

学位論文要旨

所属専攻 産業創造工学 専攻

氏 名 藤田 由季子

論文題名

リチウムイオン二次電池正極材料の炭素複合化に関する研究

要 旨

本論文は、リチウムイオン二次電池の正極材料として注目されているケイ酸鉄リチウムと炭素とが複合化した材料の合成について、噴霧凍結乾燥法に着目した簡便で実用化可能な方法を提案するとともに、ケイ酸鉄リチウムと炭素が形成する微細構造が電池特性に及ぼす影響を検討したものである。

携帯電話やパソコン等の電源のような民生用途として市場に広まったリチウムイオン二次電池は、現在ハイブリッド自動車や電気自動車、自然エネルギー利用のための蓄電設備向けなど、車載用・大規模蓄電用途の大型需要が急拡大し、市場が転換期を迎えている。大型電池では、民生用途以上に高容量・高出力化、高い安全性や低コスト化に対する市場の要求は強く、電池を構成する部材それぞれで検討が進められている。正極材料では、酸素が遊離しにくい構造を有するシリケート材料  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ ) が、現在のリチウムイオン二次電池で使用されているコバルト酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$  や三元系材料  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Ni}_z)\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ) などの層状酸化物系正極材料と比較して安全性が高いといわれている。さらに、組成式より 2 電子反応による高い充放電容量が期待されることから、新規な高容量正極材料として有望視されている。一方で、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Ni}_z)\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ) などの層状酸化物系正極材料と比べてリチウムイオンの拡散速度は低く、さらに導電性も低いいため、粒子の微細化や導電性物質との複合化などの対応が必要とされる材料である。既往の報告では合成方法や、複合化させる炭素について種々検討されているが、材料の電池特性を十分に引き出せていない場合も多く、その合成方法も熱処理が多段になるなど複雑になる傾向があり、実用化を想定した方法とは言い難い。

これに対し、本研究ではシリケート材料の 1 つであるケイ酸鉄リチウム  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  を研究対象とし、簡便な粉末の合成法として知られる噴霧凍結乾燥法において炭素源を共存させることで炭素を含む前駆体を作製し、熱処理条件を最適化することで「シリケート材料の合成」と「炭素との複合化」を 1 回の熱処理で同時に行うことが可能なことを示した。さらに、異なる炭素源を用いた場合の複合化状態を TEM による微細構造観察で明らかにし、複合材料の微細構造と電池特性との関係性を検証した。

第 1 章は序論であり、研究背景であるリチウムイオン二次電池および正極材料、正極材料の製造法に関する現状について述べた。リチウムイオン二次電池は更なる性能向上が求められているが、正極材料の開発状況について報告例を交えながら説明し、本研究の目的を明示した。

第 2 章では、正極材料の一般的な製造法である固相反応法、および噴霧凍結乾燥法より得られた前駆体からケイ酸鉄リチウムを合成するための熱処理条件を検討した。ケイ酸鉄リチウムの合成には雰囲気制御が重要であり、炭素を炉内に共存させたアルゴン雰囲気下でまず 250°C で 3 時間の熱処理を行った後、800°C で 12 時間の熱処理を行うことより単相合成が可能であることを明らかにした。噴霧凍結乾燥法から得られたケイ酸鉄リチウムは微細で均一な粉末であったが、固相反応法から得られたものは粗大な粒子も見られる不均一な粉末であった。微細で均一な粉末を得るため、固相反応法から得られたケイ酸鉄リチウムに対して、ボールミル処理による微細化を試みた。先行研究では炭素との複合化工程にボールミル処理が用いられていることから、微細化と炭素との複合化を同時に行うこととした。30 分間のボールミル処理により約 1  $\mu\text{m}$  の均一な粉末が得られたが、ボールミル処理により結晶性は低下し、再度熱処理すると、結晶性は向上したものの再び粒子の粗大化が確認された。これらの結果から、ボールミル処理による微細化や炭素との複合化に対する課題を明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で明らかになった課題を解決するため、微細で均一な粉末が得られた噴霧凍結乾燥法に基づき、噴霧溶液に炭素源を加え、さらに 1 回の熱処理で「ケイ酸鉄リチウムの合成」と「炭素との複合化」を可能にする熱処理条件を検討し、アルゴン雰囲気下 700°C で 5 時間（途中 450°C で 30 分間温度保持）の熱処理 1 回で合成が可能であることを明らかにした。炭素源は水溶性炭素であるグルコース、コロイダル炭素である墨汁とケッチェンブラック分散液を選択した。墨汁は日本で古くから書道などに使用されているアモルファス炭素が分散したコロイド溶液であり、安価な炭素源になりうると考えた。墨汁を正極材料の炭素源として使用した例は他になく、本研究のオリジナルである。X 線回折の結果から炭素との共存はケイ酸鉄リチウムの結晶系に影響を与えないことがわかったが、TEM による微細構造観察の結果からケイ酸鉄リチウムが炭素と形成する複合組織は大きく異なることを明らかにした。また、グルコースとコロイダル炭素を組み合わせることで、ケイ酸鉄リチウムと炭素との複合組織をより高度に制御できることを立証した。さらに、熱処理過程の検証から複合組織の形成機構を明らかにした。

第 4 章では、複合組織が異なるケイ酸鉄リチウムの電気化学特性を評価し、複合組織との関係性を考察した。コインセルを作製し、サイクリックボルタンメトリや充放電試験を実施した結果から、炭素と形成する複合組織の違いが電池特性に影響を与えることを明らかにし、グルコースによる被覆は炭素複合ケイ酸鉄リチウムの微細構造設計において有効であることが確認された。また、墨汁についても、ケッチェンブラック分散液と同様に、ケイ酸鉄リチウムの導電性向上に寄与することが確認され、炭素源として使用できること

が立証された。電気化学特性の評価結果から、グルコースとコロイダル炭素を組み合わせることで複合組織を高度に制御した材料は、電極作製時に用いられる導電助剤を添加しなくても高い容量を示すことを明らかにした。

第5章では、第1章から第4章までで得られた成果を総括したものであり、本研究のまとめとした。炭素源を噴霧溶液に含有させた噴霧凍結乾燥法により得られた前駆体から、一回の熱処理でケイ酸鉄リチウムの合成と炭素との複合化を可能とする合成法の提案について総括を行い、異なる炭素源を組み合わせることで炭素との複合組織が制御されたケイ酸鉄リチウム粉末の工業的価値と今後の課題について論じた。