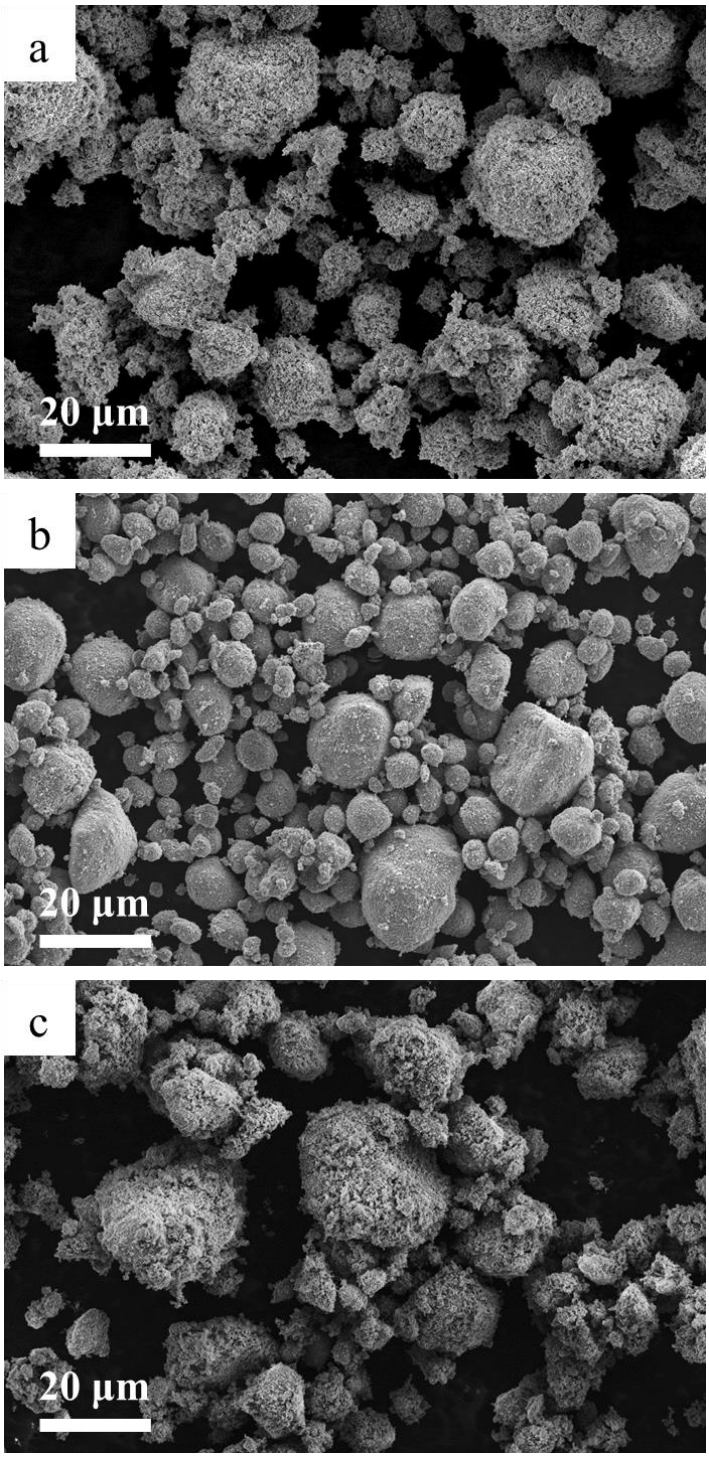


Fig. 3-5 SEM image of the mechanically synthesized $LiCoO_2$ granules: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 30 min with carbon.

3.3.2 固相合成された粉体との比較

Fig. 3-6 に焼成温度 300 ºC から 600 ºC での固相反応によって得られた生成物の XRD パターンを示す。焼成温度 300ºC における XRD パターンは、主として原料の Co_3O_4 および Li_2O のピークと一致し、$LiCoO_2$ の生成は認められなかった。焼成温度 400 ºC では、2θ = 31.3º 付近において原料の Co_3O_4 のピークの残存が認められるものの、$LiCoO_2$ の生成が確認された。焼成温度 500 ºC 以上では、原料の残存は認められず、ほぼ単相の $LiCoO_2$ が合成されていた。焼成温度の増加に伴い、$LiCoO_2$ のピーク強度は増大しており、$LiCoO_2$ の結晶性が増加していると考えられる。

Fig. 3-7 に、固相反応法によって合成された $LiCoO_2$ 粉体、および機械的手法により合成された $LiCoO_2$ 粉体の比表面積 S_w を示す。焼成温度の増加とともに、S_w 値は減少し、粒成長が進行していることがわかった。また、$LiCoO_2$ が単相で得られた 500 ºC での S_w 値は S_w = 9.9 m^2/g であった。このことから、処理時間 15 min の機械的処理によって合成された $LiCoO_2$ 粉体（S_w = 10.2 m^2/g）は、固相反応法で得られた粉体と同程度か若干小さな粒子径を持つことがわかった。

以上のことから、固相反応法では単相の $LiCoO_2$ 粉体を得るのに、500 ºC の焼成温度が必要であり、また、焼成温度の増加とともに粒成長することが示された。一方、機械的手法による合成では外部加熱は必要とせず、また、粉体間に加えられた機械的エネルギーによって局所的に発生する熱では、十分な粒成長は進行しないものと考えられる。さらに、Fig. 3-5 で示したように、機械的処理によって得られた $LiCoO_2$ 粉体はナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であった。ナノ粒子から成る多孔質構造は、リチウムイオン二次電池の正極材料として用いる際に、リチウムイオンの拡散距離が短く、かつ、活物質と電解液との界面が大きくなる。さらに、造粒体であることにより、電極作製の際にナノ粒子の凝集を伴うことなく活物質の高密度充填が期待できる。このように、本法で得られた $LiCoO_2$ 粉体は、エネルギー密度が高く高性能なリチウムイオン二次電池

の正極材料として適した構造であると考えられる。

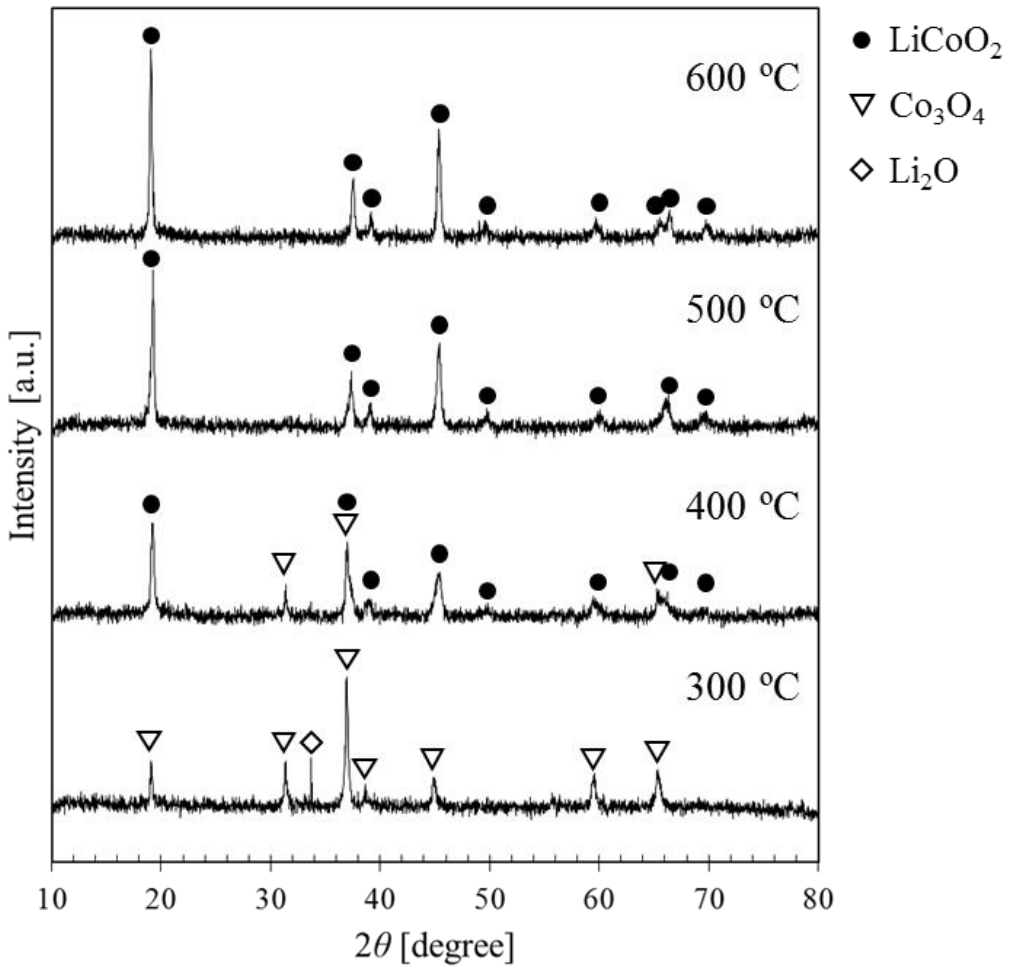


Fig. 3-6 XRD patterns of $LiCoO_2$ prepared by solid-state reaction at 300-600 ºC.

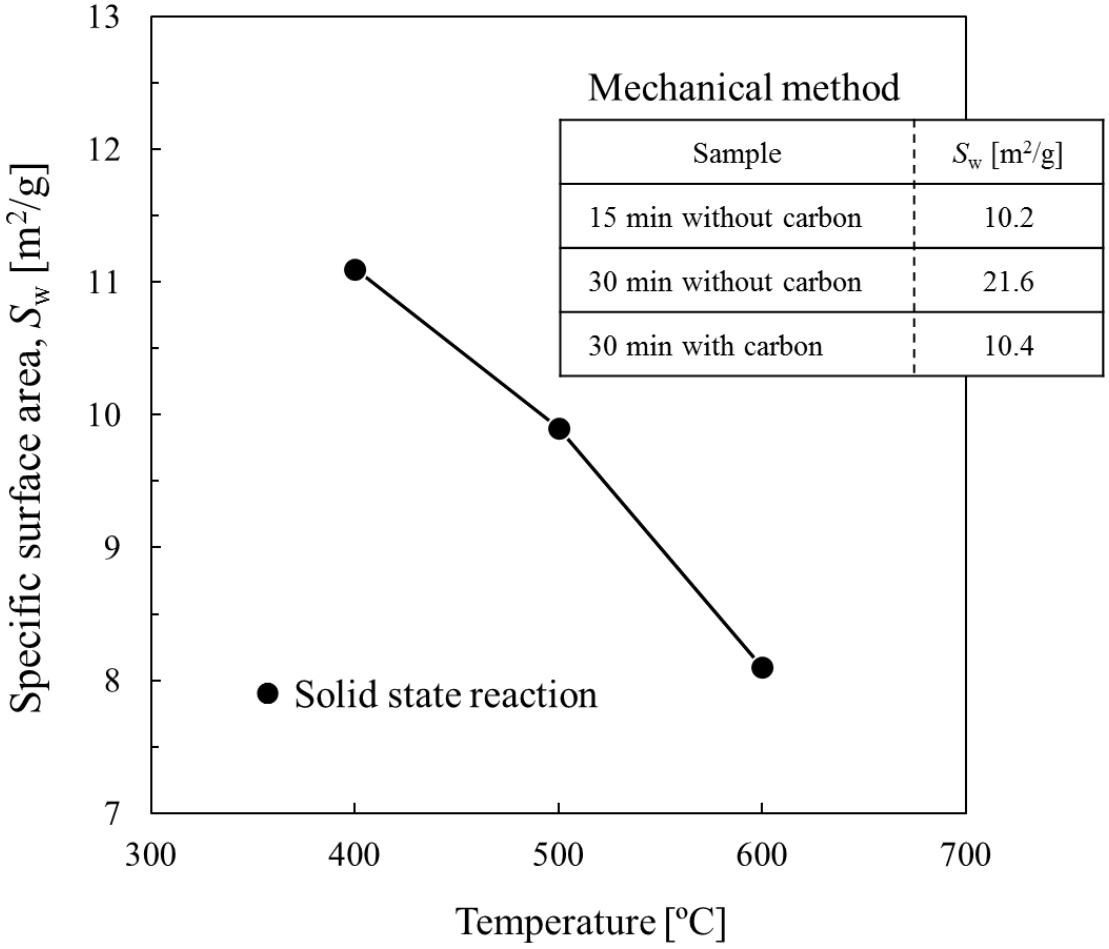


Fig. 3-7 BET specific surface area of $LiCoO_2$ powders.

3.3.3 電池特性評価

Fig. 3-8 に処理時間 15 min の機械的処理により合成された $LiCoO_2$ 粉体を正極材料として用いた電池の 3 サイクル分の充放電曲線を示す。充放電のレートは 0.1 C で行った。初回放電容量は 81 mAh/g を示し、一般的な $LiCoO_2$ の実容量（140 mAh/g）に比べて低い値であった。放電容量は充放電の回数に伴い低下し、３サイクル目において初回放電容量の 84%であった。また、クーロン効率は初回、２回目、３回目においてそれぞれ 68%、85%、87%であった。

Fig. 3-9 に、処理時間 15 min、30 min ならびに処理時間 30 min かつカーボン添加を行った場合の初回充放電曲線を示す。処理時間を 30 min とすることにより、初回放電容量は 98 mAh/g に向上した。処理時間 30 min かつカーボン添加を行った場合の初回放電容量はさらに向上し、119 mAh/g を示した。

XRD 測定の結果において、処理時間の増大およびカーボン添加によって結晶性が向上したことから、処理時間 15 min では、$LiCoO_2$ の結晶性が十分でなかったため、放電容量が低下したと考えられる。また、XRD パターンでは認められない程度のわずかな未反応物が残存していた可能性も考えられる。以上の結果から、処理時間の増大ならびにカーボン添加により結晶性が向上するとともに、合成反応が進行した結果、放電容量が向上したと考えられる。

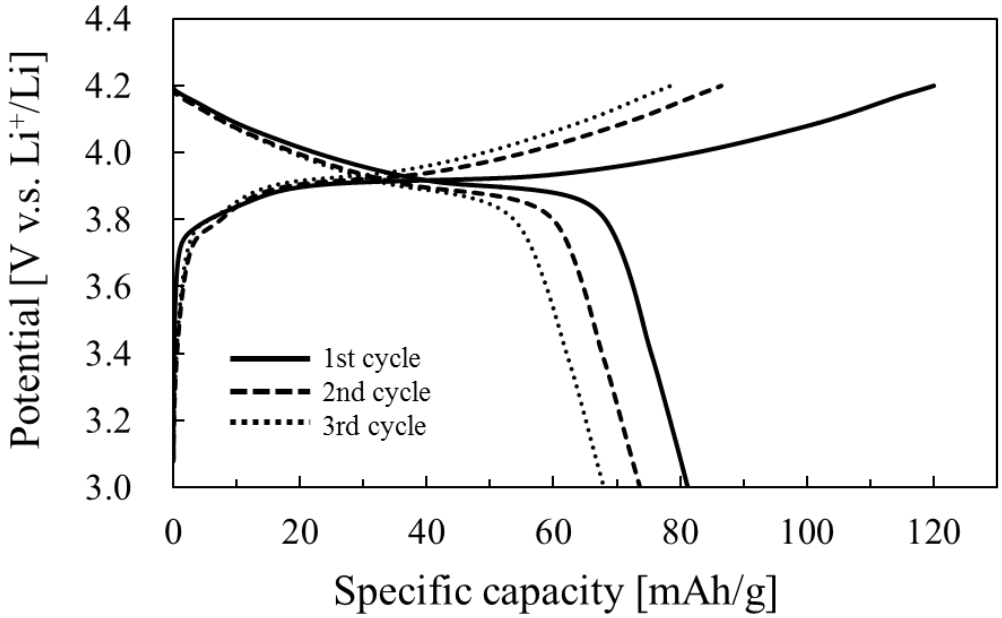


Fig. 3-8 Charge/discharge curves of mechanically synthesized $LiCoO_2$ granules for 15 min measured at 0.1 C.

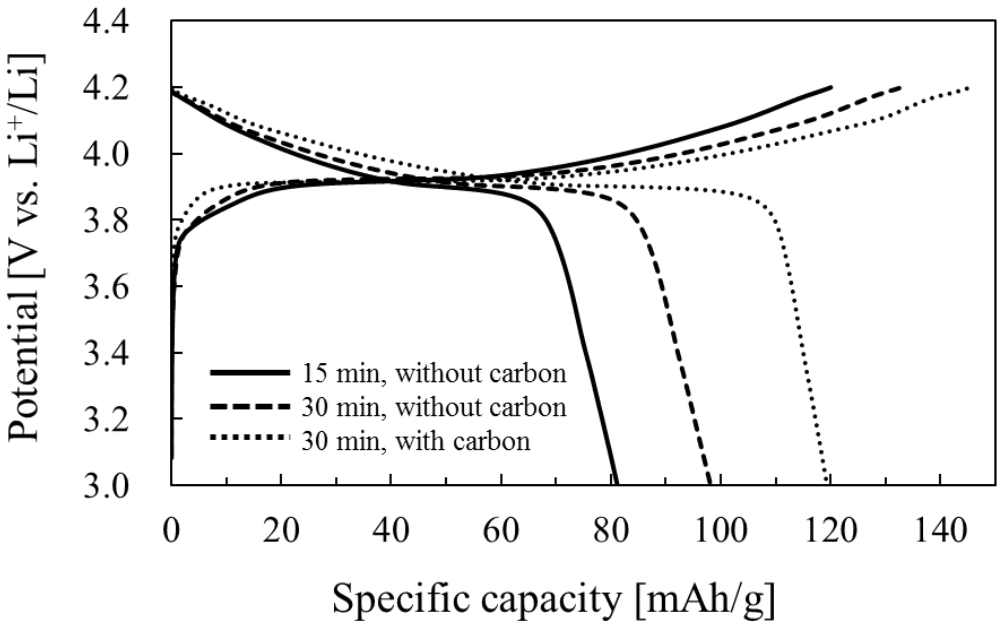


Fig. 3-9 First charge and discharge curves of the mechanically synthesized $LiCoO_2$ granules measured at 0.1 C.

3.4　結論

摩砕式ミルを用いた機械的手法による $LiCoO_2$ 粉体の合成において、リチウム原料種として Li_2O を用いた合成を試み、以下の結論を得た。

1. リチウム原料として Li_2O を用いた場合、動力 3 kW、処理時間 15 min でほぼ単相の $LiCoO_2$ を合成することができた。合成に要する処理時間は、リチウム原料種として Li_2CO_3 を用いた場合（30 min）に比べ、短縮された。
2. 合成された $LiCoO_2$ 粉体は、ナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であった。
3. 処理時間の増加とカーボン添加によって $LiCoO_2$ の結晶性は向上したが、造粒体の大きさは同程度であった。
4. 機械的処理によって得られた $LiCoO_2$ 粉体の粒子径は、500 ºC、2 h の固相反応によって得られた粉体の粒子径と同程度かそれ以下の大きさであった。
5. 処理時間 15 min でカーボン添加を行わない場合の初回放電容量は 81 mAh/g を示した。処理時間 30 min でカーボン添加を行った場合の初回放電容量は 119 mAh/g に向上した。その要因として、機械的処理における粒子の凝集がカーボン添加により抑制され、原料が均一に混合された結果、合成反応が進行したためと考察した。

参考文献

[1] A. Kondo, K. Hosokawa，E. Nakamura, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, Synthesis process of the lanthanum manganite powders by mechanical method, *J. Soc. Powder Technol., Japan* **49** (2012) 745-749.

[2] K. Hosokawa, A. Kondo, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, Synthesis of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ fine particles by mechanical method, *J. Soc. Powder Technol. Japan* **51** (2014) 4-9.

第4章 $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体に及ぼす熱処理温度の影響

4.1　緒言

近年、電子機器の高性能化に伴い、高速充放電可能なリチウムイオン二次電池が求められている。その対応策の一つとして、正極活物質である $LiCoO_2$ 粒子の微細化が検討されている[1-7]。活物質粒子を微細化すれば、活物質粒子と電解液との反応界面が増大し、それに伴ってリチウムイオンの拡散距離を短縮する効果もあるため、充放電反応の高速化が期待できる。

一方、活物質粒子の微細化は粒子同士の凝集を引き起こし、均質で高密度な電極を作製する上で問題となる。凝集の問題を克服して、均質で高密度な電極を作製する一つの方法として、活物質粒子をナノ粒子からなる造粒体構造とすることが考えられる。そこで、本研究では、摩砕式ミルを用いた機械的手法による $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の非加熱、ワンステップ合成に取り組んだ。第 2 章では、Li 源に Li_2CO_3 を、Co 源に Co_3O_4 を用いた機械的処理により、$LiCoO_2$ を非加熱で合成することに成功し、さらには、ナノサイズの一次粒子からなる数十 μm の造粒体を作製することに成功した。第 3 章では、Li_2O を原料として用いることにより、$LiCoO_2$ の合成時間を短縮することができ、その結果、処理操作中の容器の温度上昇を抑えることによって空隙構造に富んだ $LiCoO_2$ 造粒体を得ることに成功した。しかし、得られた放電容量の値は 119 mAh/g であり、一般的な $LiCoO_2$ の実容量（140 mAh/g）のレベルには至っていない。

これに対して従来の研究においては、水熱法[3, 5]、ゾルゲル法[8]、共沈法[1, 9, 10]などの液相プロセスによる $LiCoO_2$ ナノ粒子の合成が報告されており、熱処理を行うことにより、粒子径の制御や電池特性の向上が図られている。水熱法により合成された $LiCoO_2$ ナノ粒子においては、熱処理温度の増加とともに粒子径が増大するものの、熱処理温度 700 °C ではナノサイズが維持され、良好な電池特性が得られることが報告されてい

る[6]。しかし、機械的手法により合成された造粒体へ熱処理を施した場合の検討は行われていない。

そこで、本章では、機械的手法により合成された $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体に対して熱処理を行い、その熱処理温度が粉体特性ならびに電池特性に及ぼす影響について検討を行った。

4.2　実験方法

4.2.1 $LiCoO_2$ナノ粒子造粒体の機械的合成およびその熱処理

機械的手法による $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体の合成は、3 章と同様の方法で行った。原料粉体には市販の Li_2O 粉体（比表面積換算径 d_{BET} = 3 μm、純度 97%、Sigma-Aldrich）および Co_3O_4 粉体（d_{BET} = 23 nm、純度 99.5%、Sigma-Aldrich）を用いた。また、機械的処理時の粉体の流動性を向上させる目的で、ケッチェンブラック（カーボン）（比表面積 S_w = 840 m^2/g、ECP、LION）を 0.2 mass%添加した。摩砕式ミルによる機械的処理は、前章の Fig. 3-1 に示すように、水冷ジャケットに冷却水を通水しながら行った。本実験では、機械的処理時間を 30 min、容器内のローターに加わる処理動力を 3 kW とした。処理後の容器外表面の最高到達温度は 150 ºC であった。機械的処理により得られた $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体に対し、大気中で 2 h の熱処理を行った。熱処理温度はそれぞれ 600 ºC、700 ºC、800 ºC とした。

4.2.2 粉体特性評価方法

機械的処理による合成およびその後の熱処理によって得られた粉体について、各種の特性評価を行った。粉体の比表面積（S_w）は-196 ºC での窒素吸着量測定（3Flex、マイクロメリティックス）から、5 点 BET 法により算出した。また、比表面積から、式（2.1）を用いて換算粒子径（d_{BET}）を計算した。ここで、ρ は $LiCoO_2$ の理論密度 5.1 g/cm^3 を用いた。結晶相の同定には、粉末 X 線回折（XRD）（D2 Phaser、ブルカーエイエックスエス）により行った。XRD 測定には、X 線源に Cu Kα 線を用い、電圧 30 kV、電流 10 mA の印加条件で測定した。また、得られた XRD パターンの半値幅から、Scherrer の式を用いて結晶子径を求めた。このとき Scherrer 定数は 0.9 とした。合成粒子の形態は走査型電子顕微鏡（SEM）（JSM-6010LA、日本電子）により観察した。また、合成粉体から作

製された正極の断面は、クロスセクションポリッシャー（CP）（IB-09020CP、日本電子）を用いてアルゴンイオン研磨し、SEM 観察による微細構造観察、およびエネルギー分散型Ｘ線分光分析（EDX）による組成分析を行った。

4.2.3 電池特性評価方法

$LiCoO_2$ 粉体から正極を作製し、金属リチウムを負極とした CR2032 型コインセル（直径 20 mm、厚さ 3.2 mm）を組み立て、電池特性評価を行った。正極は以下のように作製した。合成した $LiCoO_2$ 粉体は導電助剤としてアセチレンブラック（カーボン）（電気化学工業）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（キシダ化学）とともに、85 : 10 : 5 (mass) の割合で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学）を加え、乳鉢を用いて混錬することにより正極ペーストを調製した。これをドクターブレード法によってアルミ箔（厚さ 20 μm）上に塗布し、100 ºC で真空乾燥させた。その後、約 38 MPa の面圧で一軸プレスを施した後、アルミ箔ごと打ち抜くことで正極とした。このとき、得られた正極の電極密度は熱処理前の粉体を用いて作製した正極では 1.5 g/cm^3、600 ºC、700 °C、800 ºC で熱処理を行った粉体から作製した正極では、それぞれ 1.8 g/cm^3、1.9 g/cm^3、1.3 g/cm^3 であった。コインセルの組み立てはアルゴンで満たされたグローブボックス内で行った。電解液には、EC-DEC 混合液 [50:50 (vol.)] を溶媒とする 1 M $LiPF_6$ 溶液（キシダ化学）を使用した。

作製したコインセルの充放電試験は、ポテンショスタット/ガルバノスタット（VMP3、Bio-Logic）により室温で行った。充電は、カットオフ電圧に達するまで定電流で行った後、定電圧で 5 時間保持した。充電および放電のカットオフ電圧はそれぞれ 4.2 V および 3.0 V とした。また、放電時の電流値と放電容量値との関係を示したレート特性についても評価した。

4.3　実験結果と考察

4.3.1 合成された $LiCoO_2$ 試料の粉体特性評価

Fig. 4-1 に、機械的処理により合成された粉体試料およびその熱処理後の粉体試料の XRD パターンを示す。機械的処理後の粉体の XRD パターンは、層状岩塩型の $LiCoO_2$（R-3m、ICDD No. 050-0653）の回折ピークと一致し、出発原料に起因した回折ピークや不純物相は認められなかった。したがって、30 min の機械的処理により、単相の $LiCoO_2$ が合成できたと判断した。続いて、600 ºC から 800 ºC の熱処理によって得られた粉体においても、不純物相の生成は認められなかった。

Table 4-1 に、各粉体試料の XRD パターンにおける 2θ=19 °の(003)面のピークの半値幅から計算した結晶子径（D_{003}）、比表面積および比表面積から換算した粒子径を示す。熱処理前の粉体の結晶子径は 44 nm であり、熱処理温度 600 ºC、700 °C、800 ºC の場合にはそれぞれ 58 nm、67 nm、79 nm であった。このことから、機械的処理後の熱処理により、$LiCoO_2$ の結晶性が向上し、熱処理温度が高いほどその傾向が大きいことがわかった。

機械的処理およびその後の熱処理により得られた $LiCoO_2$ 粒子の SEM 写真を Fig. 4-2 に示す。機械的処理により得られた $LiCoO_2$ 粒子の構造は、前章で報告した結果と同様に、微細な一次粒子から構成された造粒体であった。その造粒体の外観図および表面の拡大図を Fig. 4-2(a)に示す。造粒体を構成する一次粒子はナノサイズであった。また、比表面積は 10 m^2/g であり、この値から換算された粒子径は 119 nm であった。試料粉体の比表面積へのケッチェンブラックへの寄与は、添加率と原料の比表面積より、添加時では 1.7 m^2/g と計算される。しかし、機械的処理後の試料粉体では、ケッチェンブラックの粒子が $LiCoO_2$ 粒子に強く密着し、一体化することなどにより、ケッチェンブラックに由来する比表面積は小さくなっている可能性がある。ここでは、ケッチェンブラックはすべて $LiCoO_2$ 粒子と一体化していると仮定して計算を行った。造粒粒子径は SEM

観察より約 10 μm であった。一方、600 ºC から 800 ºC の熱処理後においても、機械的処理により合成された $LiCoO_2$ 粒子の造粒構造は維持されていた。各熱処理温度で得られた造粒体の外観図および表面の拡大図を Fig. 4-2(b)-(d)に示す。熱処理温度 600 ºC の場合には、造粒体表面で観察された一次粒子の大きさは熱処理前と比べてほとんど変化が無く、比表面積換算径は 0.17 μm であった。熱処理温度を 700 ºC に増加させると、粒成長が進行している様子が観察され、換算粒子径は 0.29 μm に増大した。しかし、ナノサイズの一次粒子からなる造粒構造は熱処理後も維持されることがわかった。熱処理温度 800 ºC では、粒成長がさらに進行し、比表面積換算径では 1.4 μm と見積もられた。SEM 観察では 1 μm 以下の粒子が数多く観察されたものの、比表面積換算径ではそれ以上の粒子径となった。この理由としては、800 ºC の熱処理によって粒子同士が結合したことで比表面積が減少し、見かけよりも大きな粒子径になったと考えられる。一方で、800 ºC の熱処理によっても造粒構造は維持されており、いずれの熱処理条件においても 10 μm 程度の造粒粒子径は保たれていた。

Table 4-1 Powder properties of mechanically synthesized $LiCoO_2$ granules and the subsequently heated products.

Sample	D_{003} [nm]	S_w [m^2/g]	d_{BET} [μm]
As-prepared $LiCoO_2$	44	10	1.2×10^{-1}
600 ºC, 2 h	58	6.9	1.7×10^{-1}
700 ºC, 2 h	67	4.2	2.9×10^{-1}
800 ºC, 2 h	79	8.5×10^{-1}	1.4

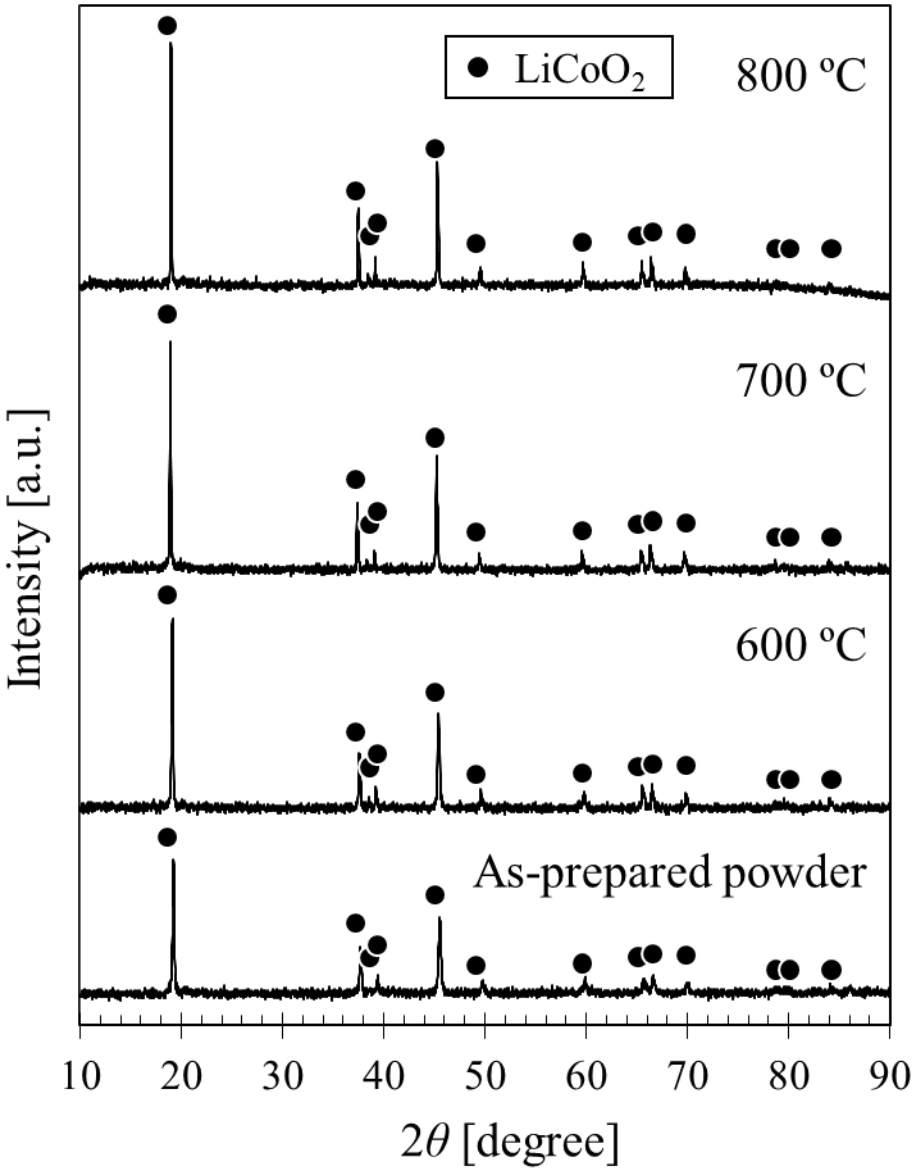


Fig. 4-1 XRD patterns of the mechanically synthesized $LiCoO_2$ and the subsequently heated $LiCoO_2$ powders.

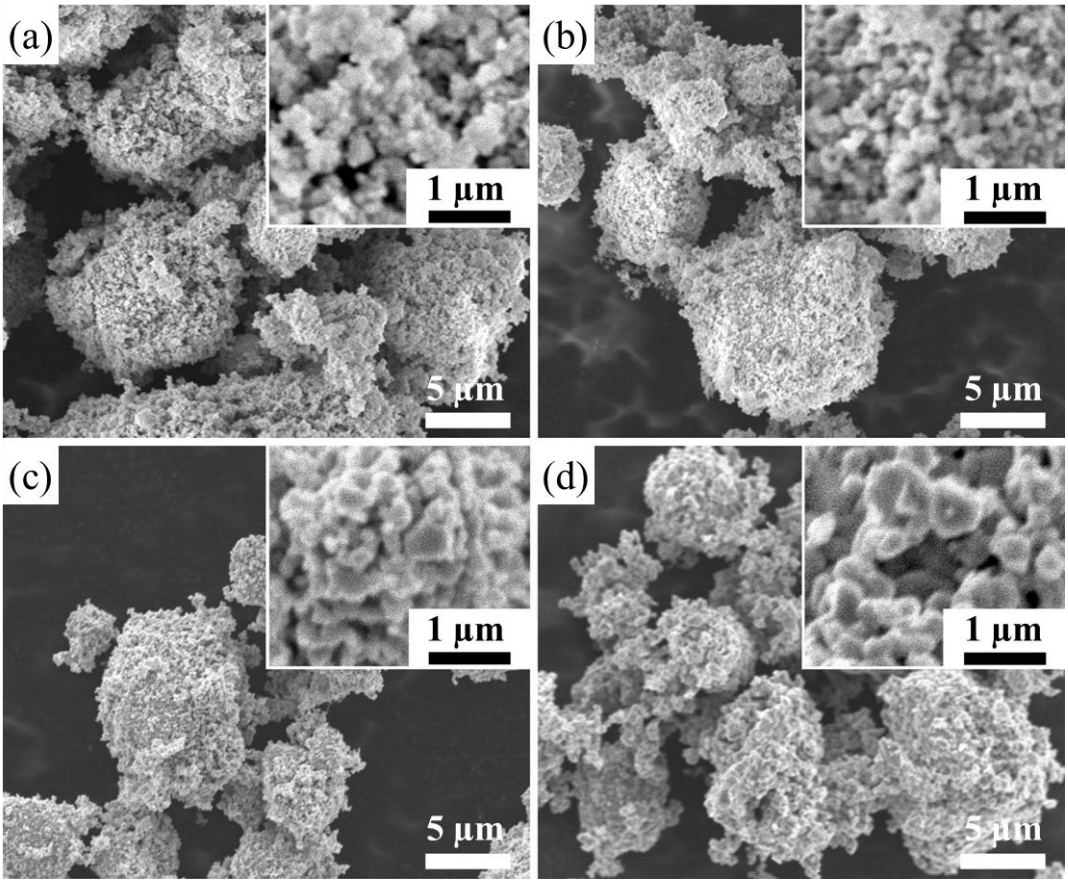


Fig. 4-2 SEM images of (a) the mechanically synthesized $LiCoO_2$ particles and the subsequently heated particles at (b) 600 ºC, (c) 700 ºC and (d) 800 ºC for 2 h.

4.3.2 電池特性評価

Fig. 4-3 には、機械的処理後の粉体およびその熱処理後の粉体を正極材料として用いて作製された電池の初回充放電曲線を示す。充電および放電レートは 0.1 C（14 mA/g）とした。ここで、1 C は基準容量を 1 h で放電する電流値として定義され、本測定における基準容量は $LiCoO_2$ の一般的な実容量である 140 mAh/g を用いた。機械的処理で得られた $LiCoO_2$ の初回放電容量は 119 mAh/g を示し、$LiCoO_2$ の実容量と比較するとやや低い値であった。600 ºC、700 ºC、800 ºC の熱処理により得られた $LiCoO_2$ の初回放電容量は、それぞれ 127 mAh/g、139 mAh/g、143 mAh/g を示した。このことから、熱処理によって初回放電容量が向上し、特に 700 ºC 以上の熱処理では一般的な $LiCoO_2$ の実容量と同程度の放電容量が得られることがわかった。すなわち、機械的手法により合成された $LiCoO_2$ 造粒粒子を正極材料として用いるためには、比較的短時間の熱処理が有効であると考えられる。そこで、熱処理後の $LiCoO_2$ 造粒粒子を正極材料として用いた電池について、熱処理温度の電池特性に及ぼす影響を検討した。

Fig. 4-4 には、20 サイクルの充放電試験を行った時の各サイクルにおける放電容量を示す。充電および放電レートはともに 0.1 C とした。$LiCoO_2$ の熱処理温度が 600 ºC および 700 ºC では、サイクル数とともに放電容量は減少し、特に 600 ºC では他に比べて減少傾向が大きかった。一方、熱処理温度 800 ºC では、安定した放電容量が得られた。20 サイクル目の放電容量は熱処理温度 600 ºC、700 ºC、800 ºC において、それぞれ 95 mAh/g、112 mAh/g、135 mAh/g であり、初回放電時に対する容量維持率は 76%、83%、94%であった。この結果より、0.1 C の放電においては、熱処理温度の増大とともにサイクル特性が向上し、800 ºC の場合に最も良好な結果が得られた。

Fig. 4-5 には、様々な電流値で放電を行った時の放電容量の結果を示す。この時、充電の際の電流値は 0.1 C とし、放電は 0.1 C から 10 C（1.4 A/g）まで各 5 サイクルずつ行った。その後、再び 0.1 C で放電を行った。その結果、0.1 C から 2 C までの 20 サイ

クルまでは、$LiCoO_2$ の熱処理温度が 800 ºC の場合において放電容量が最も高く、次いで 700 ºC、600 ºC であった。一方、電流値が比較的高い 5 C および 10 C の放電においては、800 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ の放電容量が急激に低下し、700 ºC で処理された $LiCoO_2$ の放電容量を下回った。700 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ において、10 C での放電容量が 70 mAh/g 以上を示したことから、高速放電においては、熱処理温度 700 ºC で処理された $LiCoO_2$ 造粒体が良好なレート特性を有していることがわかった。

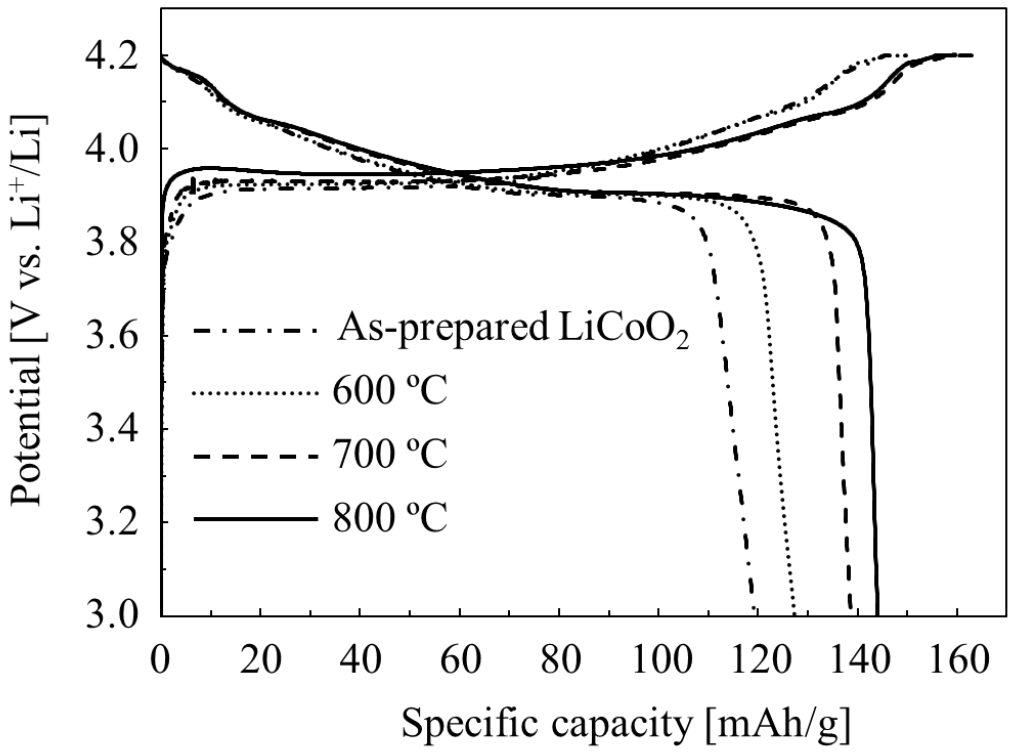


Fig. 4-3 First charge and discharge curves of the as-prepared $LiCoO_2$ granules and the subsequently heated products at 600 ºC, 700 ºC and 800 ºC measured at 0.1 C.

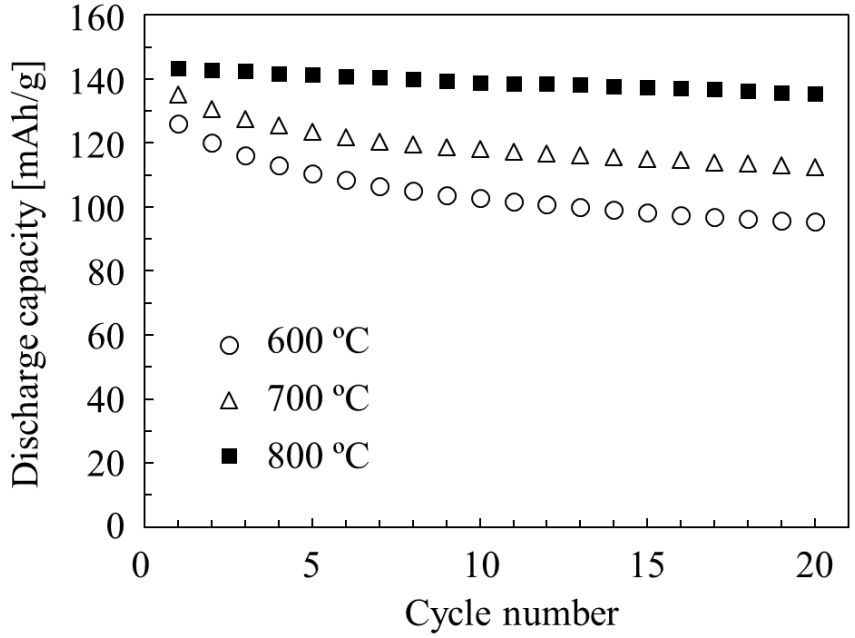


Fig. 4-4 Cycle performances of the thermally treated $LiCoO_2$ recorded at a constant current of 0.1 C.

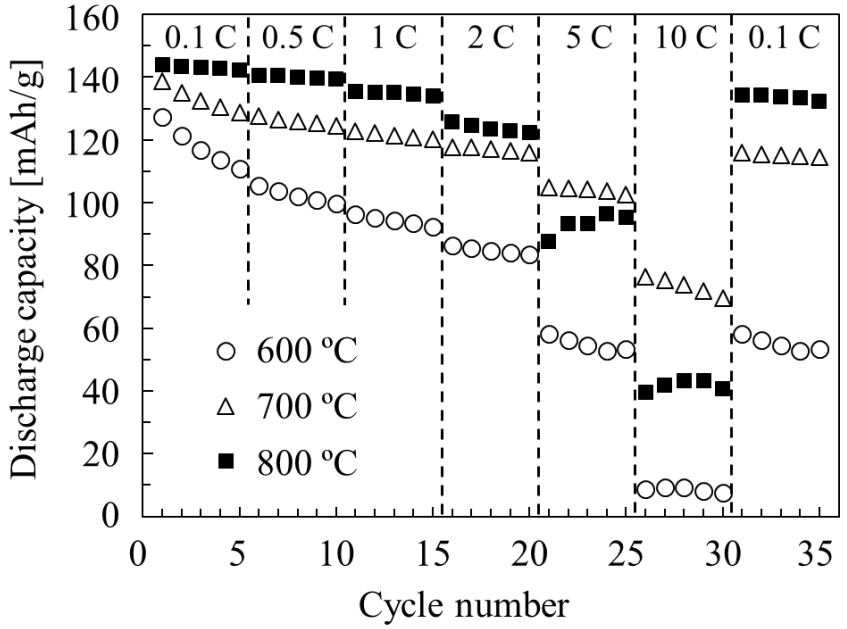


Fig. 4-5 Rate performances of the thermally treated $LiCoO_2$ recorded at different discharge rates from 0.1 C to 10 C.

4.3.3 正極の微細構造観察

熱処理後の $LiCoO_2$ 粉体を用いて作製された正極の断面 SEM 観察を行った。その結果を Fig. 4-6 に示す。なお、Fig. 4-6(a-c)については、正極断面における $LiCoO_2$ 粒子の存在位置を明確にするため、反射電子像を用いて観察を行った。熱処理温度 600 ºC の場合では、数 μm 程度の大きさの $LiCoO_2$ 造粒体も部分的に観察されたが、主として微細な $LiCoO_2$ 粒子と導電助剤として添加したアセチレンブラックが混合された状態で存在しているのが観察された。700 ºC の場合では、10 μm 以下の造粒体が観察された。Fig. 4-6(d)に、700 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ の正極断面の拡大図を示す。造粒体内部には $LiCoO_2$ 粒子が充填され、空隙が見られた。それ以外の部分では、微細な $LiCoO_2$ 粒子とアセチレンブラックの混在が見られた。一方、800 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ 造粒体から作製された正極では、Fig. 4-2(d)で示した造粒体が正極内でも観察され、正極の厚みと同程度の大きさを有する造粒粒子も見られた。$LiCoO_2$ 造粒体の大きさや形態は熱処理温度による影響をほとんど受けなかったにも関わらず、作製された正極では熱処理温度が高いほど大きな粒子径の造粒粒子がより多数残存した。

以上の結果から、熱処理後の $LiCoO_2$ 造粒体において、600 ºC では一次粒子同士が比較的緩く結合しており、正極作製時の乳鉢混錬や一軸プレスの工程で解砕、圧縮されたと考えられる。そのため、ナノサイズの $LiCoO_2$ 粒子が正極内で点在し、粒子間でのリチウムイオンや電子の伝導経路が十分に構築されず、十分な電池特性が発揮できなかったと考えられる。一方、800 ºC では $LiCoO_2$ 粒子同士が強く結合したことで、造粒体が解砕されずに残存したと推察される。そのため、造粒体内部での $LiCoO_2$ ナノ粒子間の伝導経路は十分に構築され、低レートでの放電においては高い放電容量を示したと考えられる。しかし、一次粒子の粒成長によるイオンの拡散距離の増大、並びに電解液との反応界面の減少により、高レートでの放電容量が低下したと考えられる。また、機械的処理時に粉体の流動性を向上させる目的で添加したケッチェンブラックが、熱処理によ

りほぼ消失したため、$LiCoO_2$ 造粒体内部において高速放電時の電子伝導が十分に起きなかったと推定される。

Fig. 4-7 には、700 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ 造粒体から作製された正極断面の SEM-EDX 像を示す。正極内に存在した 10 μm 程度の造粒体からは、コバルトと酸素が検出され、炭素はほとんど検出されなかった。Fig. 4-6(b)および(d)でも示したように、この造粒体内部には、正極作製時に導電助剤として添加したアセチレンブラックは存在しないことから、解砕されずに残存した $LiCoO_2$ 造粒粒子であることが裏付けられた。なお、機械的合成時に添加したケッチェンブラックは極めて微量（0.2 mass%）であり、かつ 700℃の熱処理によって消失したため、造粒体内部では検出されなかったと推測される。また、$LiCoO_2$ に帰属される造粒粒子以外の領域では、コバルトや酸素が炭素とともに全体的に検出されたことから、正極作製時に一部解砕された $LiCoO_2$ ナノ粒子とアセチレンブラックが電極内に均一に分布していると考えられる。したがって、熱処理温度 700 ºC では、$LiCoO_2$ の一次粒子の微細さが保たれ、かつ造粒体を含む粒子同士の結合が良好になされているため、高レートでの放電容量が他の熱処理試料よりも高い値を示したと考えられる。

本研究では、機械的処理により合成された $LiCoO_2$ 造粒体の熱処理により、その電池特性を向上させることができた。また、熱処理温度が造粒体内部の微細構造に作用し、電池特性に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。一方で、より最適な $LiCoO_2$ 造粒構造としては、Li イオンの伝導を補助する固体電解質や導電助剤となるようなカーボンが均一に分散された複合造粒体が望ましいと考えられる。

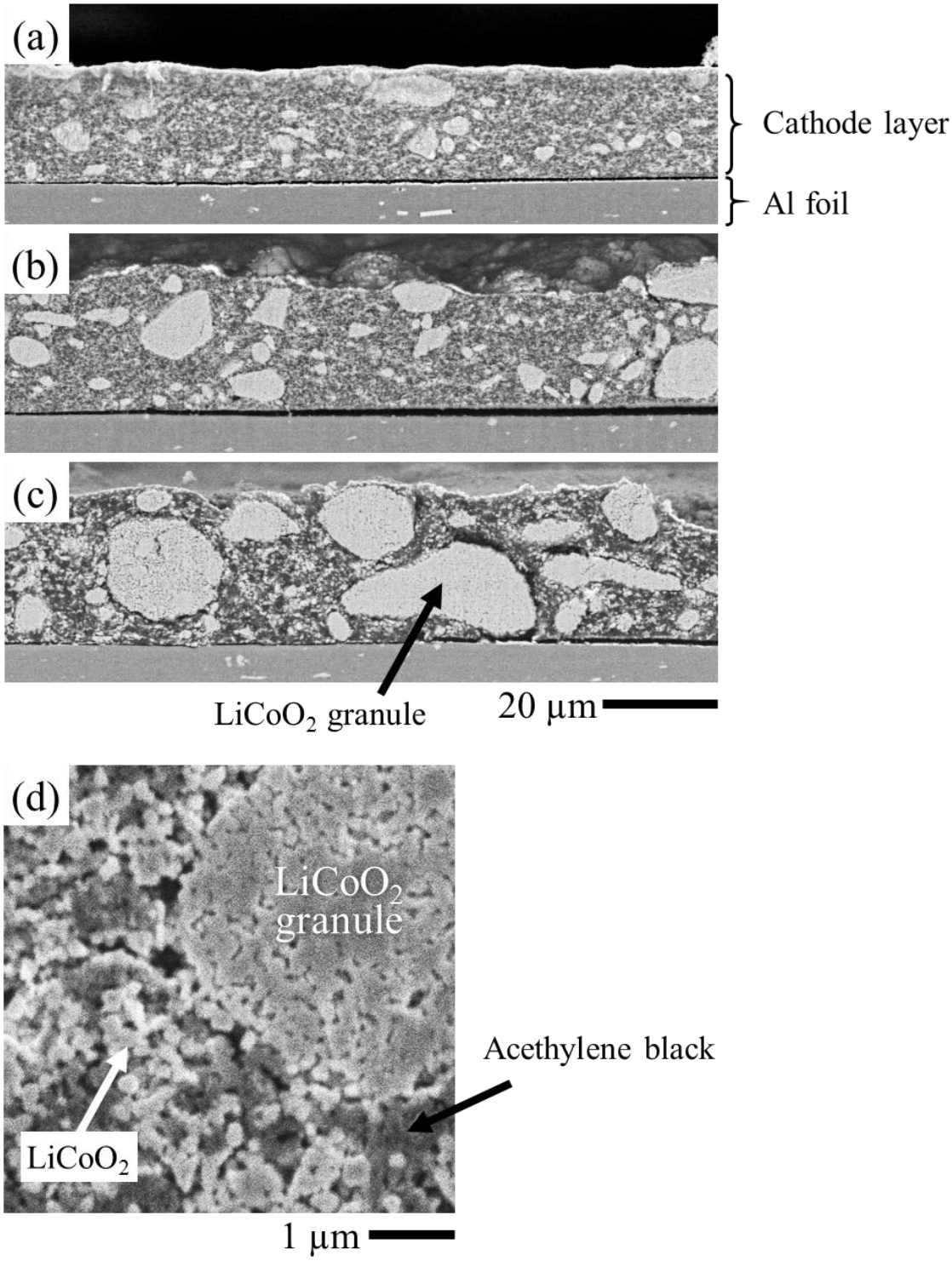


Fig. 4-6 Cross-sectional images of the $LiCoO_2$ cathodes treated at (a) 600 ºC, (b, d) 700 ºC and (c) 800 ºC.

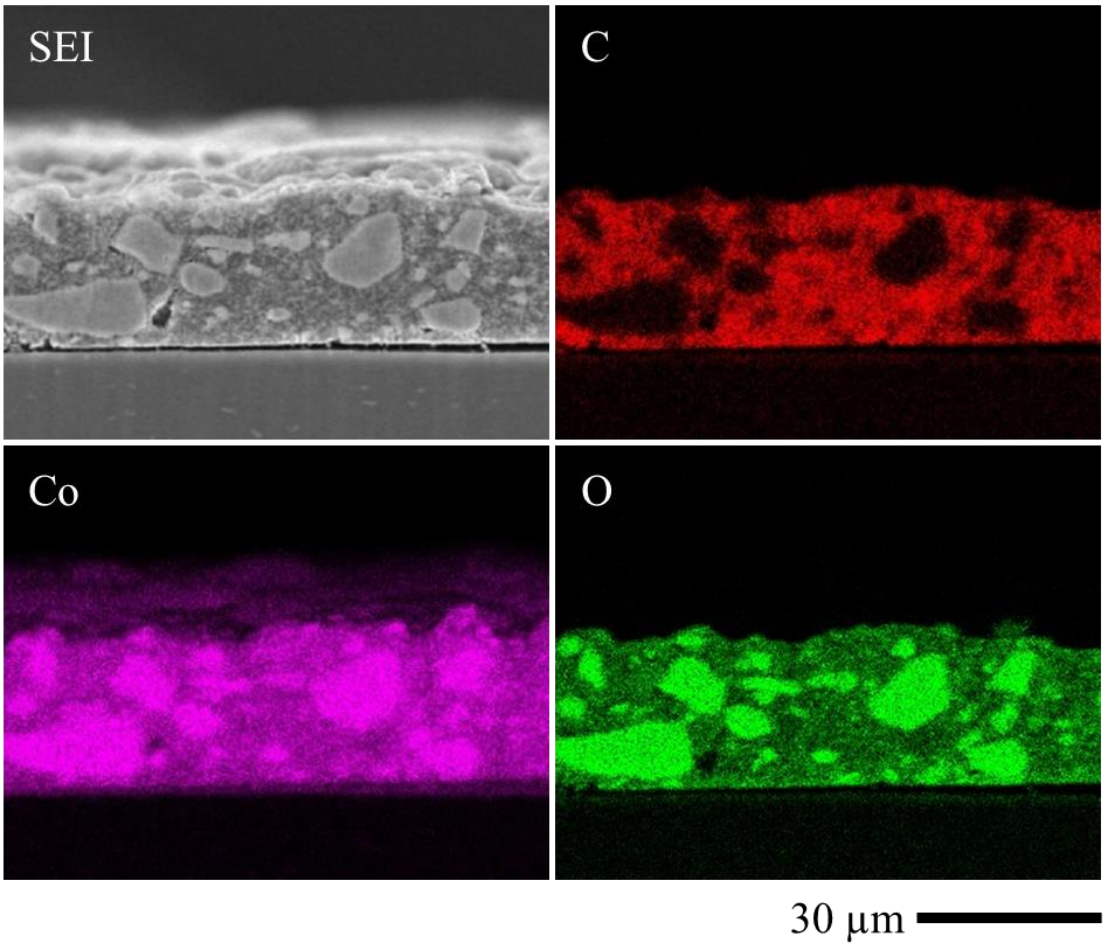


Fig. 4-7 Cross-sectional SEM image and EDX elemental maps of the cathode on 700 ºC-heated $LiCoO_2$.

4.4　結論

摩砕式ミルを用いた機械的手法により、ナノ粒子からなる $LiCoO_2$ 造粒体を合成し、その造粒体に対し熱処理を行い、以下の結果を得た。

1. $LiCoO_2$ の一次粒子の大きさは、熱処理温度 600 ºC および 700 ºC では粒成長がやや進行したものの、ナノサイズ（比表面積換算径で 300 nm 以下）が維持された。一方、800 ºC では粒成長がさらに進行し、比表面積換算径で 1.4 µm であった。しかし、造粒構造は熱処理温度によらず維持された。
2. 熱処理を施した $LiCoO_2$ 造粒体を正極とした電池評価の結果、低レートでの充放電反応では 800 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ が最も良好な電池特性を示し、20 サイクル後の放電容量維持率は 94%（0.1 C で 135 mAh/g）を示した。一方、5 C 以上の高レートで放電反応を行ったところ、700 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ が最も高い放電容量を示した。
3. 電極断面の微細構造を評価した結果、熱処理温度が高いほど $LiCoO_2$ 造粒体が電極内に残存した。造粒粒子内でのリチウムイオンや電子の伝導経路の構築は、電池特性の向上を図る上で重要であることが示された。より最適な $LiCoO_2$ 造粒構造としては、Li イオンの伝導を補助する固体電解質や導電助剤となるようなカーボンが均一に分散された複合造粒体の作製が必要であると考察した。

以上より、機械的手法により合成された $LiCoO_2$ の電池特性は熱処理によって向上することが明らかとなった。熱処理を施すことなく高品質の $LiCoO_2$ を得るためには、今後、原料種の粉体特性や機械的手法における処理条件の最適化を行う必要がある。さらに、摩砕式ミルのローターの形状を検討することによって、機械的エネルギーを試料粉体に対してより効率よく与える可能性を探索することも必要であると考える。

参考文献

[1] H. Chen, X. Qiu, W. Zhu, P. Hagenmuller, Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery, *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 488-491.

[2] T. Kawamura, M. Makidera, S. Okada, K. Koga, N. Miura, J. Yamaki, Effect of nano-size $LiCoO_2$ cathode powders on Li-ion cells, *J. Power Sources* **146** (2005) 27-32.

[3] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, I. Honma, Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in $LiCoO_2$ electrode, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 7444-7452.

[4] M. Okubo, E. Hosono, T. Kubo, H.S. Zhou, I. Honma, Size effect on electrochemical property of nanocrystalline $LiCoO_2$ synthesized from rapid thermal annealing method, *Solid State Ionics* **180** (2009) 612-615.

[5] X. Qian, X. Cheng, Z.Y. Wang, X.J. Huang, R. Guo, D.L. Mao, C.K. Cheng, W.J. Song, The Preparation of $LiCoO_2$ nanoplates via a hydrothermal process and the investigation of their electrochemical behavior at high rates, *Nanotechnology* **20** (2009) 115608.

[6] M. Jo, Y. S. Hong, J. Choo, J. Cho, Effect of $LiCoO_2$ cathode nanoparticle size on high rate performance for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A430-A434.

[7] X. Xiao, X. Liu, L. Wang, H. Zhao, Z. Hu, X. He, Y. Li, $LiCoO_2$ nanoplates with exposed (001) planes and high rate capability for lithium-ion batteries, *Nano Res.* **5** (2012) 395-401.

[8] Y.K. Sun, I.H. Oh, S.A. Hong, Synthesis of ultrafine $LiCoO_2$ powders by the sol-gel method, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 3617-3621.

[9] E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Gorova, R. Alcantara, J. Morales, J.L. Tirado, Lithium−cobalt citrate precursors in the preparation of intercalation electrode materials, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1429-1440.

[10] J. Kim, P. Fulmer, A. Manthiram, Synthesis of $LiCoO_2$ cathodes by an oxidation reaction in solution and their electrochemical properties, *Mater. Res. Bull.* **34** (1999) 571-579.

第5章 機械的手法による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成

5.1　緒言

スピネル型の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は次世代のリチウムイオン二次電池用正極材料として有望視されている[1-3]。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は、作動電位が 4.7 V と高く、比較的高容量および高エネルギー密度（約 658 Wh/kg）を示す[4]。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の一般的な合成方法としては、Li、Mn および Ni 源となるさまざまな原料粉体の組合せによる固相反応法が用いられている。固相反応法は、原理的に簡便な手法であるため工業的規模への展開が容易である。しかし、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成においては、高温での熱処理時に Mn イオンの還元および酸素欠損を引き起こし、その結果、不純物相として $Li_xNi_{1-x}O$ が生成することが問題となっている[2]。不純物相の生成を抑制するため、酸化性雰囲気下での２段階焼成や、熱処理後の冷却を低速で行う試みがなされている[2, 5, 6]。一方、ゾルゲル法[2, 7]や共沈法[8, 9]、水熱法[10, 11]等の様々な方法によって、高品質の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ が合成されているが、これらの手法も熱処理を含む多段階のプロセスである。それゆえ、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の簡便で省エネルギーの合成手法の開発が望まれている。

第２章および第３章において、摩砕式ミルを用いた機械的手法によって、外部加熱を施すことなく、原料粉体から $LiCoO_2$ を直接合成することができた。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成に関して、機械的処理による原料粉体の活性化を固相反応の前処理として行うという報告はあるが、機械的手法単独による原料粉体からの直接合成は未だに報告されていない[12, 13]。

本章では、大気雰囲気下における機械的手法単独での $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の非加熱合成を試みた結果について記す。

5.2　実験方法

5.2.1 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の機械的合成およびその熱処理

機械的手法による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成には、Fig. 3-1 に示した摩砕式ミルを用いて、以下のように実験を行った。原料粉体には市販の Li_2CO_3（Sigma-Aldrich）、NiO（Sigma-Aldrich）および MnO_2（高純度化学）を用いた。Fig. 5-1 に、これら原料粉体の SEM 写真を示す。また、Table 5-1 に出発原料の粉体特性を示す。Li_2CO_3 の S_w は 1.1 m^2/g、d_{BET} は 2.7 μm であった。Fig. 5-1(a)に示すように、SEM によって観察された Li_2CO_3 の大きさは、比表面積から求めた換算粒子径と同程度であった。NiO および MnO_2 の S_w はそれぞれ 152 m^2/g および 46.4 m^2/g であり、d_{BET} はそれぞれ 5.9 nm および 25.9 nm であった。一方、Fig. 5-1(b)および(c)で観察された粒子の大きさは数 μm であったことから、NiO および MnO_2 は、それぞれナノ粒子から成る凝集体を形成していた。これらの原料粉体を、全量が 60 g になるように $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の 化学量論比で計量し、摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる機械的処理は、処理時間を 20 min とし、外部加熱を施すことなく、大気雰囲気下で実施した。ローターの回転速度は最大 4500 rpm とした。また、機械的処理により合成された粉体に対して、大気雰囲気下において温度 500 ºC から 800 ºC の温度範囲で 2 h の熱処理を行った。熱処理後の粉体は電気炉内で自然冷却させた。

Table 5-1 Powder properties of starting materials used in this study.

Starting material	Supplier	S_w [m^2/g]	d_{BET} [μm]
Li_2CO_3	Sigma-Aldrich	1.1	2.7
NiO	Sigma-Aldrich	152	5.9×10^{-3}
MnO_2	Kojundo Chemical	46.4	25.9×10^{-3}

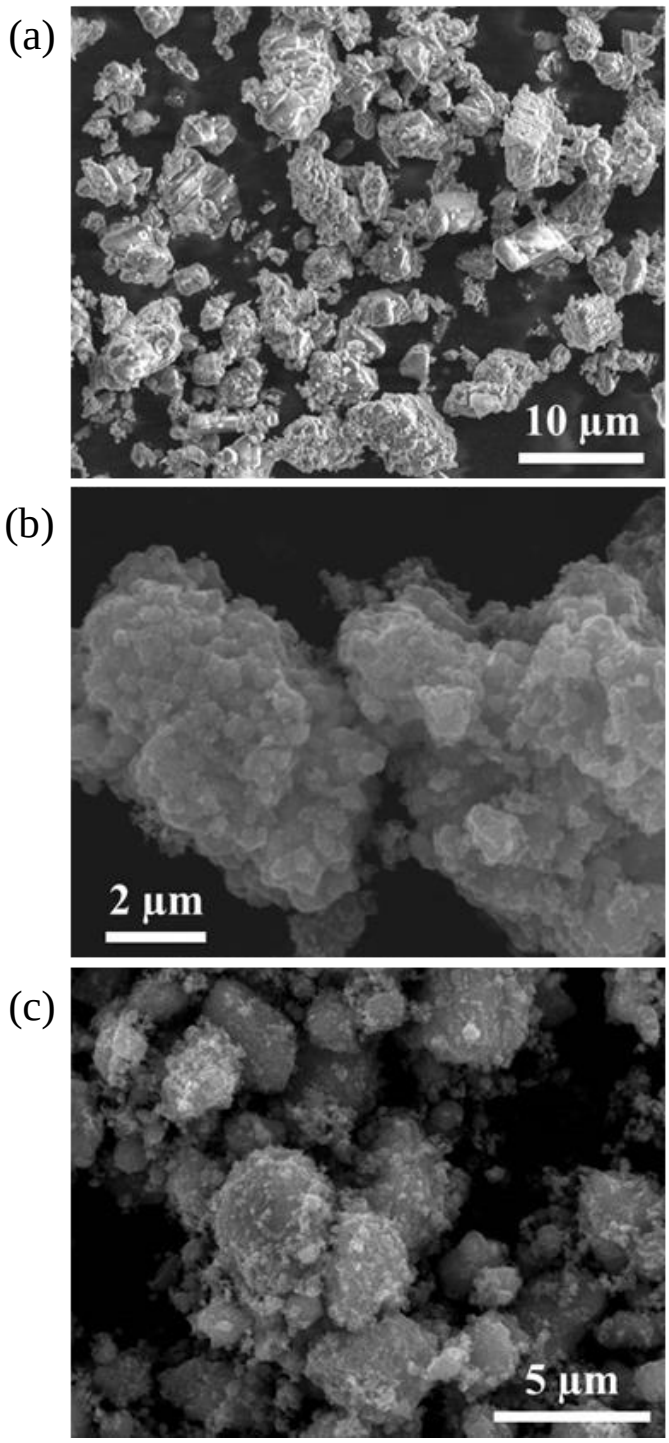


Fig. 5-1 SEM images of the starting powders: (a) Li_2CO_3, (b) NiO and (c) MnO_2.

5.2.2 粉体特性評価方法

結晶相の同定は、粉末 X 線回折（XRD）（D2 Phaser、ブルカーエイエックスエス）により行った。XRD 測定は、前章までと同様に、X 線源に Cu Kα 線を用いて測定した。得られた XRD データは、RIETAN-FP ソフトウェアを用いてリートベルト法により解析した[14]。

粒子の形態は、走査型電子顕微鏡（SEM）（JSM-6010LA, 日本電子）により観察するとともに、エネルギー分散型X線分光分析（EDX）による組成分析を行った。粉体の粒子径分布は、レーザー回折散乱法（マイクロトラック MT3300EXⅡ、日機装）により測定した。粉体の比表面積（S_w）は、-196 ºC での窒素吸着量測定（3Flex、マイクロメリティックス）から、5 点 BET 法により算出した。また、比表面積から、式(2.1)を用いて換算粒子径（d_{BET}）を計算した。Mn イオンの平均酸化数は、0.05 M の $Na_2S_2O_3$ 溶液を用いたヨードメトリー法により算出した。

5.2.3 電池特性評価方法

合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体から正極を作製し、金属リチウムを負極とした CR2032 型コインセル（直径 20 mm、厚さ 3.2 mm）を組み立て、電池特性評価を行った。正極は以下のように作製した。合成した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体は導電助剤としてアセチレンブラック（カーボン）（電気化学工業）、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（キシダ化学）とともに、80 : 15 : 5 (mass) の割合で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学）を加え、乳鉢を用いて混錬することにより正極ペーストを調製した。これをドクターブレード法によってアルミ箔（厚さ 20 μm）上に塗布し、100 ºC で真空乾燥させた。その後、約 38 MPa の面圧で一軸プレスを施した後、アルミ箔ごと打ち抜くことで正極とした。得られた正極の厚さを測定し、電極密度を計算した。コインセルの組み立ては

アルゴンで満たされたグローブボックス内で行った。電解液には、EC-DEC 混合液 [30:30:40 (vol.)] を溶媒とする 1 M $LiPF_6$ 溶液（キシダ化学）を使用した。

作製したコインセルの充放電試験は、ポテンショスタット/ガルバノスタット（VMP3、Bio-Logic）により室温で行った。充電および放電のカットオフ電圧はそれぞれ 5 V および 3 V とした。

5.3　実験結果と考察

5.3.1 合成試料の粉体特性評価

Fig. 5-2 に、大気雰囲気下で処理時間 20 min の機械的処理を行った粉体および熱処理後の粉体の XRD パターンを示す。また、Table 5-2 に、これらの粉体のリートベルト解析により求めた NiO の含有率、リートベルト解析における信頼性因子（R_{wp}）、S_w、d_{BET}、および Mn イオンの平均酸化数を示す。Fig. 5-2 から、熱処理前の粉体の XRD のピーク位置は主として $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (Fd-3m、ICDD No. 01-080-2162)のピーク位置に一致した。このことから、本手法においては従来の合成手法とは異なり、加熱処理を用いずに $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ を合成できることがわかった。また、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ に帰属される XRD ピークの強度は熱処理によって増大し、熱処理温度が高いほどその傾向が顕著であった。一方、2 θ = 43 º 付近において、原料の NiO に起因するピークもわずかに検出された。そこで、合成された粉体における $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の収率を確認するため、リートベルト法による結晶相の定量分析を行った。なお、リートベルト解析における R_{wp} の値はいずれの試料についても 5%前後であった。Table 5-2 に示すように、熱処理前の粉体には副相として NiO が 7.4%含まれることがわかった。NiO の含有率は、熱処理温度が高いほど低下し、800 ºC において 1.1%であった。一方、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の含有率は、熱処理によって増加した。このことから、熱処理によって残存原料の反応が進行し、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の生成量が増加したと考えられる。

Fig. 5-3 に、機械的処理により合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の SEM 写真および元素マッピングを示す。また、Fig. 5-4 に、機械的処理により合成された粉体および 700 ºC の熱処理後の粉体のレーザー回折散乱法による粒子径分布の測定結果を示す。Fig. 5-3 より、機械的処理によって合成された粉体の元素マッピングの結果において、酸素、ニッケル、マンガンが均一に検出されたことから、合成粉体内には $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粒子が偏析することなく形成されていることが確認された。また、SEM 観察の結果から、粒子

の大きさは、ナノサイズの微細なものと、ミクロンサイズの比較的大きなものが混在していた。この結果は、Fig. 5-4 に示した粒子径分布において、0.3 µm および 5 µm の 2 つのピークを有するバイモーダル分布により裏付けられ、さらに、この粒子径分布は熱処理後も維持されていた。機械的処理により合成された粉体の S_w は 11.1 m^2/g であり、d_{BET} は 0.12 µm と計算された。このことから、機械的処理により合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の構造は、ナノ粒子を一次粒子とする造粒体であることが示された。また、SEM により観察された造粒体の破断面の様子からも、造粒体はナノ粒子から構成されていることが確認された（Fig. 5-5）。熱処理温度が高いほど d_{BET} は増大したものの、熱処理温度 800 ºC の場合でも 0.42 µm であり、ナノサイズが維持されていた。

以上の結果から、機械的手法による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ナノ粒子造粒体の合成を、外部加熱を施すことなくワンステップで達成できた。また、機械的手法により合成された粉体に対して熱処理を行うことにより、未反応物が減少し、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の結晶性が向上した。一方、熱処理後もナノ粒子造粒体の構造は維持されることが明らかとなった。

Table 5-2 Powder properties of mechanically synthesized $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ granules and the subsequently heated products.

Sample	NiO content [%]	R_{wp} [%]	S_w [m^2/g]	d_{BET} [µm]	Mn valence
As-prepared $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	7.4	5.25	11.1	0.12	3.77
500 ºC, 2h	4.3	4.78	9.9	0.14	3.87
600 ºC, 2h	2.1	4.27	7.4	0.18	3.92
700 ºC, 2h	1.5	4.42	4.7	0.29	3.94
800 ºC, 2h	1.1	5.13	3.2	0.42	3.86

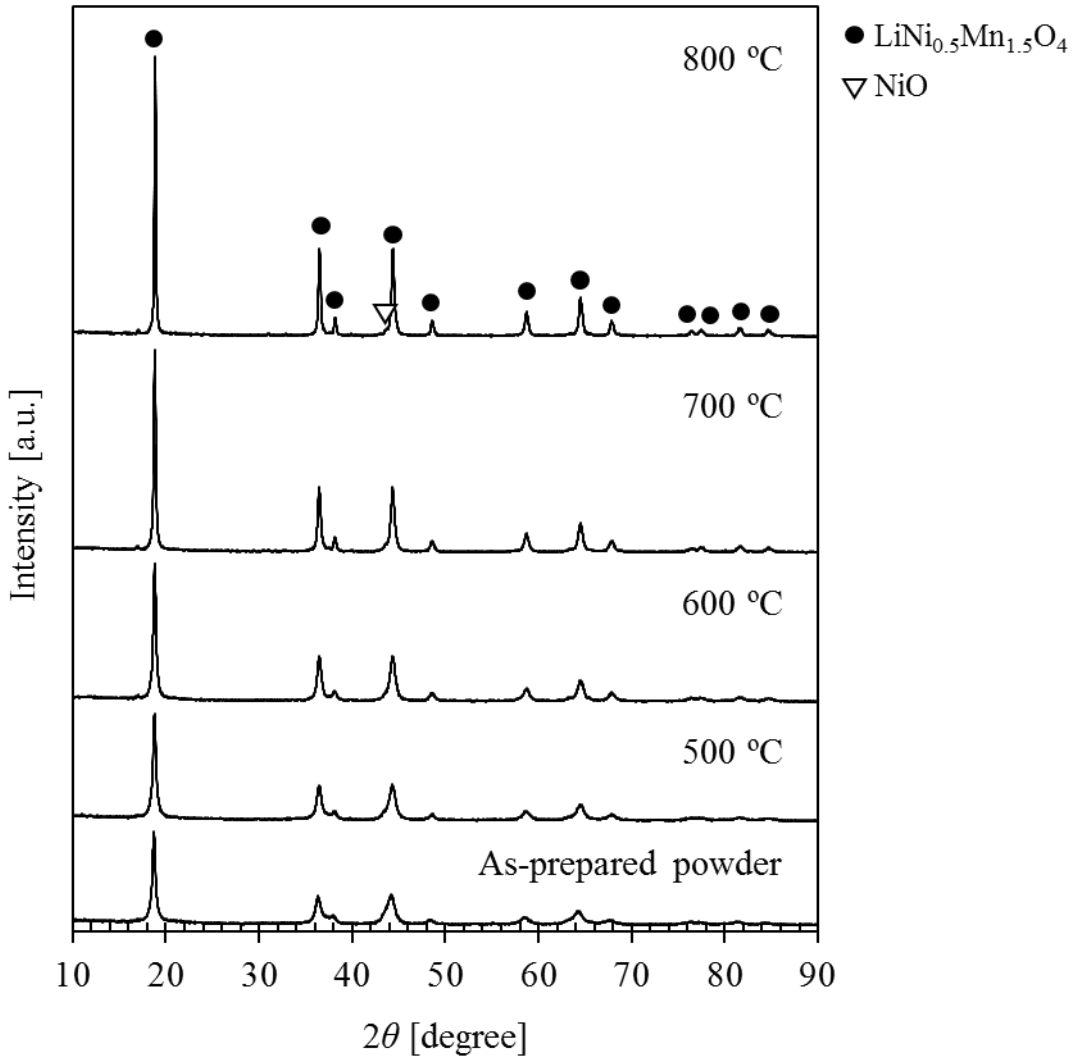


Fig. 5-2 XRD patterns of mechanically synthesized powder and the subsequently heated products.

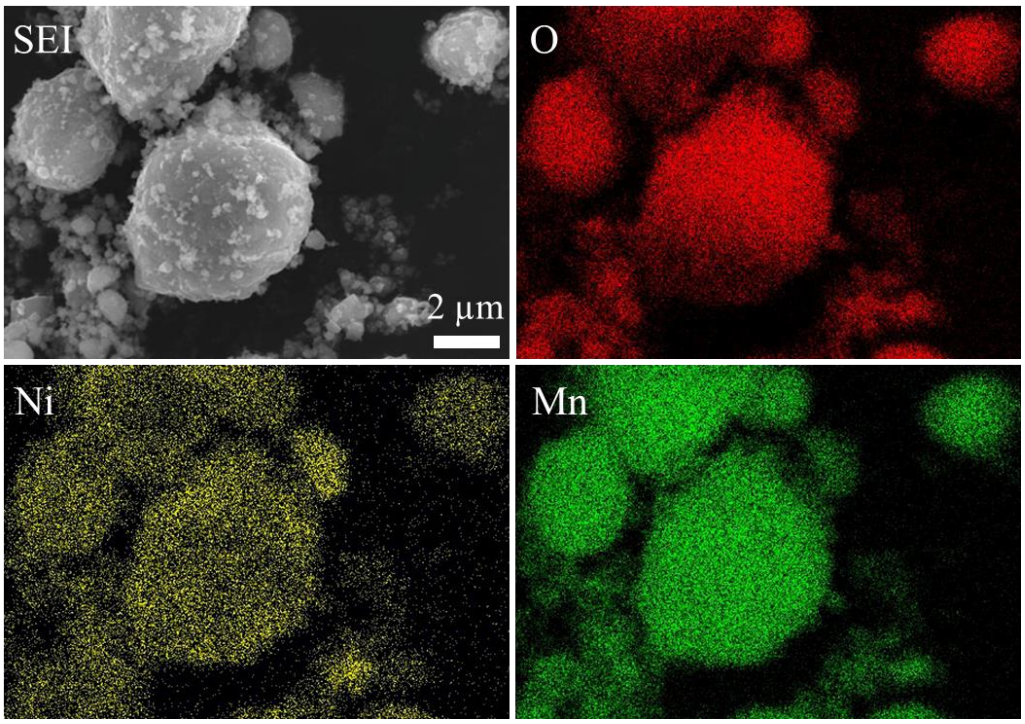


Fig. 5-3 SEM image and EDX elemental maps of O, Ni and Mn for the as-synthesized $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ particles.

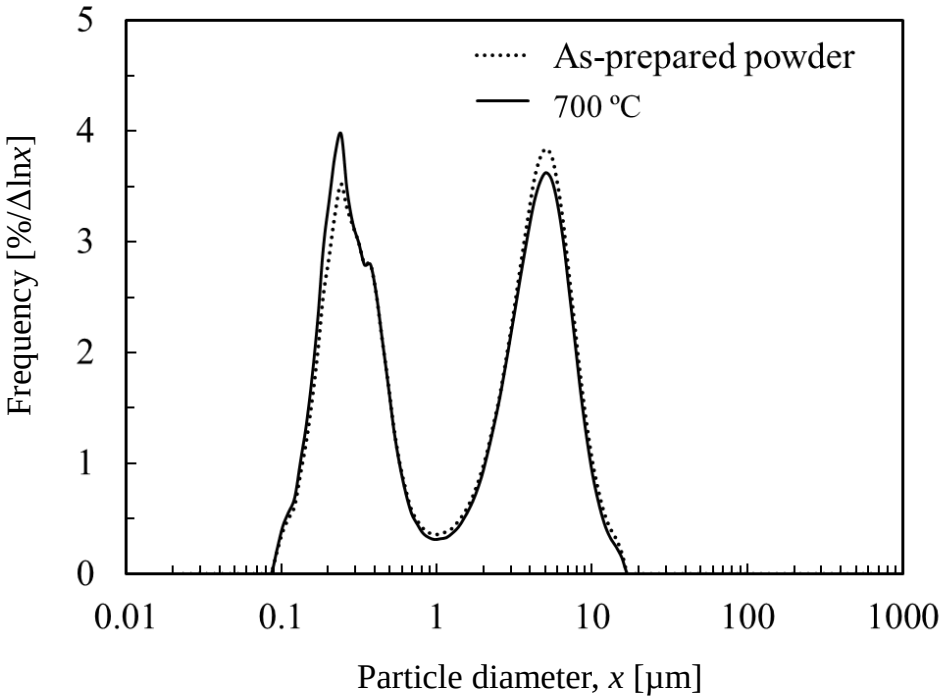


Fig. 5-4 Particle size distributions of as-prepared powder and the 700 ºC heated product.

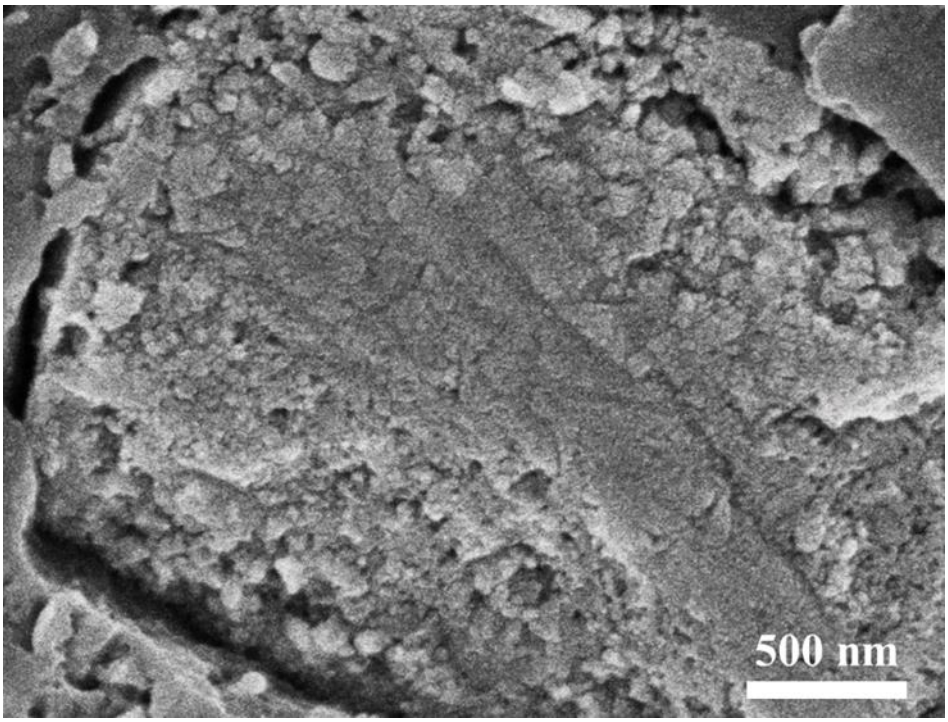


Fig. 5-5 SEM image of the fracture surface of the as-synthesized $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ granule.

5.3.2 電池特性評価

Fig. 5-6 に、機械的処理により合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体およびその熱処理後の粉体を正極として用いた電池の初回充放電曲線を示す。充放電のレートは 0.1 C とした。機械的処理により合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の初回放電容量は 105 mAh/g を示した。このとき、充放電曲線の形状は、4.7 V 付近において Ni^{2+}/Ni^{4+}の酸化還元に起因するプラトーに加え、4 V 付近の広範囲において Mn^{3+}/Mn^{4+}の酸化還元に起因するプラトーが観察された[13]。この結果から、機械的手法により合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ には、より多くの Mn^{3+}が含まれていることが示唆された。そこで、ヨードメトリー法により Mn イオンの平均酸化数を算出したところ、機械的手法により合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ における Mn イオンの平均酸化数は 3.77 と見積もられた（Table 5-2）。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 構造内の Mn イオンの酸化数は理想的には 4 であるため、Mn^{3+}が多く存在していることがわかった。

温度 500 ºC から 700 ºC の熱処理を行った場合において、熱処理温度が高いほど初回放電容量は向上し、温度 700 ºC の熱処理後の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の初回放電容量は 116 mAh/g を示した。さらに、4.7 V 付近に観察されるプラトーは熱処理前に比べて拡大されるのに対して、4 V 付近のプラトーは縮小された。一方、温度 800 ºC の熱処理を行った場合の初回放電容量は 113 mAh/g であり、温度 700 ºC の場合に比べてやや減少した。Mn イオンの平均酸化数は、熱処理温度が高いほど増加し、熱処理温度 700 ºC の場合には 3.94 を示したものの、熱処理温度が 800 ºC の場合には 3.86 に減少した。このことから、800 ºC 以上の熱処理においては Mn イオンの還元が生じ、その結果、電池特性が低下することが示唆された。

Fig. 5-7 に、温度 700 ºC で熱処理された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体を正極とした電池のサイクル特性およびレート特性を示す。放電容量は充放電の回数に伴い徐々に低下し、50 サイクル後の放電容量維持率は、0.5 C および 1 C レートにおいてそれぞれ 89%および 83%

に減少した。機械的合成における処理条件の最適化により、さらなる電気化学特性の向上が期待される。

以上、本手法により、ナノ粒子を一次粒子とする $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 造粒体をワンステップで合成できた。ナノ粒子を活物質として用いる場合、電極作製の際に粒子の凝集が生じ、その結果、電極密度は比較的低くなる。一方、造粒体構造かつバイモーダルな粒子径分布を有する粉体を用いることにより、比較的高密度な電極の作製が可能になるものと期待される。

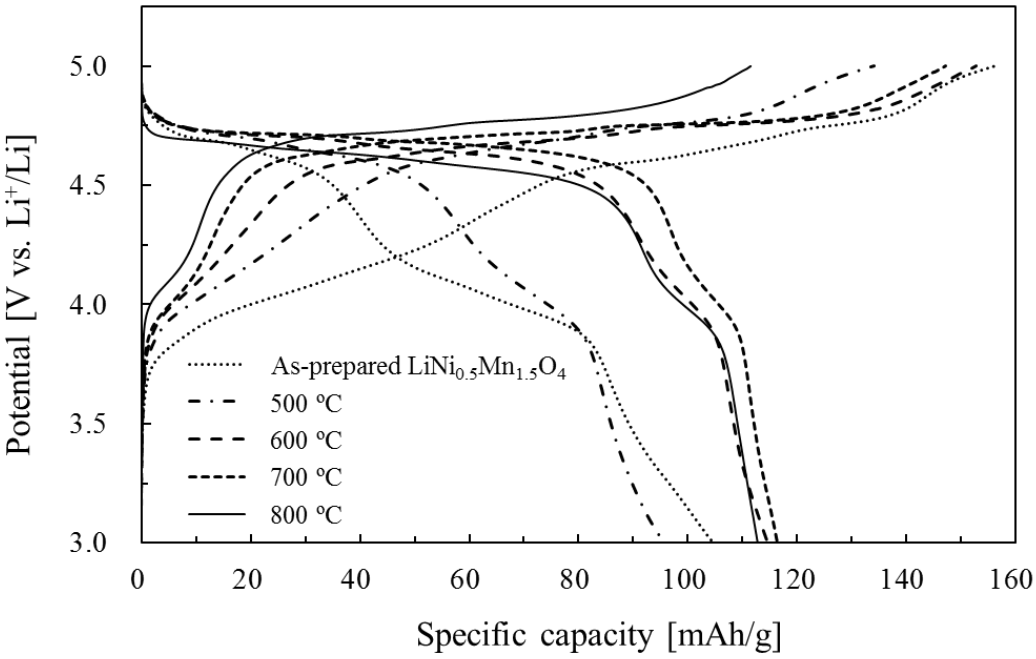


Fig. 5-6 First charge and discharge curves of the as-prepared $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ particles and the subsequently heated products for 500-800 ºC measured at 0.1 C.

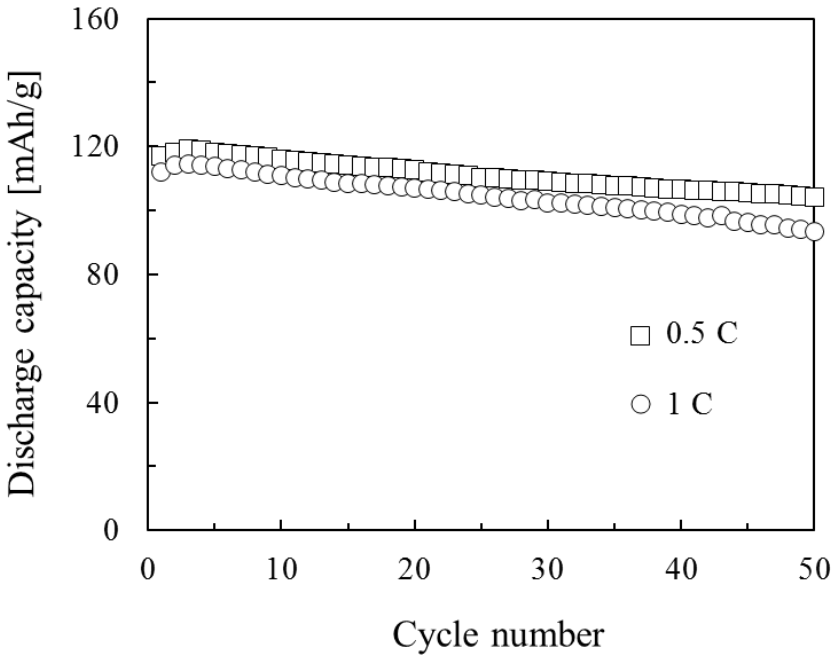


Fig. 5-7 Cycle performances of 700 ºC heated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

5.4 結論

1. 摩砕式ミルを用いた機械的手法により、外部加熱を施すことなくワンステップで、ナノ粒子から成る $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 造粒体の合成に成功した。機械的手法による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成は、Li_2CO_3、NiO および MnO_2 を原料粉体とし、処理時間 20 min で達成された。
2. 合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の造粒体の形態および粒子径分布は、熱処理後も維持された。
3. 合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の電気化学特性は、熱処理により向上し、処理温度 700 ºC の場合において最も良好であった。

参考文献

[1] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, A new three-volt spinel $Li_{1+x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ for secondary lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1607-1613.

[2] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, Synthesis and electrochemistry of $LiNi_xMn_{2-x}O_4$, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 205-213.

[3] A Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Higher, stronger, better ... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 922-939.

[4] X. Ma, B. Kang, G. Ceder, High rate micron-sized ordered $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A925-A931.

[5] Y. Idemoto, H. Narai, N. Koura, Crystal structure and cathode performance dependence on oxygen content of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ as a cathode material for secondary lithium batteries, *J. Power. Sources* **119–121** (2003) 125-129.

[6] X.Y. Feng, C. Shen, X. Fang, C.H. Chen, Synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by solid-state reaction with improved electrochemical performance, *J. Alloys. Compd.* **509** (2011) 3623-3626.

[7] B.J. Hwang, Y.W. Wu, M. Venkateswarlu, M.Y. Cheng, R. Santhanam, Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage $Li_{1.02}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel cathode material, *J. Power Sources* **193** (2009) 828-833.

[8] Y. Fan, J. Wang, X. Ye, J. Zhang, Physical properties and electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material prepared by a coprecipitation method, *Mater. Chem. Phys.* **103** (2007) 19-23.

[9] X. Fang, N. Ding, X.Y. Feng, Y. Lu, C.H. Chen, Study of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ synthesized via a chloride-ammonia co-precipitation method: Electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism, *Electrochim. Acta.* **54** (2009) 7471-7475.

[10] X. Hung, Q. Zhang, J. Gan, H. Chang, Y. Yang, Hydrothermal synthesis of a nanosized $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material for high power lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) A139-A145.

[11] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.* **130** (2007) 15-20.

[12] H.S. Fang, Z.X. Wang, X.H. Li, H.J. Guo, W.J. Peng, Low temperature synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel, *Mater. Lett.* **60** (2006) 1273-1275.

[13] S.H. Oh, S.H. Jeon, W.I. Cho, C.S. Kim, B.W. Cho, Synthesis and characterization of the metal-doped high-voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by mechanochemical process, *J. Alloys Compd.* **452** (2008) 389-396.

[14] Y. Terada, K. Yasaka, F. Nishikawa, T. Konishi, M. Yoshio, I. Nakai, In situ XAFS analysis of $Li(Mn, M)_2O_4$ (M = Cr, Co, Ni) 5 V cathode materials for lithium-ion secondary batteries, *J. Solid State Chem.* **156** (2001) 286-291.

第6章 機械的手法による $LiCoO_2$/固体電解質ナノ粒子複合体の作製

6.1　緒言

全固体リチウムイオン二次電池は、従来の有機電解液を用いた電池に比べ、安全性が高い上、電極と電解質が一体になる結果、形状の自由度が高くなるため、次世代の蓄電池として期待されている[1]。実用化に向けては、電極の微細構造の制御が最も重要な課題である。全固体リチウムイオン二次電池においては、活物質と固体電解質間の良好な界面の構築が必要となる。そのため、活物質と固体電解質の良好な界面が実現される薄膜型全固体電池が、化学蒸着法やパルスレーザー蒸着法により作製され、優れた電気化学特性を示している[2-4]。しかし、これらの蒸着プロセスは高コストであり、大型化には適さない。そのため、次世代の全固体リチウムイオン二次電池には、より簡便な電極の作製プロセスが要求されている。一方、活物質と固体電解質が均一に混合され、それらが良好に結合した複合粒子は、全固体リチウムイオン二次電池の電極材料として適した構造であると考えられる。このような複合粒子では、活物質と固体電解質間に膨大な界面が得られ、その結果、リチウムイオンの移動が促進される。さらに、この複合粒子がナノ粒子から成る造粒体を形成している場合には、それを高密度で充填して成形することにより、高容量かつ高密度な電極の作製が可能となる。

機械的処理において、粉体層に与えられるせん断力や圧縮力に基づく機械的作用、ならびに粒子間で発生する局所的な摩擦熱は、粉体の微細混合のみならず、粒子同士の複合化にも適用できる[5]。前章までの実験において、機械的手法により、リチウムイオン二次電池用正極活物質の合成と同時に、ナノ粒子から成る造粒体を得ることに成功した。それゆえ、本手法は、全固体リチウムイオン二次電池に適用可能なナノ粒子複合造粒体を作製する手法としても有望であると考えられる。

そこで本章では、機械的手法による全固体リチウムイオン二次電池の正極複合造粒体の作製を試みた。目的とする正極複合造粒体の構造とそれによって形成される電極構造の模式図を Fig. 6-1 に示す。ここでは、正極活物質および固体電解質として、それぞれ $LiCoO_2$ および $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（以下、LATP）を用いた。$LiCoO_2$ は、正極材料の中でも比較的高いリチウムイオン拡散性を有する[6]。しかし、全固体リチウムイオン二次電池においては、活物質と固体電解質とのイオン移動は、活物質と固体電解質の界面、すなわち活物質造粒体の表面付近の粒子でのみ生じる。このとき、造粒体内部の活物質粒子は、その一部のみが充放電反応に寄与できる。一方、正極粉体として、$LiCoO_2$ と固体電解質から成る複合造粒体を用いると、造粒体内にリチウムイオンの伝導経路が構築され、電池特性の向上につながることが期待できる。そこで本章では、複合化に用いる固体電解質として、大気中での扱いが容易な酸化物系材料を使用し、中でも比較的リチウムイオン伝導度の高い LATP（10^{-4} S/cm@r.t.）[7]をモデル材料として用いることとした。さらに、外部加熱を施すことなく $LiCoO_2$ ナノ粒子と LATP ナノ粒子を複合化させることによって、粒子界面では異相が形成されず、良好な接合を構築できるものと期待される。そこで本章では、$LiCoO_2$ 粉体と LATP 粉体の機械的処理による $LiCoO_2$/LATP 複合造粒体の作製を試みた。得られた $LiCoO_2$/LATP 複合造粒体を正極材料として用いた全固体リチウムイオン二次電池を作製し、その電気化学特性を評価した。

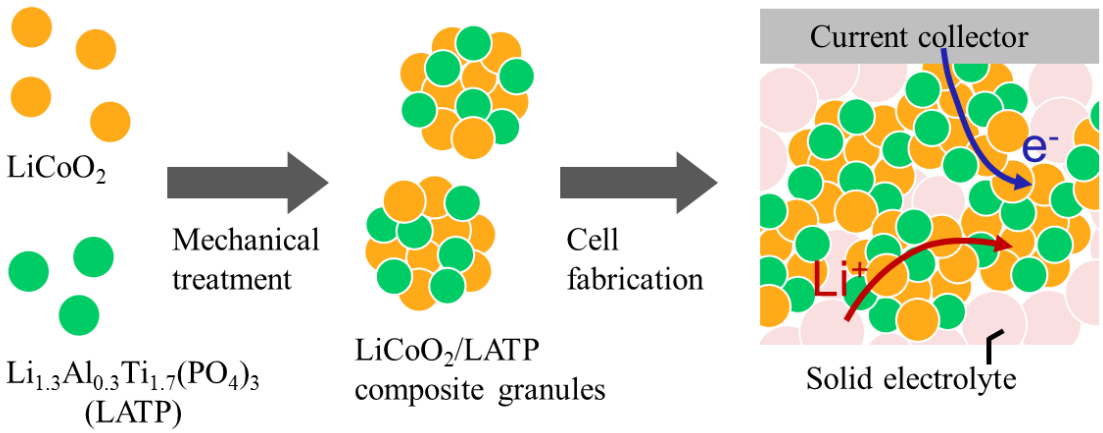


Fig. 6-1 Schematic illustration of the preparation of $LiCoO_2$/LATP composite granules for all-solid-state lithium-ion batteries.

6.2　実験方法

6.2.1 機械的手法による $LiCoO_2$ 合成ならびに $LiCoO_2$/固体電解質粒子複合化

機械的手法による $LiCoO_2$ の合成は、Fig. 3-1 に示した摩砕式ミルを用い、次のように行った。原料粉体には市販の Li_2O 粉体（比表面積換算径 d_{BET} = 3 μm、純度 97%、Sigma-Aldrich）および Co_3O_4 粉体（d_{BET} = 23 nm、純度 99.5%、Sigma-Aldrich）を用い、$LiCoO_2$ の化学量論組成となる配合割合で摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる機械的処理は、処理時間を 60 min、処理動力を 3 kW とし、水冷ジャケットに冷却水を通水しながら行った。このとき、容器の外側の最高到達温度は 140 ºC であった。機械的処理によって合成された $LiCoO_2$ に対し、結晶性の向上のため、600 ºC で 2 h の熱処理を行った。

引き続く粒子複合化にも、同じ摩砕式ミルを用いた。熱処理後の $LiCoO_2$ 粉体と LATP 粉体（トヨタ自動車提供）は、重量比 84:16 [75:25 (vol.)] の割合で摩砕式ミルに投入し、処理時間を 15 min、処理動力を 1 kW として機械的処理を行った。

6.2.2 粉体特性評価方法

結晶相の同定には、粉末 X 線回折（XRD）（D2 Phaser、ブルカーエイエックスエス）により行った。XRD 測定は前章までと同様に、X 線源に Cu Kα 線を用い、スキャン速度 12 º/min で測定した。粒子の形態は、走査型電子顕微鏡（SEM）（JSM-6010LA, 日本電子）により観察するとともに、エネルギー分散型X線分光分析（EDX）による組成分析を行った。$LiCoO_2$/LATP 複合粒子の断面の SEM 観察には、試料粉体をエポキシ樹脂に包埋しサンドペーパーで研磨したものを観察用試料として用いた。

粉体の比表面積（S_w）は、-196 ºC での窒素吸着量測定（3Flex、マイクロメリティックス）から、5 点 BET 法により算出した。また、BET 比表面積から、式(2.1)を用いて換算粒子径（d_{BET}）を計算した。

6.2.3 全固体リチウムイオン二次電池の特性評価方法

硫化物系ガラスを固体電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池のフルセルを作製し[8]、電気化学特性を評価した。全固体リチウムイオン二次電池の作製は次のように行った。固体電解質としては $75Li_2S$・$25P_2S_5$ を用いた。また、正極粉体には $LiCoO_2$/LATP 複合粒子、負極粉体には天然黒鉛（三菱化学）を用いた。これらの電極粉体を固体電解質と混合することで、電極コンポジットを作製した。このとき、正極コンポジットおよび負極コンポジットにおける電極粉体と固体電解質との重量混合比は、それぞれ 70:30 および 50:50 とした。正極層、固体電解質層、負極層から成る三層ペレットを 4 ton/cm^2 の面圧で加圧成形することにより作製した。さらに、この三層ペレットを、集電体としてのステンレス鋼のロッドに挟み込み、セルとした。

電気化学特性評価は、充放電試験機（TOSCAT3200, 東洋システム）を用い、室温で充放電試験を行った。充電および放電のカットオフ電圧はそれぞれ 4.1 V および 3.0 V とし、充放電のレートは 0.1 C とした。なお、電池容量は $LiCoO_2$ 重量当りに換算した。

LATP の効果を検討するため、LATP と複合化処理する前の $LiCoO_2$ 造粒体のみを正極粉体として用いた場合についても同様に全固体リチウムイオン二次電池を作製し、電気化学特性評価を行った。

6.3　実験結果と考察

6.3.1 合成 $LiCoO_2$ 試料の粉体特性評価

Fig. 6-2 に、機械的処理により合成された $LiCoO_2$ 粉体、およびその熱処理後の粉体の XRD パターンを示す。Fig. 6-2(a)において、すべての XRD ピークの位置が $LiCoO_2$(ICDD No. 00-050-0653)のピーク位置と一致したことから、外部加熱を施すことなく機械的処理による $LiCoO_2$ の合成が達成されたことを確認した。そのピーク強度は、Fig. 6-2 (b)に示すように、温度 600 ºC で 2 h の熱処理を行うことにより増大した。これは、熱処理によって $LiCoO_2$ の結晶性が向上したことによる。Fig. 6-2(c)に、粒子複合化に用いた LATP 粉体の XRD パターンを示す。不純物相として $AlPO_4$ と TiO_2 の XRD ピークがわずかに検出されたものの、全体は LATP の回折ピークであった。なお、$AlPO_4$ は LATP の合成プロセスにおいて形成されやすいことが報告されている[9]。次に、$LiCoO_2$/LATP 複合粒子の XRD パターンを Fig. 6-2(d)に示す。$LiCoO_2$ の結晶相は機械的処理後も維持され、副生成物は検出されなかった。また、XRD のスキャン速度を遅くして測定の精度を上げたところ、$2\theta = 24$ º 付近において、LATP に帰属されるピークが検出された（Fig. 6-2(d)の挿入図）。LATP に起因するピークの強度が低下した理由としては、機械的処理により LATP の一部が分解や非晶質化が生じたものと推察される。

Fig. 6-3 に、機械的手法により合成された $LiCoO_2$ 粉体およびその熱処理後の粉体の SEM 写真を示す。機械的手法により合成された $LiCoO_2$ 粉体の構造は、Fig. 6-3(a)に見るように、数十 μm 程度の大きさの造粒体であった。この形態は、図の(b)に示すように、600 ºC の熱処理後においても維持された。比表面積から計算された一次粒子径は、熱処理前および熱処理後において、それぞれ 91 nm および 121 nm であった。このことから、600 ºC の熱処理によって $LiCoO_2$ の一次粒子径はわずかに増大したものの、造粒体構造そのものは維持されることを確認した。Fig. 6-3(c)に、粒子複合化に用いた LATP 粉体の SEM 写真を示す。LATP 粉体もまた造粒体構造を有していた。比表面積から計算したそ

の一次粒子径は 60 nm であった。Fig. 6-3(d)に、複合化処理後の $LiCoO_2$/LATP 粉体の SEM 写真を示す。その粒子構造は、複合化前の $LiCoO_2$ と同様に、ナノ粒子を一次粒子とする造粒体であった。また、比表面積は 12.8 m^2/g であった。この値は、各出発原料の比表面積と配合率から計算される比表面積 13.7 m^2/g よりも小さくなっている。このことは、複合化の進行により、粒子間の密着性が増していることを示唆している。

$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体における LATP ナノ粒子の分布を調べるため、複合造粒体の断面の SEM-EDX による元素マッピングを行った。その結果を Fig. 6-4 に示す。造粒体全体において、$LiCoO_2$ に由来するコバルトと、LATP に由来するチタンおよびリンが均質に検出された。このことから、$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体において LATP ナノ粒子が均一に分布していることが明らかになった。

XRD 測定および SEM-EDX 分析の結果から、$LiCoO_2$ と LATP が均質に複合化されたナノ粒子造粒体を、簡便な機械的手法により得られることがわかった。

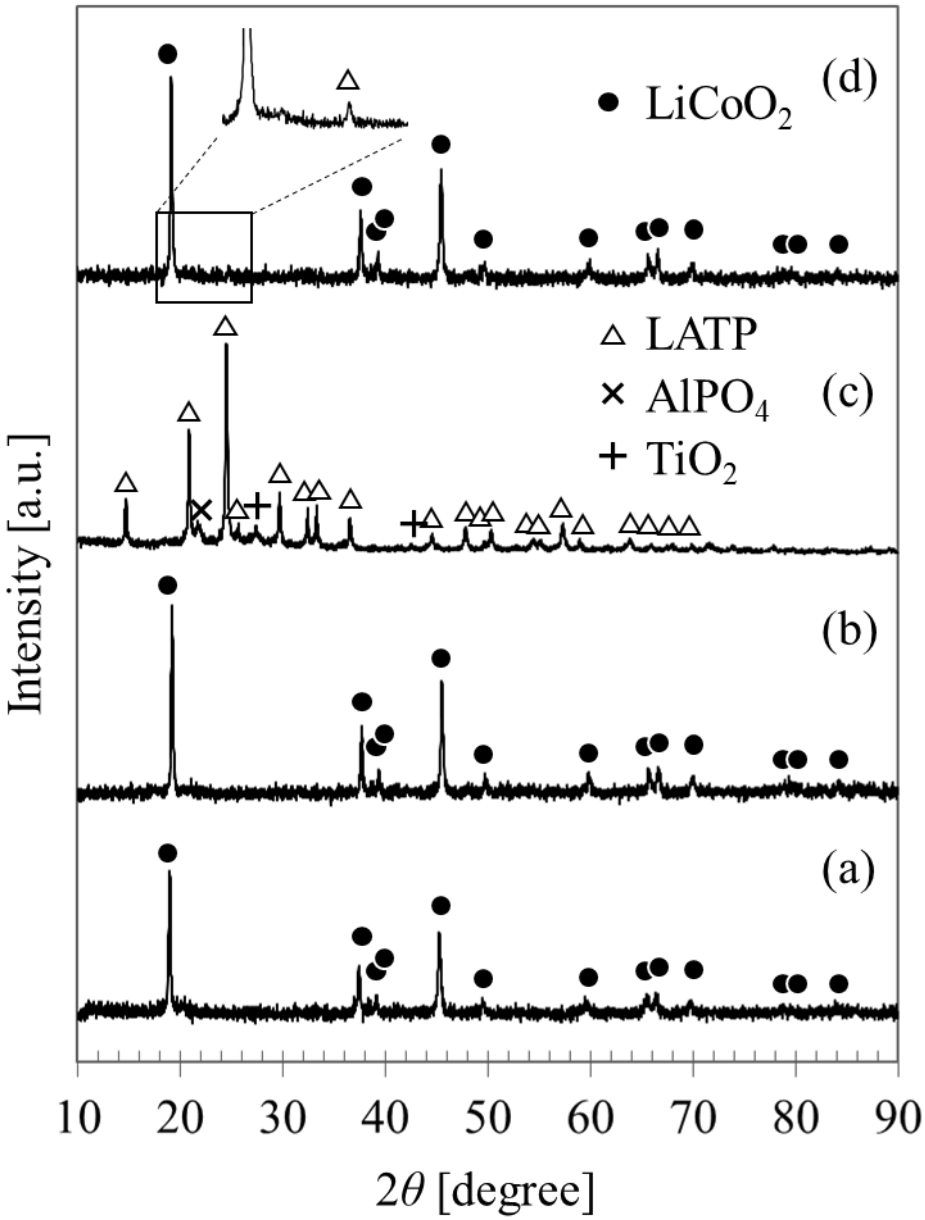


Fig. 6-2 XRD patterns of the mechanically prepared powders and the starting materials: (a) as-synthesized $LiCoO_2$ powder; (b) $LiCoO_2$ powder heated at 600 °C for 2 h; (c) as-received LATP powder; (d) $LiCoO_2$/LATP composite powder.

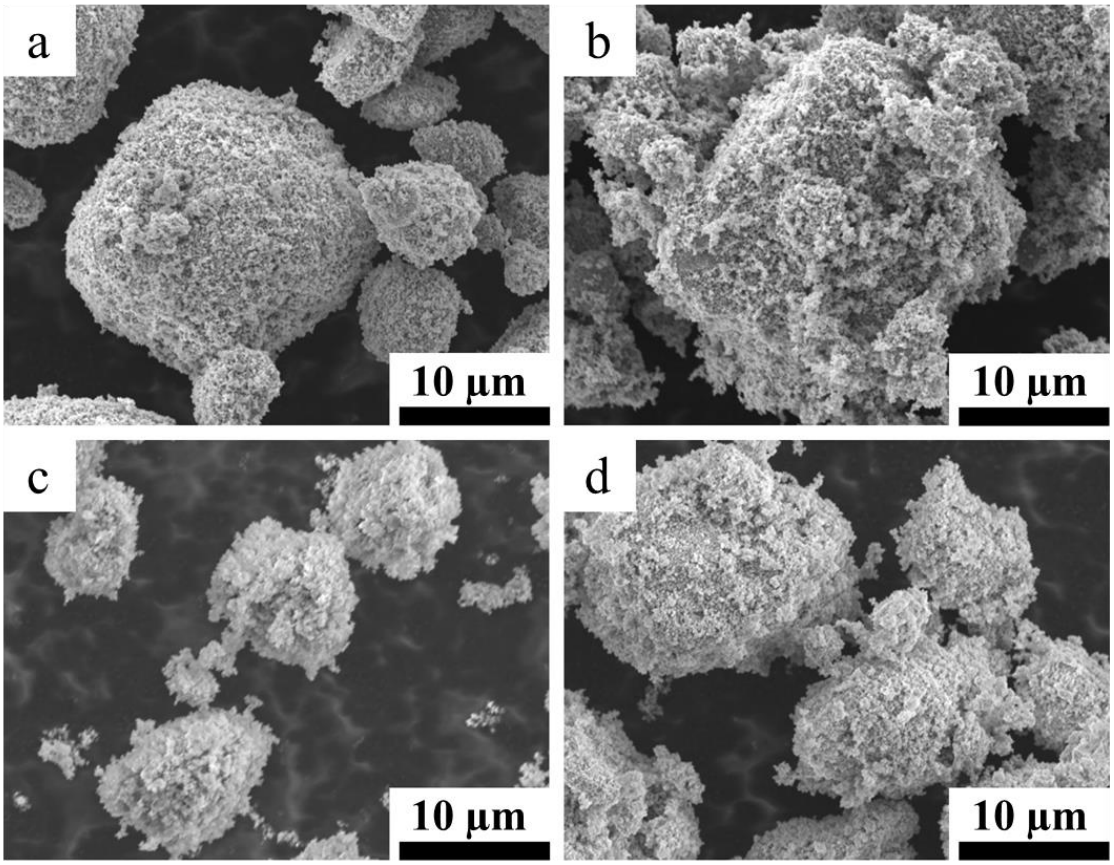


Fig. 6-3 SEM images of the mechanically prepared powders and the starting materials: (a) as-synthesized $LiCoO_2$ powder; (b) $LiCoO_2$ powder heated at 600 °C for 2 h; (c) as-received LATP powder; (d) $LiCoO_2$/LATP composite powder.

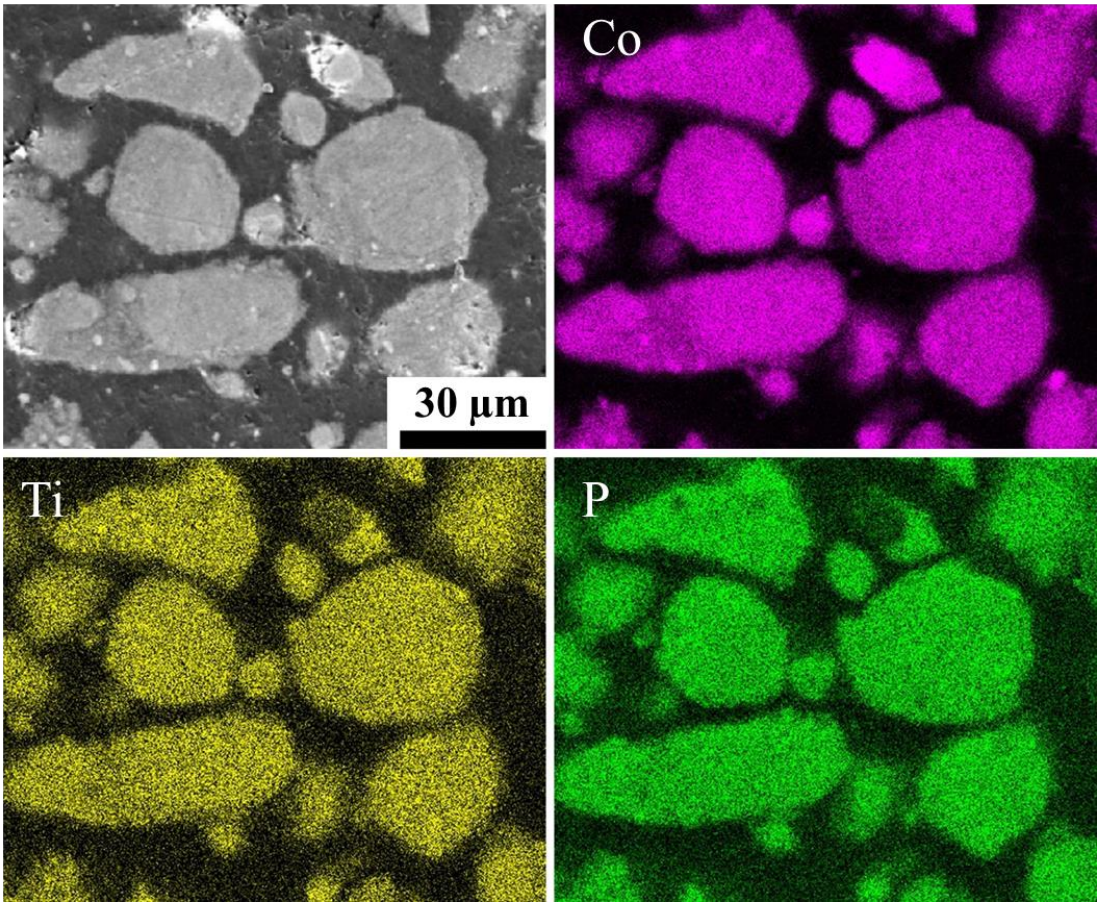


Fig. 6-4 Cross-sectional SEM image and EDX elemental maps of Co, Ti and P for the $LiCoO_2$/LATP composite granules.

6.3.2 全固体リチウムイオン二次電池の特性評価

$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体、ならびに LATP を含まない $LiCoO_2$ 造粒体を用いて作製した全固体リチウムイオン二次電池の電気化学特性を比較した。Fig. 6-5 に、全固体リチウムイオン二次電池の充放電曲線を示す。Fig. 6-5(a)に示すように、LATP を含まない LiCoO2 造粒体を用いて作製した全固体リチウムイオン二次電池は、ほとんど作動しなかった。初回の充電において電位は徐々に増加したものの、2 サイクル目以降の充電においては、電位はただちにカットオフ電圧である 4.1 V に達した。放電容量はわずか 3 mAh/g であった。これは、$LiCoO_2$ 造粒体のみで構成された正極粉体では、内部抵抗が著しく大きいためと考えられる。一方、Fig. 6-5 (b)に示すように、$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体を正極粉体として用いた場合には電気化学特性が向上し、放電容量は 50 mAh/g を示した。これらの結果から、複合造粒体内の LATP 粒子がリチウムイオンの伝導を補助し、内部抵抗が軽減したと推察される。

Fig. 6-6 に $LiCoO_2$/LATP 複合造粒体の 20 サイクルにおける放電容量を示す。充放電に伴い放電容量は徐々に低下したものの、20 サイクル後の放電容量は 45 mAh/g を示し、初回放電容量の 90%が維持されていた。

全固体リチウムイオン二次電池の正極において、LATP を含まない $LiCoO_2$ 造粒体のみを用いた場合には、リチウムイオンの移動は、$LiCoO_2$ 造粒体と硫化物固体電解質との界面、すなわち造粒体の表面付近でのみ生じる。一方、$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体を用いた場合、LATP は比較的高いリチウムイオン伝導性を有することから、$LiCoO_2$ と硫化物固体電解質間におけるリチウムイオンの移動を補助し、その結果、造粒体内において充放電に寄与しうる $LiCoO_2$ の割合が増加すると考えられる。

今後、電気化学特性のさらなる向上が必要であるが、活物質と固体電解質の複合造粒体は、従来の薄膜型電池に比べ、製造プロセスが低コストであることから、全固体リチウムイオン二次電池の電極材料として期待される構造であると考えられる。さらに、本

研究における機械的手法は乾式の粉体プロセスであるので、造粒、乾燥、加熱などの工程を必要とせず、ワンステップで目的とする複合造粒体を作製することができる。それゆえ、機械的手法は、次世代の全固体リチウムイオン二次電池に適した電極の製造プロセスとして期待される。

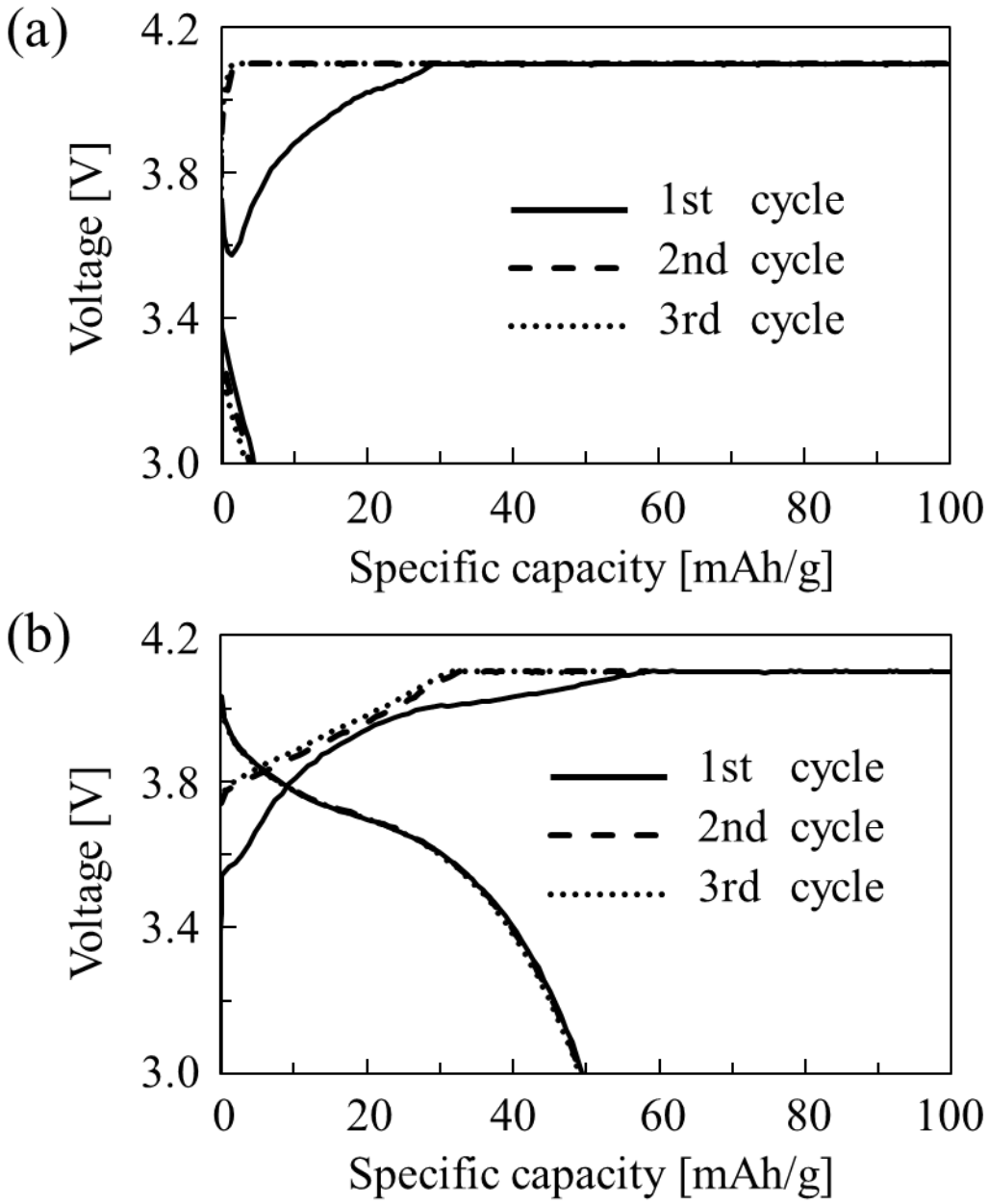


Fig. 6-5 Charge–discharge curves for all-solid-state lithium-ion batteries fabricated from (a) the $LiCoO_2$ granules without LATP and (b) the $LiCoO_2$/LATP composite granules.

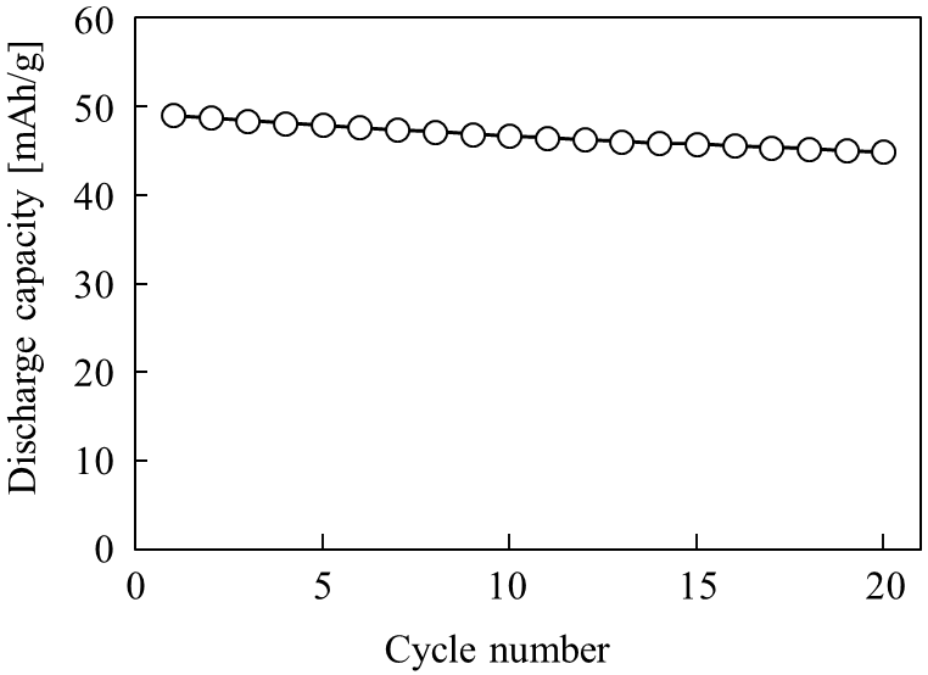


Fig. 6-6 Cycle performance of the $LiCoO_2$/LATP composite granules.

6.4　結論

摩砕式ミルを用いた機械的手法により、全固体リチウムイオン二次電池に適用可能な $LiCoO_2$ と $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ から構成される正極複合造粒体を作製し、以下の結果を得た。

1. 機械的手法によって、$LiCoO_2$ ナノ粒子と $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（LATP）ナノ粒子が均質に分散した複合造粒体を作製することに成功した。
2. $LiCoO_2$/LATP 複合造粒体、および LATP を含まない $LiCoO_2$ 造粒体を正極材料として用いた全固体リチウムイオン二次電池の放電容量は、それぞれ 50 mAh/g と 3 mAh/g であった。また、$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体を用いた場合、20 サイクル後の放電容量は初回放電容量の 90%が維持された。
3. 以上の結果から、活物質と固体電解質のナノ粒子が均質に分散された複合造粒体は、全固体リチウムイオン二次電池の電極材料として期待される。摩砕式ミルを用いた機械的手法は、このような電極用の複合造粒体を省エネルギーかつ簡便に作製する有望な手法であることを示した。

参考文献

[1] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts, *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 10–33.

[2] Y. Sakurai, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Preparation of amorphous Li4SiO4–Li_3PO_4 thin films by pulsed laser deposition for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics* **182** (2011) 59–63.

[3] N.J. Dudney, Solid-state thin-film rechargeable batteries, *Mat. Sci. Eng. B* **116** (2005) 245–249.

[4] J.G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M.J. Choi, H.Y. Chung, S. Park, A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, *J. Power Sources* **282** (2015) 299–322.

[5] K. Sato, H. Abe, T. Misono, K. Murata, T. Fukui, M. Naito, Enhanced electrochemical activity and long-term stability of Ni–YSZ anode derived from NiO–YSZ interdispersed composite particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 1119–1124.

[6] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources* **195** (2010) 7904–7929.

[7] H. Morimoto, H. Awano, J. Terashima, Y. Shindo, S. Nakanishi, N. Ito, K. Ishikawa, S. Tobishima, Preparation of lithium ion conducting solid electrolyte of NASION-type $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (x = 0.3) obtained by using the mechanochemical method and its application as surface modification materials of $LiCoO_2$ cathode for lithium cell, *J. Power Sources* **240** (2013) 636–643.

[8] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, K. Kawamoto, All-solid-state lithium secondary batteries using the $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ glass and the $70Li_2S{\cdot}30P_2S_5$ glass-ceramic as solid electrolytes, *J. Power Sources* **233** (2013) 231–235.

[9] J. Fu, Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-P_2O_5, *Solid State Ionics* **96** (1997) 195–200.

第7章 総括

本研究では、リチウムイオン二次電池用正極材料における省エネルギーかつ短時間の合成プロセスの確立を目指し、機械的手法によるナノ粒子合成を試みるとともに、合成粒子の粉体特性が電池特性に及ぼす影響を調査した。第 2 章から第 4 章では、リチウムイオン二次電池の代表的な正極材料である層状岩塩型 $LiCoO_2$ の合成を行い、合成粒子の粉体特性が電池特性に及ぼす影響について調査した。また、合成粉体に短時間の熱処理を行うことにより、ナノ粒子造粒体構造を維持しつつ、電池特性を向上させることができた。得られた結果を基礎として、第 5 章では、高電位正極材料であるスピネル型の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成実験を行った。第 6 章では、全固体リチウムイオン二次電池用正極粉体の機械的手法による合成プロセスを検討する目的で、正極活物質/酸化物固体電解質ナノ粒子複合造粒体の作製を試みた。具体的には、正極活物質として $LiCoO_2$、酸化物固体電解質として $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（LATP）を用い、機械的手法による粒子複合化実験を行った。また、作製された $LiCoO_2$/LATP ナノ粒子複合造粒体を正極として用いた全固体電池の特性評価を行い、複合造粒体構造の効果を検討した。

本研究において得られた知見を、以下に総括する。

第 1 章

リチウムイオン二次電池の研究動向を紹介するとともに、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第 2 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法により、外部加熱を施すことなく、ワンステップで $LiCoO_2$ のナノ粒子（約 50～200 nm）から成る造粒体（約 20 μm）の合成に成功した。合成された $LiCoO_2$ 粉体を用いて作製したリチウムイオン二次電池の初回放電容量は

120 mAh/g であった。また、初回クーロン効率は 86 %であった。EELS 分析により、一次粒子の表面には CoO 相が存在することが明らかになり、このリチウム欠損層の存在により、充放電反応に寄与する $LiCoO_2$ の量は減少するものと考察した。また、造粒体内部への電解液の浸透性を、タングステンマーカーを用いて評価した結果、電解液は造粒体内部に完全には浸透しないことがわかった。このように、造粒体内部への電解液の浸透が不完全であったことと、リチウム欠損層の存在により、放電容量が低下したものと考察した。

第 3 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法による $LiCoO_2$ 粉体の合成において、リチウム原料種として Li_2O を用いた合成を試み、以下の結論を得た。リチウム原料として Li_2O を用いた場合、動力 3 kW、処理時間 15 min でほぼ単相の $LiCoO_2$ ナノ粒子造粒体を合成できた。合成に要する処理時間は、リチウム原料種として Li_2CO_3 を用いた場合（30 min）に比べ、短縮された。処理時間の増大、カーボン添加により、結晶性は向上するものの、造粒体の大きさは維持された。機械的処理によって得られた $LiCoO_2$ 粉体の粒子径は、500 ºC、2 h の固相合成によって得られた粉体と同程度かそれ以下であった。処理時間 15 min でカーボン添加を行わない場合の初回放電容量は 81 mAh/g を示した。処理時間 30 min でカーボン添加を行った場合の初回放電容量は 119 mAh/g に向上した。その要因として、カーボン添加により機械的処理における粒子の凝集が抑制され、原料が均一に混合された結果、合成反応が進行したためと考察した。

第 4 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法により、ナノ粒子からなる $LiCoO_2$ 造粒体を合成し、その造粒体に対し熱処理を行い、以下の結果を得た。$LiCoO_2$ の一次粒子の大きさは、熱

処理温度 600 ºC および 700 ºC では粒成長がやや進行するものの、ナノサイズ（比表面積換算径で 300 nm 以下）が維持された。一方、800 ºC では粒成長がさらに進行し、比表面積換算径で 1.4 µm であった。しかし、造粒構造は熱処理温度によらず維持された。熱処理を施した $LiCoO_2$ 造粒体を正極とした電池特性を評価した結果、低レートでの充放電反応では 800 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ が最も良好な電池特性を示し、20 サイクル後の放電容量維持率は 94%（0.1 C で 135 mAh/g）を示した。一方、5 C 以上の高レートで放電を行ったところ、700 ºC で熱処理された $LiCoO_2$ が最も高い放電容量を示した。電極断面の微細構造を評価した結果、熱処理温度が高いほど $LiCoO_2$ 造粒体が電極内に残存することが観察された。造粒粒子内でのリチウムイオンや電子の伝導経路の構築は、電池特性の向上を図る上で重要であることが示された。

第 5 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法により、外部加熱を施すことなくワンステップで、ナノ粒子から成る $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 造粒体の合成に成功した。機械的手法による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成は、Li_2CO_3、NiO および MnO_2 を原料粉体とし、処理時間 20 min で達成された。合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉体の造粒体の形態および粒子径分布は、熱処理後も維持された。合成された $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の電気化学特性は、熱処理により向上し、処理温度 700 ºC の場合において最も良好であった。

第 6 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法により、全固体リチウムイオン二次電池に適用可能な $LiCoO_2/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 正極複合造粒体を作製し、以下の結果を得た。機械的手法により、$LiCoO_2$ ナノ粒子と $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（LATP）ナノ粒子が均質に分散した複合造粒体を作製することに成功した。$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体、および LATP を含まない

$LiCoO_2$ 造粒体を正極材料として用いた全固体リチウムイオン二次電池の放電容量は、それぞれ 50 mAh/g と 3 mAh/g であった。また、$LiCoO_2$/LATP 複合造粒体を用いた場合、20 サイクル後の放電容量は初回放電容量の 90%が維持された。以上の結果から、活物質と固体電解質のナノ粒子が均質に分散された複合造粒体は、全固体リチウムイオン二次電池の電極材料として適用可能であることを示した。摩砕式ミルを用いた機械的手法は、このような電極用の複合造粒体を省エネルギーかつ簡便に作製する有望な手法であることを示した。

以上より本研究では、機械的手法によるリチウムイオン二次電池用正極材料の合成プロセスを検討するとともに、電池特性向上に向けた検討を行った。その結果、本手法は高性能電池材料の省エネルギーかつ簡便な製造プロセスとして有望であることが示された。したがって、本手法は、リチウムイオン二次電池のみならず様々な機能性材料を合成する省エネルギーなプロセスとして展開できることが期待される。本手法を実際の製造プロセスに導入した際の、従来の方法に対する省エネルギー効果については、今後定量的に評価を行う必要がある。また、現段階では、合成が達成される原料の組合せや処理条件の最適化は、対象とする系ごとに個別に検討を行う必要がある。本手法を複合酸化物材料の一般的な合成プロセスとして確立するには、合成原理の解明や系統的な調査を引き続き行うことが必要であると考える。

謝辞

本研究を遂行し、学位論文をまとめるにあたり、この 3 年間終始親身になってご指導をいただきました、大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 内藤牧男教授に心より感謝申し上げます。修士課程まで理学系出身だった筆者に対して、新たに工学への道を拓いて下さり、粉体工学、無機材料工学の分野に導いていただきましたことを、重ねて感謝申し上げます。

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 山下弘巳教授、関野徹教授に厚く御礼申し上げます。

具体的な研究の進行において、日々細やかなご指導、ご支援をいただきました大阪大学接合科学研究所 小澤隆弘助教と近藤光特任研究員の両先生に厚く御礼申し上げます。小澤先生には学術誌への論文投稿に当たって懇切丁寧なご指導を賜りました。近藤先生には摩砕式ミルを使う実験の詳細を教えていただきました。また、X 線回折や SEM の実際的な使い方についてアドバイスをいただいた元大阪大学接合科学研究所 奥宮正太郎特任講師に感謝申し上げます。

実用レベルにおけるリチウムイオン二次電池の知識や研究手法に関する具体的なご指導、ご協力をいただきましたトヨタ自動車株式会社 古賀英行氏、吉田淳氏に御礼申し上げます。

微細構造解析に関する技術的なご指導、ご協力を賜りました大阪大学接合科学研究所微細界面構造解析室 高橋誠室長、同所 技術部 村上猛氏に御礼申し上げます。

大学院副専攻プログラムを通し、微細構造解析のご指導をいただきました大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター 市川聡特任准教授に御礼申し上げます。

これまで身近で支えていただきました研究室の皆様、本当にありがとうございました。

本論文に使用する文献リスト

1. One-pot mechanical synthesis of the nanocomposite granule of $LiCoO_2$ nanoparticles

   A. Kondo, E. Nakamura, T. Kozawa, H. Abe, M. Naito, J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba

   Adv. Powder Technol. **25** (2014) 1280-1284.

2. One-pot Mechanical Synthesis of $LiCoO_2$ from Li_2O Powder

   E. Nakamura, A. Kondo, T. Kozawa, H. Abe, M. Naito, J. Yoshida, S. Nakanishi, H. Iba

   J. Soc. Powder Technol., Japan, **51** (2014) 131-135.

3. Effect of heating temperature on the battery performances of $LiCoO_2$ granules synthesized by mechanical method

   E. Nakamura, A. Kondo, M. Matsuoka, T. Kozawa, M. Naito, H. Koga, H. Iba

   J. Soc. Powder Technol., Japan, **52** (2015) 630-634.

4. Rapid synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by mechanical process and post-annealing

   T. Kozawa, A. Kondo, E. Nakamura, H. Abe, M. Naito, H. Koga, S. Nakanishi, H. Iba

   Mater. Lett. **132** (2014) 218-220.

5. Preparation of $LiCoO_2/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ cathode composite granule for all-solid-state lithium-ion batteries by mechanical method

   E. Nakamura, A. Kondo, M. Matsuoka, T. Kozawa, M. Naito, H. Koga, H. Iba

   Adv. Powder Technol., in press.