

ガス燃焼式噴霧熱分解法による機能性酸化物粒子の  
合成とその性質に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-10-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大村, 卓也 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/8861">http://hdl.handle.net/10098/8861</a>

福井大学審査  
学位論文[博士(工学)]

ガス燃焼式噴霧熱分解法による機能性  
酸化物粒子の合成とその性質に関する研究

2015年9月

大村卓也



## 目次

<b>第1章 緒言</b> .....	1
1.1 無機酸化物粉体.....	1
1.2 リチウムイオン二次電池.....	1
1.3 正極材料および負極材料.....	2
1.3.1 リン酸鉄リチウム.....	2
1.3.2 チタン酸リチウム.....	3
1.4 粉体の合成法.....	3
1.4.1 固相法.....	4
1.4.2 ゾルーゲル法.....	4
1.4.3 水熱法.....	4
1.4.4 共沈法.....	4
1.4.5 スプレードライ法.....	5
1.4.6 噴霧熱分解法.....	5
1.5 霧化方法.....	6
1.6 正極材料および負極材料の量産技術.....	6
1.7 研究目的.....	7
<b>第2章 実験方法</b> .....	13
2.1 超音波噴霧熱分解法.....	13
2.2 ガス燃焼式噴霧熱分解法.....	13
2.3 超音波噴霧熱分解法による無機酸化物粉体の合成.....	13
2.3.1 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の合成.....	13
2.3.2 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の合成.....	14
2.3.3 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ の合成.....	14
2.3.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合成.....	14
2.3.5 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ の合成.....	15
2.4 ガス燃焼式噴霧熱分解法による無機酸化物粉体の合成.....	15
2.4.1 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の合成.....	15
2.4.2 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の合成.....	15
2.5 物理化学的特性の評価.....	17
2.5.1 粉末 X 線回折.....	17
2.5.2 走査型電子顕微鏡観察.....	17
2.5.3 示差熱重量分析.....	17

2.6	電気化学的特性の評価	17
2.6.1	正極の作製	17
2.6.2	リチウムイオン電池の作製	18
2.6.3	充放電試験	18
<b>第3章</b>	<b>超音波噴霧熱分解法で合成した無機酸化物粉体の物理化学的特性および電気化学的特性</b>	<b>22</b>
3.1	緒言	22
3.2	$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性	22
3.3	$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性	23
3.4	$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ の物理化学的特性および電気化学的特性	24
3.5	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の物理化学的特性および電気化学的特性	25
3.6	$\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ の物理化学的特性および電気化学的特性	26
<b>第4章</b>	<b>ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した無機酸化物粉体の物理化学的特性および電気化学的特性</b>	<b>65</b>
4.1	緒言	65
4.2	$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性	65
4.3	$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性	66
4.4	負極に $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ , 正極に $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を使用した電気化学的特性	68
4.5	省エネルギー効果	69
<b>第5章</b>	<b>総括</b>	<b>90</b>
<b>第6章</b>	<b>参考文献</b>	<b>93</b>
	謝辞	95

## 第1章 緒言

### 1.1 無機酸化物粉体<sup>1)-2)</sup>

無機酸化物粉体は、原子間結合力の大きなイオンおよび共有結合により構成される材料で、耐熱性、耐食性、耐摩擦性、硬度などにおいて優れた性質を示し、先進材料の一つとして注目されてきた。電子材料、二次電池および燃料電池の高性能化のための粉体加工技術の開発が進められてきており、現在では産業競争力の強化と経済社会の発展を支える技術としてナノテクノロジーが重点領域に位置づけられている。ナノテクノロジーは、材料を原子、分子およびナノオーダーレベルで制御し、その物質の特性を活かすナノ材料、加工技術により、新素材の開発や技術開発のブレイクスルーが可能となりうる先端技術として期待されている。その応用は、光、IT、エレクトロニクス、医療、バイオ、環境、エネルギーなど、幅広い分野に及んでいる。それ故、粒子のサイズ効果による優れた機能の発現に重要な粉体合成技術および加工技術の基盤を構築すること、粉体の応用による材料の高機能化を図り、その特性を明らかにすることは重要である。本研究における無機酸化物粉体としてのリチウムイオン二次電池用正極材料および負極材料においても、優れた電気化学的特性を発揮させるには、化学組成の均質性、リチウムイオンの拡散距離短縮および粒子中への導電パス形成等のナノテクノロジーが重要である。

### 1.2 リチウムイオン二次電池<sup>3)-7)</sup>

リチウムイオン二次電池とは、リチウムイオンによって充電や放電を行う二次電池である。二次電池とは充電を繰り返して何度でも使える電池のことで、これに対して使い捨て電池を一次電池という。リチウムイオン電池の正極および負極には、リチウムイオンを可逆的に出し入れできる材料が使われ、代表的な正極材料にはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム等があり、負極材料としては炭素材料、酸化物材料がある。電極間でのリチウムイオンのやり取りを担うため、電池内部は有機溶媒の電解質で満たされている。また、最近ではゲル状の高分子電解質を利用したリチウムポリマー電池も開発されている。

リチウムイオン電池は、1980年代、携帯電話やノートパソコンなど携帯電子機器の開発に伴い、従来の鉛蓄電池やニカド電池より小型および軽量で高容量な二次電池のニーズが高まるなかで開発され、90年代に入って実用化された。現在、実用化されている二次電池のなかで、リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高く、継ぎ足し充電にも耐え、自己放電も少ないという優位性があり、携帯電子機器の電源として適している。継ぎ足し充電ができるのは、完全放電せず充電すると充電容量が減ってしまうというメモリー効果がほとんどないためである。さらに、高速充電が可能、広い温度帯で安定して放電するといった特徴があり、電気自動車やハイブリッド自動車、人工衛星にも使用されている。

一方、欠点としては満充電状態で保存すると急激に劣化し、充電容量が大幅に減ることで、携帯電話用の電池では劣化に伴い膨潤することがある。また、過充電や過放電により電極が激しく発熱し、破裂したり発火したりする危険性がある。これを防ぐため、リチウムイオン電池には、電圧

などを厳密に管理する制御回路と過充放電を防ぐ保護機構が必要となる。

### 1.3 正極材料<sup>8)-12)</sup>および負極材料<sup>13)-14)</sup>

市販されているリチウムイオン二次電池のほとんどの正極材料には、高い放電電圧を示すコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ :層状構造)(Fig.1-1)が用いられている。しかし、 $\text{LiCoO}_2$ は資源的制約が大きく高価で、コバルトを含むため毒性も高い。また、約  $180^\circ\text{C}$  で多量の酸素を放出するため、有機電解液を用いるリチウムイオン二次電池用正極材料としては発火安全性の面でも問題がある。それ故、高出力・大容量を要する大型リチウムイオン二次電池への採用の障害となっていた。

代表的な代替材料としてニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ :層状構造)(Fig.1-1)やマンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ :スピネル構造)(Fig.1-2)等がある。 $\text{LiNiO}_2$ は $\text{LiCoO}_2$ と比較して、電気容量は高いが、焼成温度が高く、均質な合成が困難であり、LiとNiのサイトの交換も起こりやすくサイクル特性が悪い。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、原料であるマンガンの埋蔵量が豊富でCoに比べ約600倍と推定されており、材料費が $1/3\sim 1/5$ に低減できることである。更に過充電に強い利点がある。しかし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は放電容量が低く、高温下での充放電中にMnが電解液に溶出し、サイクル劣化が早いという問題がある。このように、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とも解決すべき問題が残されている。一方、資源的制約を受けず、高安全性、高出力、大容量のリチウムイオン二次電池の正極材料として、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )が注目を集めている。

負極材料では、炭素材料が使用されており、ハードカーボンまたはグラファイト等がある。ハードカーボンは、放電終了電圧まで均一に電圧が降下していくが、グラファイトは放電末期まで平坦に近い電圧で放電し、放電末期に急激に電圧が降下していく。このため、電圧を測定することにより電池の容量を直接、正確に知ることができるが、電圧が安定しない欠点を持つ。グラファイトでは、電圧変化が少ないため、電圧から電池の容量を知ることは難しいが、放電末期まで比較的安定して高い電圧を保つ事が可能となる。また、ハードカーボン、グラファイトに代わる負極材料として、酸化チタン材料であるチタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )が実用化されている。チタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )を用いると、炭素材料と比べて電気容量は低くなるが、安全性が高く、温度特性、サイクル特性に優れることが利点である。

大型リチウムイオン二次電池における $\text{LiFePO}_4$ および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に対する期待は大きく、一部では実用化されているが、それらの使用量は少なく、量産技術開発および低コスト化が課題となっている。

#### 1.3.1 リン酸鉄リチウム<sup>15)-21)</sup>

近年、新規正極材料として $\text{LiFePO}_4$ が注目されている。 $\text{LiFePO}_4$ は斜方晶オリビン型の結晶構造(Fig.1-3)であり、空間群はPnmaである。酸素は六方最密充填構造で、LiとFeは六配位八面体、Pは四配位四面体を占有している。Triphylite構造の初期放電相 $\text{LiFePO}_4$ とHeterosite構造の満充電相 $\text{FePO}_4$ が同じ空間群で両者の二相共存により3.4V付近に平坦な放電プロファイルを持つ。理論容量は約170mAh/gであり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と比較して重量エネルギー密度・体積エネルギー密度

ともに上回っている。また、原料の鉄がクラーク数 4 位で豊富な資源から製造でき、マンガンと比べてもさらに安価である。また、有害性・廃棄の際の環境負荷も小さい。PO<sub>4</sub> が安定した骨格構造を形成するので、400°C 程度までほとんど酸素発生・発熱を示さないなど、熱的・化学的安定性において優れる。

しかしながら、大気雰囲気での焼成では Fe<sup>2+</sup>が Fe<sup>3+</sup>となり、それを防ぐために還元雰囲気での焼成が必要である。また、ポリアニオン PO<sub>4</sub> が存在することで局在化した電子構造を形成する。つまり鉄が構造中で孤立している電子絶縁性のイオン結晶のために導電率が約 10<sup>-8</sup>S/cm と従来の LiCoO<sub>2</sub> の 10<sup>-3</sup>S/cm や LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 10<sup>-5</sup>S/cm と比べても非常に低く、Li イオンの拡散速度が遅いことに課題がある。

### 1.3.2 チタン酸リチウム<sup>22)-26)</sup>

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> は、リチウムとチタンの酸化物で構成されており、スピネル構造、ラムステライド構造、逆スピネル型構造の Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> が知られている。その中でもスピネル型 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(Fig.1-2)は、その結晶構造からリチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合、結晶格子の構造やサイズを変化させることなく、リチウムイオンを挿入、脱離できる材料として注目されている。1.5V 付近に酸化還元電位を持つため、エネルギー密度の点では炭素材料に劣るものの、リチウムイオンの挿入および脱離の影響を受けにくいことから、高速での充放電における容量の低下が小さく、高温時の電気容量の安定性にも優れているため、リチウムイオン二次電池の大容量化および高出力化に適している。しかしながら、絶縁体であり電気伝導性が乏しいため改善策として V<sup>5+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>といった金属イオンの Li<sup>+</sup> や Ti<sup>4+</sup> サイトへの添加や、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粒子への炭素の添加が研究されている。特に炭素の添加は電気伝導性の改善に有効であり、ゾルーゲル法やスプレードライ法といった液相法では均一な炭素の添加が可能である。

## 1.4 粉体の合成法

従来の無機酸化物原料粉体の合成法は、Break down process(固体材料を粉砕し、微粉体を調製する方法)が主流であったが、1970 年代から Build up process(化学反応を利用し、原子、分子あるいはイオンを集合させて微粉体を調製する方法)に移行してきた。Build up process は、Break down process では調製が難しいサイズの粉体を容易に合成でき、Build up process に属する液相プロセスには、ゾルーゲル法、共沈法、水熱法、噴霧熱分解法などがある。微粉体の研究開発が進むにつれ、

- (1) 粒子の微細化
- (2) 粒子形態の均一化
- (3) 狭い粒径分布
- (4) 高い分散性
- (5) 高純度
- (6) 化学組成の均一化



などの特性が要求されるようになった。また、これらの粉体特性は、リチウムイオン電池用正極材料および負極材料の電気化学的特性に直接影響するため、本研究における合成法には Build up process を選択した。

以下に固相法および代表的な液相法の特徴を記す。また、Fig.1-4 に代表的な Build up process の合成法を示す。

#### 1.4.1 固相法

数種類の酸化物を化学量論比で混合し、加熱処理することで反応させて粒子を生成する方法である。原料としては、酸化物と水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの金属塩が組み合わされることもある。固相法は、古くから工業化され、製造設備や粉体特性を調整するための技術が確立されているため、広く普及している。そのため、大きな需要に対応することが比較的容易で、多くの正極材料の合成法として用いられている。近年では、メカノケミカル法やポリマーコンプレックス法などのナノ粒子の合成法も開発されている。

#### 1.4.2 ソルーゲル法

金属の有機および無機化合物から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルと、さらに反応を進ませてゲル化し、得られた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶を作製する方法である。多結晶体を作製する場合も、はじめにできるゲルは多くの場合、非晶質である。これを加熱処理することによって多結晶体が得られる。もっとも大きい長所は低温合成が可能なことである。また、溶液から出発するため、多成分系で原料が原子、分子レベルで混合される。従って、均質性を有するようになる。さらに、単分散の微粒子を合成することができるので、粒径の揃った高性能の焼結体をつくることができる。

#### 1.4.3 水熱法

オートクレーブ内に金属塩と水溶液を封入し、加熱することで100°C以上でも水が沸騰しない反応場を作り出し、高温、高圧下の状況で反応させることで微粉体を合成する方法である。また、結晶を成長させることにも用いられる。常圧では水が気体となる温度においても、オートクレーブ内の高圧下で水は液体であり、水蒸気圧が温度の上昇とともに高くなる特殊な反応が起こる。このため、常圧下では実現できない反応を生ずることができる。また、出発原料や添加物を変化させることにより、粒子形態を制御することができる。

#### 1.4.4 共沈法

金属塩の混合溶液に、沈殿剤を添加し、各成分の均一混合沈殿物を得る。これを熱分解することで多成分系酸化物粉体を合成する方法である。これは、沈殿する塩によって、沈殿物のろ過や水洗の工程、熱分解時の温度や発生ガスが異なること、熱分解による仮像、陰イオンの粒成長

および粒子形態に及ぼす影響などの問題があるため、粉体特性や製造コストに差が生じる。

#### 1.4.5 スプレードライ法

懸濁液を噴霧し、発生した液滴の溶媒を蒸発させて粉体を生成させる方法である。主に造粒法や、微量成分を均一添加するために用いられている。正極材料の粒子径が小さい方が高速充放電が可能となるが、正極作製時の取り扱いが困難であり、集電箔との密着性が確保できない。そのため、本方法を用いて造粒を行う手法が知られている。

#### 1.4.6 噴霧熱分解法<sup>27)-32)</sup>

原料溶液を高温の雰囲気中に噴霧し、その液滴(ミスト)を熱分解させることで短時間に球状の微粉体を合成する方法である。さらに、噴霧方式、原料の種類、濃度、熱分解温度、滞留時間を変えることにより、生成粉体の粒子径、粒径分布、粒子形態、内部構造および結晶性を制御することができる。原料には、無機塩(硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物など)または有機化合物(金属アルコキシド)が用いられ、このプロセスにおける原料の選択基準は、溶質の蒸気圧および熱分解温度である。蒸気圧の高い溶質は、熱分解の過程で揮発するので、複酸化物の合成においては粉体中の粒子組成の変動が大きくなる。しかし、蒸気圧の高い原料では、溶液の粘性を高めることで、ある程度の揮発を抑制できる。また、無機塩では、塩および結晶水の熱分解温度が粒子の内部構造に影響し、低温で熱分解しやすい無機塩ほど緻密な構造の球状粒子が得られる。また、熱分解温度が高いほど、熱分解時に塩および結晶水が粒子内部に閉じ込められるため、中空粒子が生成しやすい。さらに、無機塩では熱分解後に  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{Cl}_2$  などの有害ガスが発生し、有機化合物の場合では、有機溶媒が燃焼するため、排ガスの注意が必要となる。

噴霧方式には、2 流体ノズルあるいは超音波による霧化方式が用いられる。2 流体ノズルから得られる粉体は、粒径が比較的大きく、粒径分布はかなり広い。これは、ノズルの直径が大きいことおよびノズルから発生するミストの直径分布が均一でないことによる。また、ミストの直径が大きいことで、熱分解の過程でミスト内部の水や無機塩あるいは有機物の未分解塩が取り残されるため、中空粒子が生成することがある。

超音波方式は、水溶液を超音波振動子の発振器からの出力で振動させることにより霧化させる方式である。これは、ミストをより細かく、ミストの直径分布を狭くことができ、ミスト内部の金属生成濃度を均一に保持できる特徴を有している。そのため、種々の複酸化物の合成に利用されている。

一般的に、無機塩の水溶液は高温雰囲気中で急激な熱分解を行なうと、ミストが収縮する前にミストの表面から固相殻が生成する。その際、殻内部では水や硝酸塩などが残り、最終的にそれらが熱分解することによって固相殻を破壊し、中空粒子が生成する。よって、高温で熱分解する前に、予めミストを乾燥するための乾燥炉を設置する必要がある。また、過飽和度の小さい原料を用いた場合、ミストの表面から析出が始まるため、液滴表面に強固な殻が形成され中空になる。さらに、その殻が密閉性の高いものであれば、からの膨張や破裂が発生する。この場合、不定形

粒子が生成したり、粒径が大きくなったりする。しかし、乾燥時間を出来るだけ長くすることにより粒径が小さくなり、粒子の球状化および内部構造の緻密化が可能となる。

これらのことから、噴霧熱分解法には微粉体の合成に関して優れた特徴がある。以下にその特徴を示す。

- (1) 原料の選択範囲が広い
- (2) プロセスが連続かつ簡素(混合, 粉碎, 分球操作を省略できる)
- (3) 迅速な合成が可能
- (4) 制御因子が少ない
- (5) 粒子の微細化が可能
- (6) 粒子の組成を制御できる
- (7) 粒子形態を制御できる
- (8) 粒子の内部構造を制御できる

噴霧熱分解法は、このような特徴を有することから、本研究の合成法に用いた。

## 1.5 霧化方法

噴霧器には、超音波霧化器および2流体ノズルがある。Fig.1-5に超音波霧化器および2流体ノズルの概念図を示す。

超音波霧化方式では、原料溶液を超音波振動子からの振動エネルギーで振動させることにより霧化させる。2流体ノズルに比べてミストをより細かく、ミストの直径分布を狭くすることができることが利点だが、大型化が困難となっている。

2流体ノズルでは、原料溶液と圧縮空気を衝突させることでミストを発生させる。超音波霧化方式に比べミストの直径が大きく、直径分布が広いという問題があるが、多量のミストを発生できる利点がある。

## 1.6 正極材料および負極材料の量産技術

低炭素社会の実現および自然エネルギーの普及に向けて、エレクトリックビークルや蓄電システムに注目が集まっており、その蓄電池として、リチウムイオン二次電池に注目が集まっている。このような分野のリチウムイオン二次電池には、大容量や高出力であることに加え、高い安全性と高寿命であることが求められている。これを実現する正極材料として  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  が開発され、負極材料として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  が開発されており、 $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  への期待が特に大きい。しかし、工業レベルでは、安価で大量生産かつ安定供給が可能な製造技術およびその設備の実現が望まれている。

## 1.7 研究目的

近年、様々な合成法の特徴を活かして、無機酸化物粉体の研究が行われており、優れた粉体特性を示すことが数多く報告されている。しかし、工業レベルで必要とされる製造量が極めて大きいため、対応できる製造技術として工業化されている合成法はほんの一部である。現在、最も主流なのは、固相法である。

本研究は、無機酸化物粉体の合成技術として、量産性および経済性に優れ省エネルギーな技術の確立を目指すものであり、噴霧熱分解法に基づいた合成技術について研究を行った。噴霧熱分解法は原料溶液のミストを高温雰囲気中で熱分解することにより無機酸化物粉体を合成する方法で、迅速な合成が可能である点および連続プロセスである点など、他の合成技術と比較して優位性があるものの、装置の大型化が課題となっている。これは、従来の噴霧熱分解法では、電気加熱式の熱分解炉を用いていることから、装置を大型化した際に炉内温度分布の均一性を保証するのに限界があったためである。そこで、本研究では、熱分解炉にガス燃焼技術を導入し、噴霧熱分解法により無機酸化物粉体の合成モデルとしてリチウムイオン電池用正極材料および負極材料を合成し、その物理化学的特性および電気化学的特性について研究した。

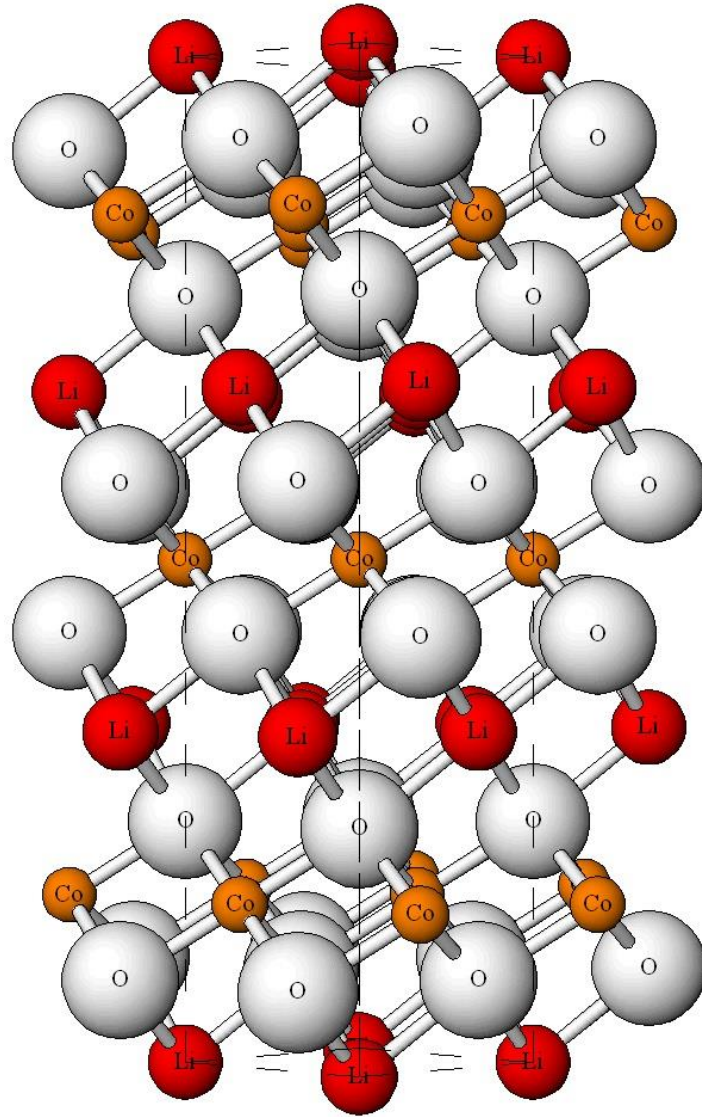


Fig.1-1 層状構造の模式図

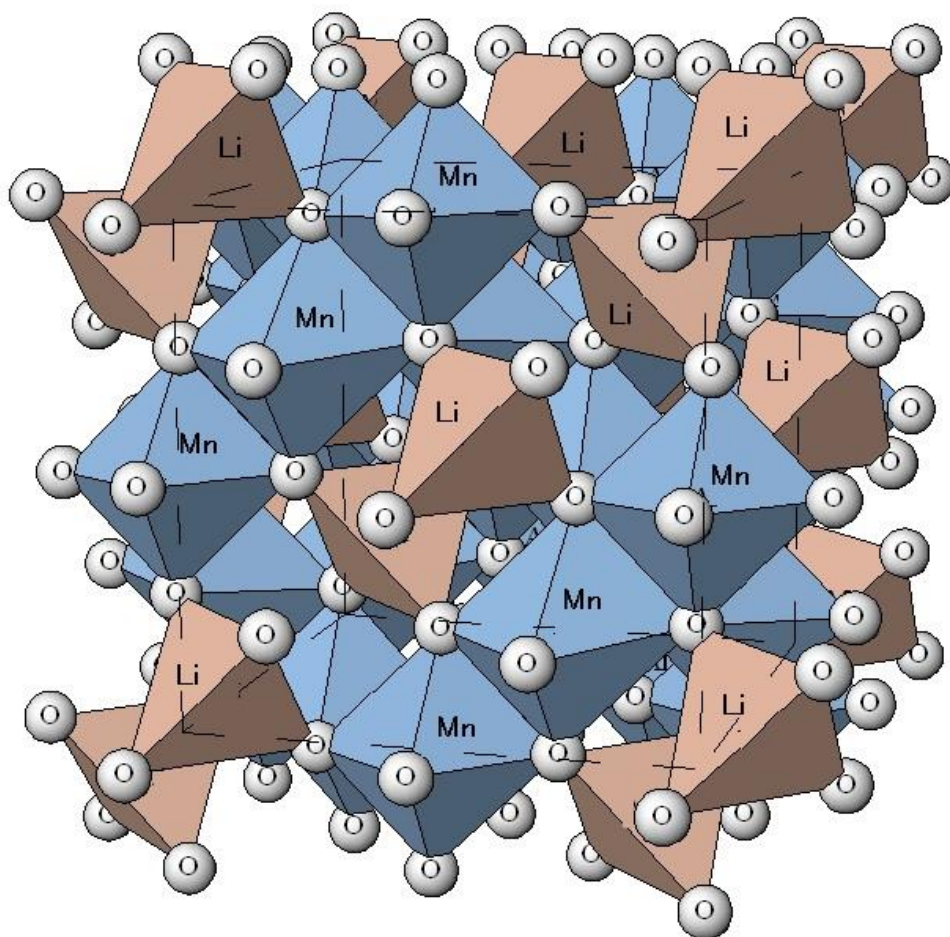


Fig.1-2 スピネル構造の模式図

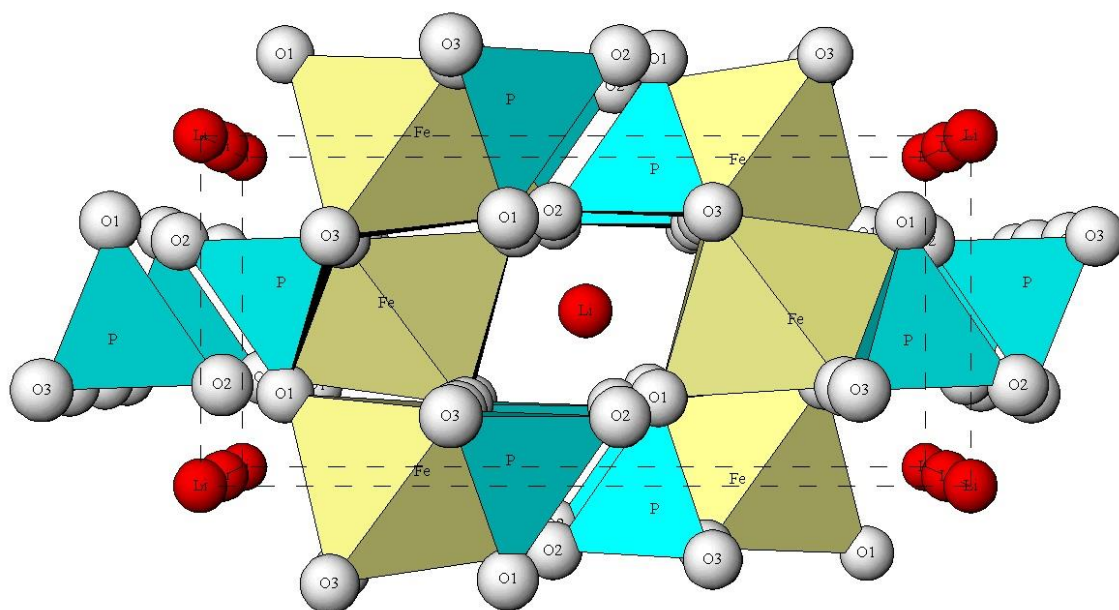


Fig.1-3 オリビン構造の模式図

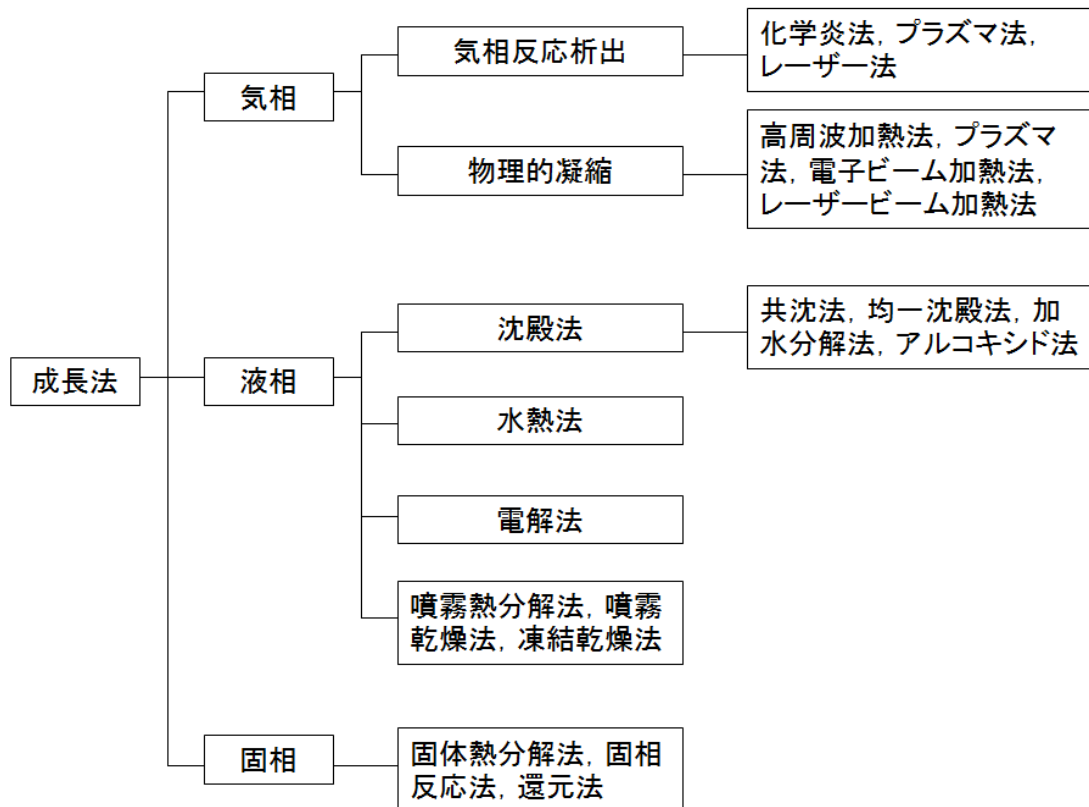


Fig.1-4 Build up process による微粒子の合成法



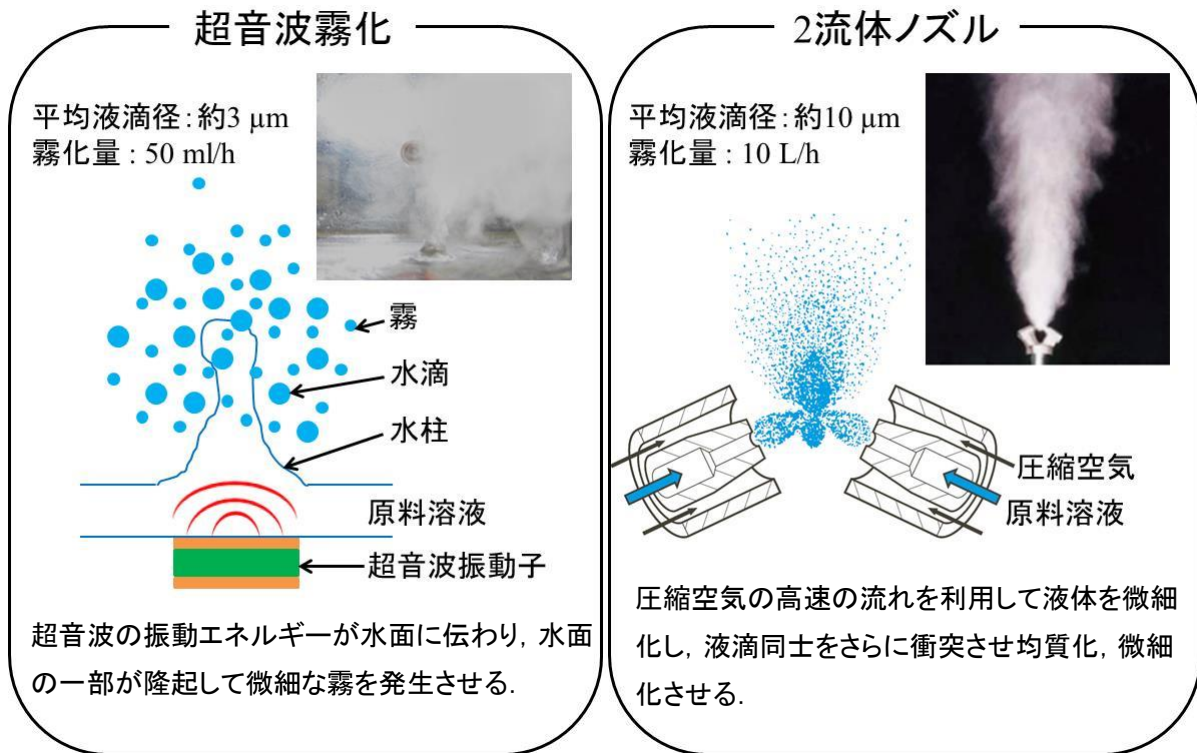


Fig.1-5 霧化方法の概念図

## 第2章 実験方法

本研究では、噴霧熱分解法により無機酸化物粉体を合成した。合成装置として、超音波噴霧熱分解装置およびガス燃焼式噴霧熱分解装置を使用した。

### 2.1 超音波噴霧熱分解法

Fig.2-1 に超音波噴霧熱分解装置の模式図を示す。超音波噴霧熱分解装置は、ガス供給器、噴霧室、アルミナ反応管、電気炉およびサイクロンシステムにより構成される。原料溶液は噴霧室の超音波振動子(1.6MHz)により発生させた約  $3\mu\text{m}$  のミストをガス供給器による空気を用いて、電気炉内に設置したアルミナ管内に送り込む。次に熱分解炉により生成した粉体をサイクロンシステムにより回収して、前駆体を得た。

### 2.2 ガス燃焼式噴霧熱分解法

ガス燃焼式噴霧熱分解法とは、ガスバーナによる火炎を利用した技術であり、炉内に噴霧されたミストは、溶媒が蒸発し、熱分解が起こり、固体粒子が生成される。粉体製造に火炎を直接利用する利点として、

- 1) 熱エネルギーを熱分解炉の流体に直接伝えることができるため、電気加熱炉等の外熱式に比べ熱効率がよく、スケールアップした際の炉内の温度分布を均一に保ち易い。
- 2) 燃焼エネルギーを直接粉体製造プロセスに利用することにより、電気加熱炉など電気エネルギーを利用するより製造コストの低減が可能である。
- 3) 瞬時の処理による生産性の向上が可能である。
- 4) 高融点材料の熔融処理が可能である。
- 5) 熱分解、固相反応などの、化学反応を伴うプロセス処理が可能である。
- 6) ミストの処理が連続且つ浮遊状態で処理されるので非接触処理であり、不純物の混入が防止できる。

Fig.2-2 にガス燃焼式噴霧熱分解装置の模式図を示す。ガス燃焼式噴霧熱分解装置は 2 流体ノズル、炉体、バーナ、粉体回収装置(バグフィルター)および排風機により構成される。原料溶液は 2 流体ノズルを用いてミスト化し、これをバーナ火炎により昇温した炉内に導入することで乾燥および熱分解を瞬時にを行い前駆体を得られる。炉内で発生した燃焼ガスは粉体回収装置(バグフィルター)にて粉体と分離され、スクラバーにて含塵ガスを洗浄し、大気へ放出する。

### 2.3 超音波噴霧熱分解法による無機酸化物粉体の合成

#### 2.3.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の合成

硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社,  $\text{LiNO}_3$ , 68.95g/mol), チタンテトライソプロポキシド(ナカライテスク株式会社,  $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ , 284.22g/mol)を用い, Li:Ti のモル比が 4.3:5 となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した。これは、リチウムを過剰にした場合、不純物相とし

てTiO<sub>2</sub>が生成しにくいという研究報告があったためである。チタンテトライソプロポキシドは加水分解を起こしTiO<sub>2</sub>に変化するため、蒸留水に解膠剤を加えて溶解させた。解膠剤にはクエン酸一水和物(ナカライテスク株式会社, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>・H<sub>2</sub>O, 210.14g/mol)を用い、炭素源としても利用した。原料溶液の濃度は0.1mol/dm<sup>3</sup>とし、クエン酸は2.0mol/dm<sup>3</sup>とした。調製した水溶液から噴霧熱分解法により、Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 前駆体を得た。合成条件として、乾燥炉を 250°C, 350°C, 熱分解炉を 600°C, 600°C, キャリアエア一流量を 8L/min とした。得られた Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 前駆体は、窒素雰囲気中、750°C, 10 時間の条件で焼成して Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C を得た。

### 2.3.2 LiFePO<sub>4</sub>/C の合成

硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社, LiNO<sub>3</sub>, 68.95g/mol), 硝酸鉄(Ⅲ)九水和物(ナカライテスク株式会社, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O, 404.00g/mol), リン酸(ナカライテスク株式会社, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 98.00g/mol)を用い, Li:Fe:P のモル比が 1:1:1 となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した。また, 炭素源として, スクロース(ナカライテスク株式会社, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, 342.30g/mol), L(+)-アスコルビン酸(ナカライテスク株式会社, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, 176.12g/mol), 上白糖(市販品, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, 342.30g/mol)を用いた水溶液も調製した。上白糖を用いた理由として, コスト低減化のため, スクロースの代替原料として使用できるのではないかと考え, 合成を試みた。原料溶液の濃度は 0.25 mol/dm<sup>3</sup> とし, スクロースは 0.375 mol/dm<sup>3</sup>, アスコルビン酸は 1.0 mol/dm<sup>3</sup>, 上白糖は 0.375 mol/dm<sup>3</sup> とした。調製した水溶液から噴霧熱分解法により, LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体を得た。合成条件として, 乾燥炉を 250°C, 350°C, 熱分解炉を 500°C, 500°C, キャリアエア一流量を 8L/min とした。得られた LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体は, 窒素雰囲気中, 750°C, 3 時間の条件で焼成して LiFePO<sub>4</sub>/C を得た。

### 2.3.3 LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> の合成

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> にアルミニウムを微量添加することで, 元素置換の効果による電圧ジャンプの改善等が報告されている。そこで, 本研究では LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> を合成した。硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社, LiNO<sub>3</sub>, 68.95g/mol), 硝酸マンガン(Ⅱ)六水和物(ナカライテスク株式会社, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O, 287.04g/mol), 硝酸アルミニウム九水和物(ナカライテスク株式会社, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O, 375.13g/mol)を用い, Li:Mn:Al のモル比が 1:1.95:0.05 となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した。原料溶液の濃度は 0.1mol/dm<sup>3</sup> とした。調製した水溶液から噴霧熱分解法により, LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 前駆体を得た。合成条件として, 乾燥炉を 250°C, 450°C, 熱分解炉を 800°C, 800°C, キャリアエア一流量を 8L/min とした。得られた LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 前駆体は, 大気雰囲気中, 800°C, 10 時間の条件で焼成して LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> を得た。

### 2.3.4 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> の合成

硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社, LiNO<sub>3</sub>, 68.95g/mol), 硝酸ニッケル(Ⅱ)六水和物(ナカライテスク株式会社, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O, 290.79g/mol), 硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物(ナカライテスク

株式会社,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 291.03g/mol), 硝酸マンガン(Ⅱ)六水和物(ナカライテスク株式会社,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 287.04g/mol)を用い, Li:Ni:Co:Mn のモル比が<sup>6</sup> 1:1/3:1/3:1/3 となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した. 原料溶液の濃度は  $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$  とした. 調製した水溶液から噴霧熱分解法により,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体を得た. 合成条件として, 乾燥炉を  $250^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ , 熱分解炉を  $800^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , キャリアエア一流量を  $8\text{L}/\text{min}$  とした. 得られた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体は, 大気雰囲気中,  $800^\circ\text{C}$ , 10 時間の条件で焼成して  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を得た.

### 2.3.5 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ の合成

$\text{LiFePO}_4$  と  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の中間電圧となるような活物質を開発するため, 3V 級の活物質として作動する Li-Mn スピネル酸化物の端組成のひとつである  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  に, チタンをドーピングさせた  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  を合成した.

硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社,  $\text{LiNO}_3$ , 68.95g/mol), 硝酸マンガン(Ⅱ)六水和物(ナカライテスク株式会社,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 287.04g/mol), チタンテトライソプロポキシド(ナカライテスク株式会社,  $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ , 284.22g/mol)を用い, Li:Mn:Ti のモル比が<sup>6</sup> 4:5-x:x となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した. チタンテトライソプロポキシドは加水分解を起こし  $\text{TiO}_2$  に変化するため, 蒸留水に解膠剤を加えて溶解させた. 解膠剤にはクエン酸一水和物(ナカライテスク株式会社,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 210.14g/mol)を用いた. 原料溶液の濃度は  $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$  とし, クエン酸は(原料溶液濃度  $\times x \times 4$ ) $\text{mol}/\text{dm}^3$  とした. 調製した水溶液から噴霧熱分解法により,  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体を得た. 合成条件として, 乾燥炉を  $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ , 熱分解炉を  $500^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ , キャリアエア一流量を  $8\text{L}/\text{min}$  とした. 得られた  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体は, 大気雰囲気中,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  または  $700^\circ\text{C}$ , 5 時間の条件で焼成して  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  を得た.

## 2.4 ガス燃焼式噴霧熱分解法による無機酸化物粉体の合成

### 2.4.1 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の合成

硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社,  $\text{LiNO}_3$ , 68.95g/mol), チタンテトライソプロポキシド(ナカライテスク株式会社,  $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ , 284.22g/mol)を用い, Li:Ti のモル比が<sup>6</sup> 4.3:5 となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した. チタンテトライソプロポキシドは加水分解を起こし  $\text{TiO}_2$  に変化するため, 蒸留水に解膠剤を加えて溶解させた. 解膠剤にはクエン酸一水和物(ナカライテスク株式会社,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 210.14g/mol)を用い, 炭素源としても利用した. 原料溶液の濃度は  $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$  とし, クエン酸は  $2.0\text{mol}/\text{dm}^3$  とした. 調製した水溶液から噴霧熱分解法により, チタン酸リチウム前駆体を得た. 得られた  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体は, 窒素雰囲気中,  $750^\circ\text{C}$ , 10 時間の条件で焼成して  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  を得た.

### 2.4.2 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の合成

硝酸リチウム(ナカライテスク株式会社,  $\text{LiNO}_3$ , 68.95g/mol), 硝酸鉄(Ⅲ)九水和物(ナカライテ

スク株式会社,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 404.00g/mol), リン酸(ナカライテスク株式会社,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 98.00g/mol)を用い, Li:Fe:P のモル比が 1:1:1 となるよう秤量し, 蒸留水に溶解させ原料溶液を調製した. 炭素源として, スクロース(ナカライテスク株式会社,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , 342.30g/mol), 上白糖(市販品,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , 342.30g/mol)を用いた. 原料溶液の濃度は  $0.25 \text{ mol/dm}^3$  とし, スクロース, 上白糖は  $0.375 \text{ mol/dm}^3$  とした. 調製した水溶液から噴霧熱分解法により,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体を得た. 得られた  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体は, 窒素雰囲気中,  $750^\circ\text{C}$ , 3 時間の条件で焼成して  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  を得た.

## 2.5 物理化学的特性の評価

### 2.5.1 粉末 X 線回折

前駆体および二次焼成した粉体の結晶構造は、粉末 X 線回折装置(XRD, XRD-6100, 株式会社島津製作所)を使用して調べた。前駆体および二次焼成した粉体をメノウ乳鉢ですりつぶしたものを測定試料とした。測定試料を、試料窓の大きさが 18mm × 20mm, 深さ 0.2mm のガラスホルダーにできるだけ均一に、高密度に充填させた。それをゴニオメータにセットして測定を行った。測定の際に、X 線源には CuK $\alpha$  線を用いた。印加電圧および印加電流は、それぞれ 40kV および 30mA とし、 $2\theta$  が  $10^\circ$  から  $80^\circ$  の範囲を  $0.02^\circ$  のステップで測定した。

### 2.5.2 走査型電子顕微鏡観察

前駆体および二次焼成した粉体の粒子形態の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6390YH, 日本電子株式会社)を使用した。SEM 観察用の試料は、イオンコーターにて白金コーティングしたものをを用いた。

### 2.5.3 示差熱重量分析

噴霧熱分解法により得られた粉体および二次焼成後の粉体に含まれる未分解結晶水、相転移の温度および炭素含有量を明らかにするため、示差熱重量分析装置(DTA-TG, DTG-60H, 株式会社島津製作所)を用いた。測定の基準物質には、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した。測定は大気雰囲気中で、室温から 800°C または 1000°C まで 10°C/min で昇温し、加熱に伴う発熱反応および吸熱反応を DTA で測定し、同時に重量変化を TG で測定した。

## 2.6 電気化学的特性の評価

### 2.6.1 正極の作製

活物質として二次焼成した粉体を使用し、導電剤としてアセチレンブラック(AB), 結着剤としてポリビニリデンフルオライド(PVDF)を所定の重量比で混合したものを正極に用いた。正極の作製手順を以下に示す。

- ① 所定量の PVDF をメノウ乳鉢で 5 分程度すりつぶした。
- ② これに所定量の正極材料を加えて 20 分程度混合した。
- ③ さらに AB を加えて 20 分程度混合した。
- ④ N-メチル-2, ピロリドン を溶剤として徐々に加え、スラリーを調製した。
- ⑤ ドクターブレードを用いてスラリーをアルミ箔上に 0.15mm の厚さで塗布した。
- ⑥ 120 °C で 24 時間真空乾燥した。
- ⑦ 乾燥後、2cm<sup>2</sup> の円形に打ち抜き、油圧式ベンチプレス機 (NT-100H, NPa システム製) を用いて 80kN でプレスした。
- ⑧ プレス後、作製した正極の重量を測定し、充放電容量の計算に用いる正極重量を(6)式

を用いて計算した。

$$(\text{正極の重量}) - (\text{アルミ箔の重量}) = (\text{充放電容量の計算に用いる正極の重量}) \quad (6)$$

## 2.6.2 リチウムイオン電池の作製

充放電試験に用いたリチウムイオン電池(CR2032 コインセル)の構造を, Fig.2-3 に示す. 電解液を染み込ませるためにガラスフィルターを用いた. 負極材料を  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  とした場合, 正極材料には  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を用い, 正極材料を  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  とした場合, 負極にはリチウムシートを用いた. また, 電解液には  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  の 6 フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )/エチレンカーボネイト(EC) - ジエチルカーボネイト(DEC)(50:50vol%)(富山薬品工業(株))を用いた. 析出したリチウムと正極とのショートを防止するためにセパレーターとしてポリプロピレンシートを用いた. コインセルの作製手順を以下に示す.

- ① ケースの上に正極, 直径 15.95mm で打ち抜いたガラスファイバーの順に置いて電解液をしみこませた.
- ② ガラスファイバーの上に直径 16.15mm で打ち抜いたセパレーターを置き, 再びガラスファイバーを置いて電解液をしみこませた.
- ③ ガラスファイバーの上に直径 15.95mm に打ち抜いたリチウムシートを置き, ステンレス板を置いた.
- ④ ステンレススプリングを置き, ガasketをつけたケースをした後, 小型電動コインカシメ機で圧着した.

以上のコインセルの作製は, アルゴンガスで満たされたグローブボックス内(DBO-1KP-FS, 株式会社美和製作所)で行った.

## 2.6.3 充放電試験

作製したコインセルのレート特性, サイクル特性の測定には, 充放電測定装置(BTS-2004H, 株式会社ナガノ)を用いた. 電気化学的特性の測定は室温の大気雰囲気中で行い, 電圧の範囲は電極材料ごとに変化させ, 電流密度は 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C で測定を行った. また, 充電終了後と放電終了後に電池電圧を安定させるために 5 分間休止した.

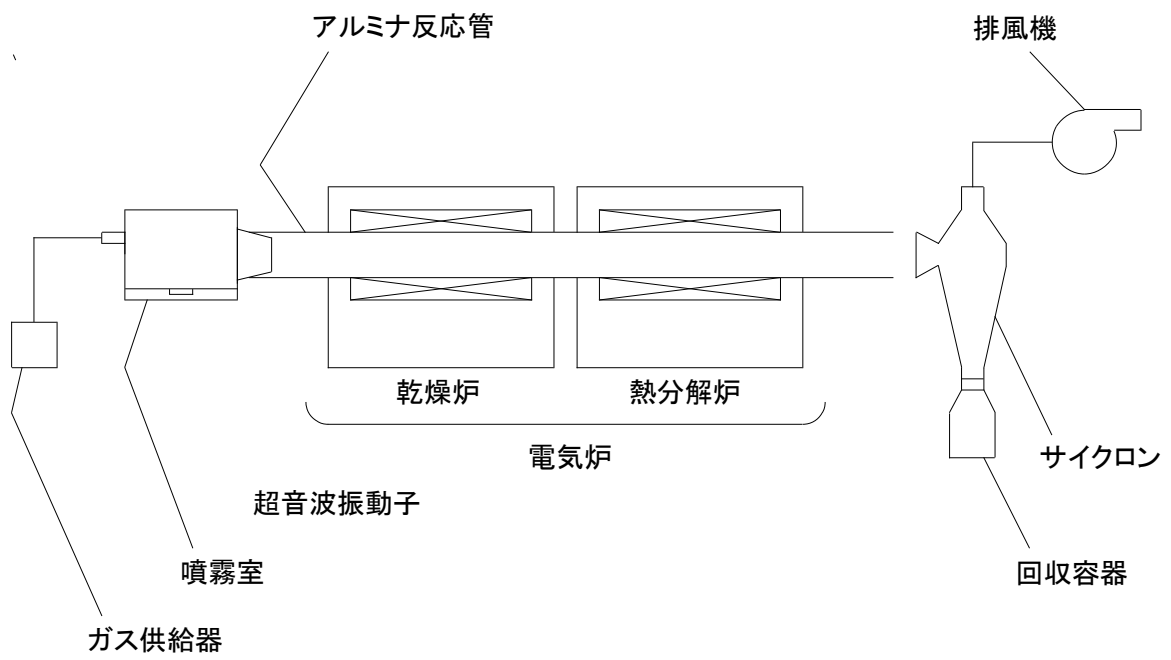


Fig.2-1 超音波噴霧熱分解装置の模式図



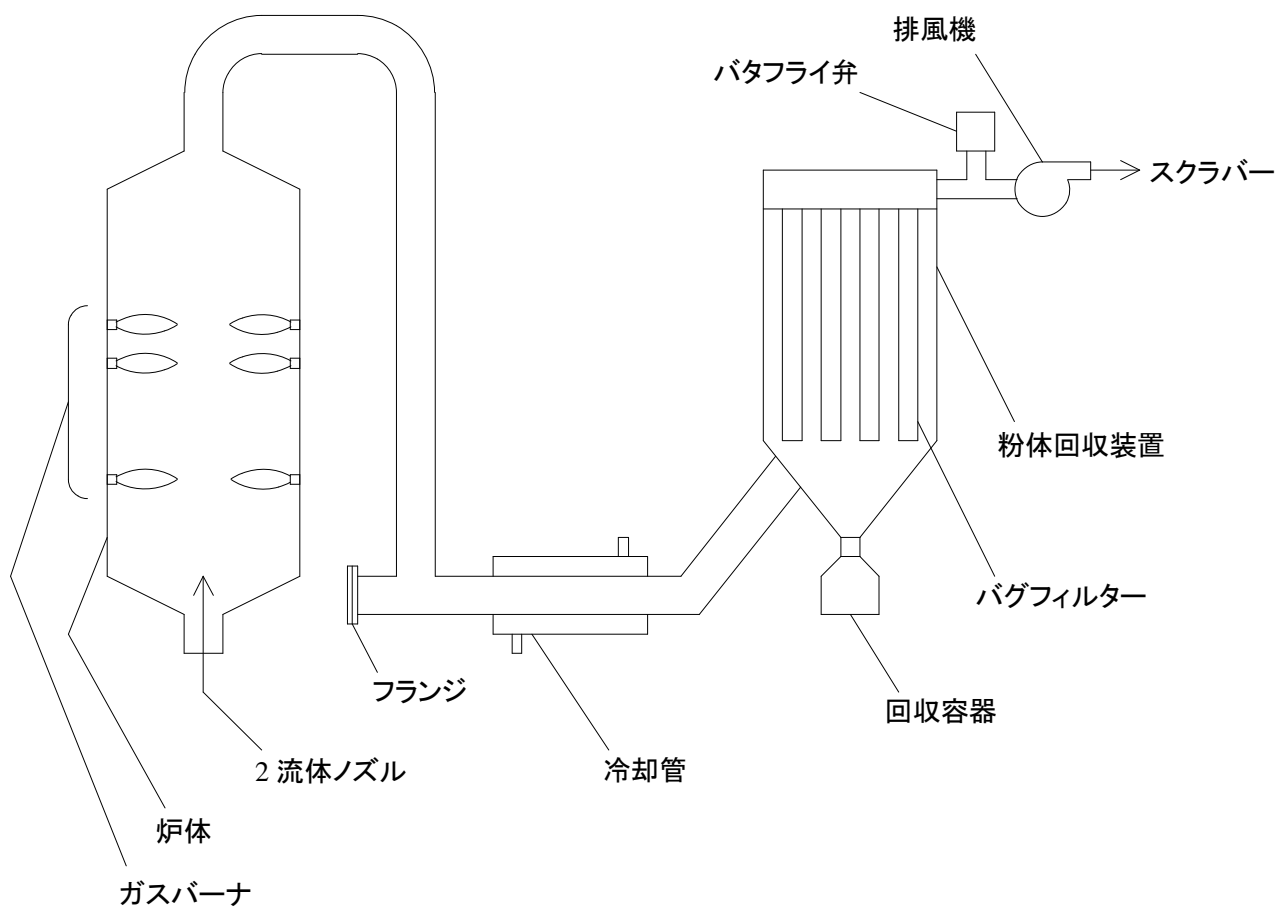


Fig.2-2 ガス燃焼式噴霧熱分解装置の模式図

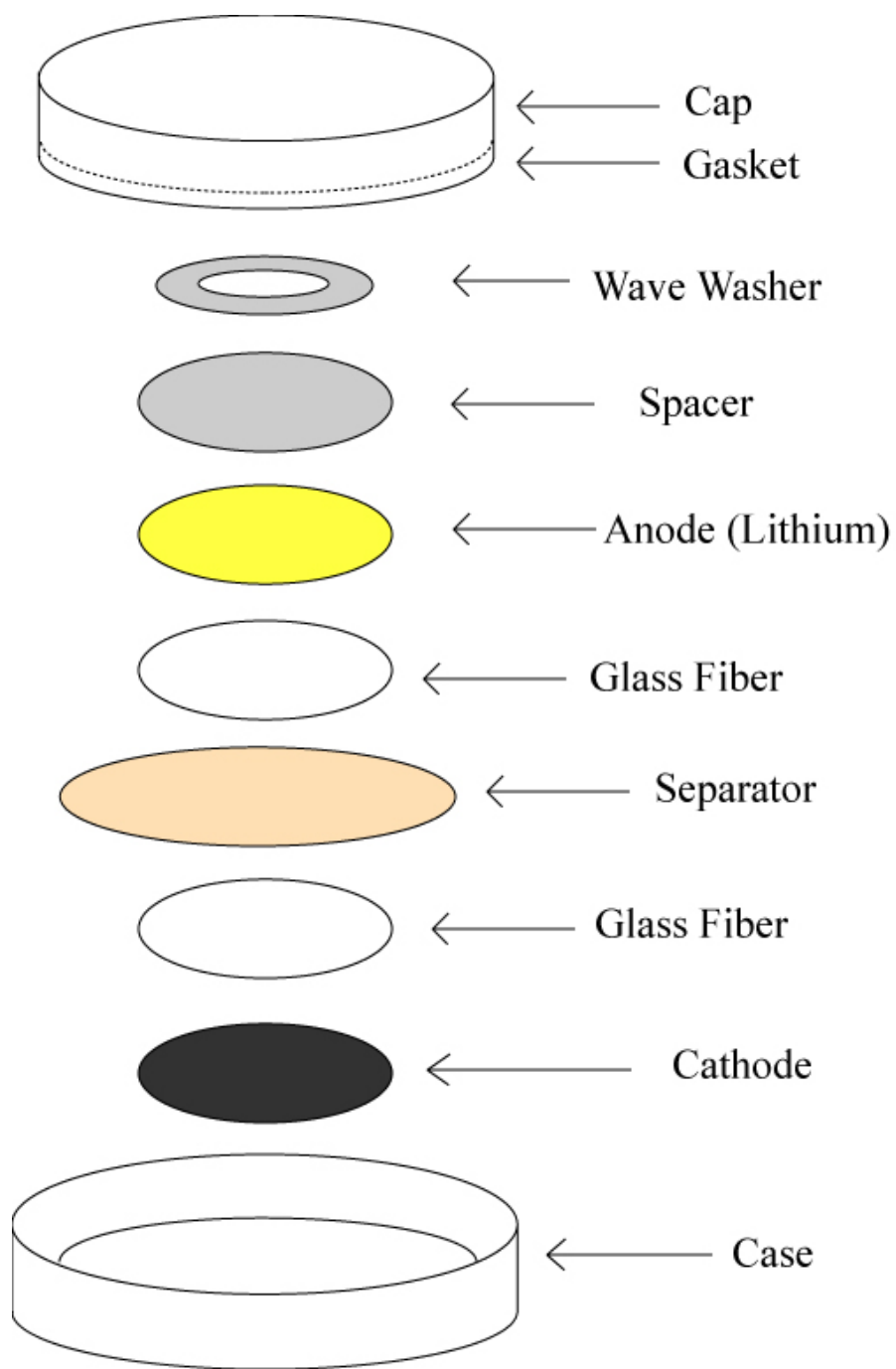


Fig.2-3 コインセルの模式図

### 第3章 超音波噴霧熱分解法で合成した無機酸化物粉体の物理化学的特性および電気化学的特性

#### 3.1 緒言

本研究では、超音波噴霧熱分解法により  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  を合成し、カーボン添加等の合成条件が物理化学的特性および電気化学的特性に及ぼす影響を調べた。ここで得られた知見を、ガス燃焼式噴霧熱分解法による無機酸化物粉体の量産技術開発の研究に活用した。また、負極材料としての  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  の性能を調べるために、 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  も合成した。

また、 $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の中間電圧となるような活物質を開発するため、3V 級の活物質として作動する Li-Mn スピネル酸化物の端組成のひとつである  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  に、チタンをドーピングした  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  を合成し、物理化学的特性および電気化学的特性の検討を行った。

#### 3.2 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性

Fig.3-2-1 に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の XRD 図を示す。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体では、 $2\theta = 27^\circ$  付近にアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に起因する回折ピークがみられたが、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体ではその回折ピークはみられなかった。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体を窒素雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、10時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の生成相が得られ、不純物はなかったことから、Li と  $\text{TiO}_2$  は完全に反応したことがわかった。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の生成相は、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。

Fig.3-2-2 に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の SEM 写真を示す。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体ともに球状の粒子形態であり、凝集や、粒子同士の焼結はみられなかった。しかし、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体には破裂した粒子や、中空粒子がみられた。これは、解膠剤としてクエン酸を用いたため、ミストの表面張力が大きくなり、ミストの液滴径が大きくなったためおよびクエン酸由来の未分解物が熱分解ガスを発生したため、破裂した粒子や中空粒子が生成したと考えられる。

Fig.3-2-3 に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の DTA-TG 曲線を示す。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体の DTA 曲線では、 $300^\circ\text{C}$  付近に発熱ピークおよび重量減少がみられ、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体では、 $450^\circ\text{C}$  付近に発熱ピークおよび重量減少がみられた。これは、カーボン源として用いたクエン酸由来の未分解物の熱分解に起因するものであると考えられる。また、 $100^\circ\text{C}$  での重量減少は、水の脱離によるものだと考えられる。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の DTA-TG 曲線には、炭素の熱分解による発熱ピークおよび重量減少以外のピークがみられないことから、窒素雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、10時間の条件で焼成することで、原料塩を残すことなく  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体を得ることができた。また、この炭素の熱分解による重量減少を  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  に含まれる炭素含有量とし、その値は 9.1wt% であった。

Fig.3-2-4 に充放電試験により得られた充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:80:10 で混

合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、1.0V から 2.5V の範囲でプロットしたグラフである。充電レートは 0.2C、放電レートは 0.2C、1C、2C、5C、10C として測定を行った。Fig.3-2-4 より、1.5V 付近に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  特有の電圧平坦部がみられ、いずれのレートにおいても優れた放電容量を示した。0.2C レートの放電容量は 165mAh/g と、理論容量(174mAh/g)に対して 94.8%の放電容量を示し、1C レートの放電容量は 161mAh/g と高い放電容量を示した。また、充放電効率は 100%であり、非常に高いことがわかった。10C では、150mAh/g の放電容量を示し、1C の 93%の放電容量であった。一方、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体の放電容量は、1C で 129mAh/g、10C で 70mAh/g であり、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体のレート特性は高いことがわかった。また、充電電圧と放電電圧の差を比較すると、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の方が小さく、炭素との複合化が内部抵抗の減少およびレート特性の向上に効果的であることがわかった。

Fig.3-2-5 にサイクル特性を示す。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、放電容量をプロットしたグラフである。Fig.3-2-5 より、いずれのレートにおいても優れたサイクル安定性を示すことがわかった。1C の場合、100 サイクル後の放電容量は 154mAh/g であり、初回放電容量の 98%の放電容量を維持した。充放電曲線およびサイクル安定性の結果から、充放電容量が高く、レート特性およびサイクル安定性も非常に高い  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体を合成できたことがわかった。また、Fig.3-2-5におけるプロットの近似曲線から、20000 サイクル後も 91%の放電容量を維持する結果が得られた。

### 3.3 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性

Fig.3-3-1 に  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の XRD 図を示す。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体の生成相はアモルファスであった。 $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体を窒素雰囲気中、750°C、3 時間焼成を行うことで、単相の  $\text{LiFePO}_4$  の生成相が得られ、不純物はみられず、均質な生成相であった。 $\text{LiFePO}_4$  および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の生成相は、オリビン構造(空間群:Pnma)と一致していた。また、炭素源の有無および種類による生成相への影響はみられなかった。しかし、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の回折ピークの半値幅は、 $\text{LiFePO}_4$  粉体と比較すると広がっていたことから、同じ温度で二次焼成した場合でも  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の結晶性は  $\text{LiFePO}_4$  粉体よりも低くなることがわかった。

Fig.3-3-2 に  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体と  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の SEM 写真を示す。 $\text{LiFePO}_4$  前駆体は球状の粒子であったが、 $\text{LiFePO}_4$  粉体は不定形粒子であり、それらの粒子同士は焼結して大きな粒子へと成長していた。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体では、ともに球状の粒子であり、凝集や、粒子同士の焼結はみられず、分散性の良い粒子であった。また、炭素源の種類の違いによる粒子形態の変化はみられなかった。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の粒子表面では不定形の微細な粒子がみられた。これは、二次焼成した際に、粒子表面の炭素濃度が低くなり、結晶性の高い  $\text{LiFePO}_4$  の一次粒子が生成したものと考えられる。

Fig.3-3-3 に  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の DTA-TG 曲線を示す。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆

体の DTA 曲線では、300°C 付近から 600°C 付近に発熱ピークがみられ、重量減少もみられた。これは、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体の残存未分解塩およびカーボン源として用いたスクロース、アスコルビン酸および上白糖の未分解物の熱分解に起因する重量減少であると考えられる。 $\text{LiFePO}_4$  粉体の DTA-TG 曲線には、DTA には変化がなかったが、400°C 付近から重量増加がみられた。これは、酸化により酸化鉄が生成され、重量増加したと考えられる。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の DTA-TG 曲線には、炭素の熱分解による発熱ピークおよび重量減少以外のピークがみられないことから、窒素雰囲気中、750°C、3 時間焼成を行うことで、結晶化し、均一なオリビン型  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体を得ることができたと考えられる。この炭素の熱分解による重量減少を  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体に含まれる炭素含有量とし、炭素源がスクロースの場合に 13wt%、アスコルビン酸の場合に 19wt%、上白糖の場合に 13wt% であった。

Fig.3-3-4 に充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:75:15 で混合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、2.5V から 4.3V の範囲でプロットしたグラフである。充電レートは 0.2C、放電レートは 0.2C、1C、2C、5C、10C として測定を行った。Fig.3-3-4 より、 $\text{LiFePO}_4$  粉体では、殆ど充放電しなかった。これは、 $\text{LiFePO}_4$  の導電率( $10^{-8}$  S/cm)が非常に低いためであると考えられる。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体では、3.4V 付近に  $\text{LiFePO}_4$  特有の電圧平坦部がみられた。0.2C における  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の充放電容量は、スクロースでは 155mAh/g(理論容量の 92%)、アスコルビン酸では 112mAh/g、上白糖では 139mAh/g であり、炭素との複合化により放電容量は増加したが、炭素含有量との相関関係はみられなかった。充放電容量の違いは、結晶子径等の結晶性の違いによるものではないかと考えられる。スクロースを用いた場合のレート特性が最も高く、1C で 142mAh/g、10C で 110mAh/g(1C の約 77%)であり、高いレート特性であることがわかった。

Fig.3-3-5 にサイクル特性を示す。充放電レートは 1C とした。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、放電容量をプロットしたグラフである。100 サイクルまで充放電容量を測定した結果、繰り返し充放電容量の変化量は少なく、優れたサイクル特性を示した。100 サイクル後で、スクロースでは初回放電容量の約 90%、アスコルビン酸では約 90%、上白糖では約 87%を維持した。 $\text{LiFePO}_4$  の結晶格子は強固で、Li イオンの挿入・脱離に対して、乱れが生じにくいいため、サイクル特性が良好であったと考えられる。

### 3.4 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ の物理化学的特性および電気化学的特性

超音波噴霧熱分解法を用い、 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体の合成を行った。合成条件として、乾燥炉を 250°C、450°C、熱分解炉を 800°C、800°C、キャリアエア一流量を 8L/min とした。

Fig.3-4-1 に  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の XRD 図を示す。 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体の生成相はスピネル構造に起因する回折ピークがみられたが、結晶性は低かった。 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体を大気雰囲気中、800°C、10 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  の生成相が得られ、不純物はみられず、均質な生成相であった。 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  の生成相は、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。

Fig.3-4-2 に  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の SEM 写真を示す。 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  の一次粒子は不定形粒子であり、それらの粒子同士は焼結して大きな粒子へと成長していた。

Fig.3-4-3 に  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体と  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の DTA-TG 曲線を示す。 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の DTA 曲線では、 $950^\circ\text{C}$  付近に吸熱ピークがみられ、重量減少もみられた。これは、 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体から Li が揮発したためだと考えられる。 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の DTA-TG 曲線には、Li の揮発による吸熱ピークおよび重量減少以外のピークがみられないことから、大気雰囲気中、 $800^\circ\text{C}$ 、10 時間焼成を行うことで、結晶化し、均一なスピネル型  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  を得ることができた。

Fig.3-4-4 に充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:80:10 で混合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、3.5V から 4.3V の範囲でプロットしたグラフである。充電レートは 0.2C、放電レートは 0.2C、1C、2C、5C、10C として測定を行った。Fig.3-4-4 より、約 4V 付近に  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  特有の電圧平坦部がみられ、0.2C レートの充放電容量は、95mAh/g であった。

Fig.3-4-5 にサイクル特性を示す。充放電レートは 1C とした。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、放電容量をプロットしたグラフである。100 サイクルまで充放電容量を測定した結果、充放電容量の変化量は少なく、優れたサイクル安定性を示した。100 サイクル後で初回放電容量の約 92% を維持した。

### 3.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の物理化学的特性および電気化学的特性

Fig.3-5-1 に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体の XRD 図を示す。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体の生成相には、層状構造に起因する回折ピークがみられたが、結晶性は低かった。二次焼成して得られた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体では  $2\theta = 18^\circ$ 、 $36^\circ$  および  $44^\circ$  付近に主な回折ピークがみられ、層状構造の相であった。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体を大気雰囲気中、 $800^\circ\text{C}$ 、10 時間焼成を行うことで、単相の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の生成相が得られ、不純物はみられず、均質な生成相であった。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の生成相は、層状構造(空間群:R-3m)と一致していた。

Fig.3-5-2 に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体の SEM 写真を示す。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体は球状粒子であり、凝集や、粒子同士による焼結はみられず、分散性の良い球状粒子であった。

Fig.3-5-3 に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体の DTA-TG 曲線を示す。 $100^\circ\text{C}$  付近での水の脱離による重量減少がみられた。大気雰囲気中、 $800^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成することで、結晶化し、均一な層状構造型  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を得ることができた。

Fig.3-5-4 に充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:80:10 で混合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、2.5V から 4.2V の範囲でプロットしたグラフである。充電レートは 0.2C、放電レートは 0.2C、1C、2C、

5C として測定を行った。Fig.3-5-4 より、約 3.8V 付近に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  特有の電圧平坦部がみられ、0.2C レートの充放電容量は、150mAh/g であった。

Fig.3-5-5 にサイクル特性を示す。充放電レートは 1C とした。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、放電容量をプロットしたグラフである。100 サイクルまで充放電容量を測定した結果、充放電容量の変化量は少なく、優れたサイクル安定性を示した。100 サイクル後で初回放電容量の約 76% を維持した。

### 3.6 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ の物理化学的特性および電気化学的特性

Fig.3-6-1 から Fig.3-6-4 に  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の XRD 図を示す。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 0, 2, 3$ )の生成相は、スピネル構造に起因する回折ピークがみられたが、結晶性は低かった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 5$ )の生成相はアモルファスであった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 0, 2$ )は、大気雰囲気中、500°C、600°C、700°C、5 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ( $x = 0, 2$ )の生成相が得られ、不純物はみられず、均質な生成相であった。また、焼成温度が高くなるにつれて、結晶性は高くなった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0, 2$ )の生成相は、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 3$ )の生成相には、スピネル構造(空間群:Fd-3m)とアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の相がみられた。しかし、二次焼成温度を 600°C および 700°C にすることで単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ( $x = 3$ )の生成相が得られ、不純物はみられず、均質な生成相であった。また、焼成温度が高くなるにつれて、結晶性は高くなった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 3$ )の生成相は、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 5$ )では、大気雰囲気中、500°C および 600°C、5 時間の条件で焼成しても、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  およびルチル型  $\text{TiO}_2$  に起因する回折ピークがみられ、単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ( $x = 5$ )の生成相を得られなかったが、大気雰囲気中、700°C、5 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ( $x = 5$ )の生成相が確認でき、不純物はみられず、均質な生成相であった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5$ )の生成相は、スピネル構造(空間群:Fd3m)と一致していた。

Fig.3-6-5 から Fig.3-6-8 に  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の SEM 写真を示す。チタンのドーパ量に関わらず、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 0, 2, 3, 5$ )および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0, 2, 3, 5$ )ともに球状の粒子形態であり、凝集や、粒子同士の焼結はみられなかった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 0$ )および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )は中実粒子であった。しかし、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 2, 3, 5$ )および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2, 3, 5$ )では、チタンのドーパ量が多くなるにつれ、破裂した粒子や中空粒子がみられた。これは、解膠剤としてクエン酸を用いたため、ミストの表面張力が大きくなり、ミストの液滴径が大きくなったためおよびクエン酸由来の未分解物が熱分解ガスを発生したためであると考えられる。

Fig.3-6-9 から Fig.3-6-12 に  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の DTA-TG 曲線を示す。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 0$ )および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )の DTA 曲線では、約 400°C 未満に粉体に含まれる水および結晶水の脱離による吸熱ピークおよび重量減少がみられ、

約 400°C から約 900°C でのなだらかな重量減少は、酸素欠損によるものだと考えられる。また、約 950°C の吸熱ピークに伴う重量減少は、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )の融解により、Li が揮発したためだと考えられる。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 2, 3, 5$ )では、400°C 付近に発熱ピークを伴う重量減少がみられた。これは、カーボン源として用いたクエン酸に起因する未分解物による発熱ピークおよび重量減少だと考えられる。また、100°C での重量減少は、水の脱離によるものだと考えられる。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ( $x = 0, 2, 3, 5$ )の DTA-TG 曲線には、酸素欠損による、なだらかな重量減少以外変化はみられず、大気雰囲気中、500°C、600°C、700°C、5 時間の条件で焼成することで、残存未分解塩のない  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体を得ることができたと考えられる。

Fig.3-6-13 から Fig.3-6-15 に充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:70:20 で混合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )では 2.2V から 3.5V、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2, 3$ )では 1.5V から 3.5V、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5$ )では 1.0V から 2.5V の範囲でプロットしたグラフである。二次焼成温度に関わらず、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )では 2.8V、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5$ )では 1.5V に電圧平坦部がみられた。500°C および 600°C で二次焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2$ )は、約 2.6V に電圧平坦部がみられた。しかし、700°C で二次焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2$ )は、約 2.8V に電圧平坦部がみられた。500°C で二次焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 3$ )は、500°C および 600°C で二次焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2$ )と同様に、約 2.5V に電圧平坦部がみられた。600°C で二次焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 3$ )は約 2.3V と 1.8V、700°C で二次焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 3$ )は約 2.8V と 1.8V に電圧平坦部がみられた。電圧平坦部の変化は、マンガンとチタンの減少に関連した酸化還元反応によるものだと考えられる。また、二次焼成温度が高くなると、放電容量が高くなることがわかった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の放電容量は、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0, 700^\circ\text{C}$ )で 111mAh/g、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2, 600^\circ\text{C}$ )で 163mAh/g、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 3, 600^\circ\text{C}$ )で 154mAh/g、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5, 700^\circ\text{C}$ )で 171mAh/g だった。 $x = 2, 3$  では、初回放電に対し、充電があまりされず、初回放電以降の放電容量に大きな低下がみられた。導電性による放電容量の低下が原因と考え、スラリーを作製する際、PVDF:活物質:AB = 10:40:50 で作製し、充放電測定を行った。その結果を Fig.3-6-16 に示す。Fig.3-6-16 より、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )では変化はみられなかったが、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2, 3, 5$ )では、放電レートが高い場合、放電容量および充電容量が少し高くなった。

Fig.3-6-17 から Fig.3-6-19 にサイクル特性を示す。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ )では 2.2V から 3.5V、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2, 3$ )では 1.5V から 3.5V、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5$ )では 1.0V から 2.5V の範囲で放電容量をプロットしたグラフである。充放電レートは 1C とした。Fig.3-6-17 から Fig.3-6-19 より、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体のサイクル特性は、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0, 600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$ )で 84%、31%、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 2, 600^\circ\text{C}$ )で 66%、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 3, 600^\circ\text{C}$ )で 61%、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5, 700^\circ\text{C}$ )で 98% であった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 5$ )では優れたサイクル安定性を示すことがわかったが、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0, 2, 3$ )では、サイクル数が増加するにつれて放電容量は減少していった。



$\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ ,  $700^\circ\text{C}$ )でサイクル安定性が他の温度で焼成した場合に比べ低下した理由として, Thackeray らは,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  前駆体を  $650^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  で加熱処理すると,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  が生成され, 加熱処理温度が高くなるにつれ生成反応が進み, 結晶性も高くなることを報告している<sup>33)</sup>. Fig.3-6-1 の XRD 図において,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  の結晶相に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相はみられないが, 複数の論文で, 加熱処理温度変化に伴う  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  の組成変動( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  等の生成)が指摘されており, 本論文の  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  においても同様の現象が起こったことが考えられる<sup>34)</sup>. また, XRD 図で  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相がみられなかったのは, 加熱処理温度が比較的低温であるため,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の生成量が小さく, 結晶性も低いためであると考えられる. 不純物としての  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  が生成するような加熱処理温度であったために,  $700^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体( $x = 0$ ,  $700^\circ\text{C}$ )のサイクル安定性が, 他の温度で焼成した場合に比べて低下したと考えられる. Fig.3-6-20 に PVDF:活物質:AB = 10:40:50 で作製し, 充放電測定により得られたサイクル特性を示す. Fig.3-6-20 より, AB 量を増加させても, サイクル特性に大きな変化はみられなかった.

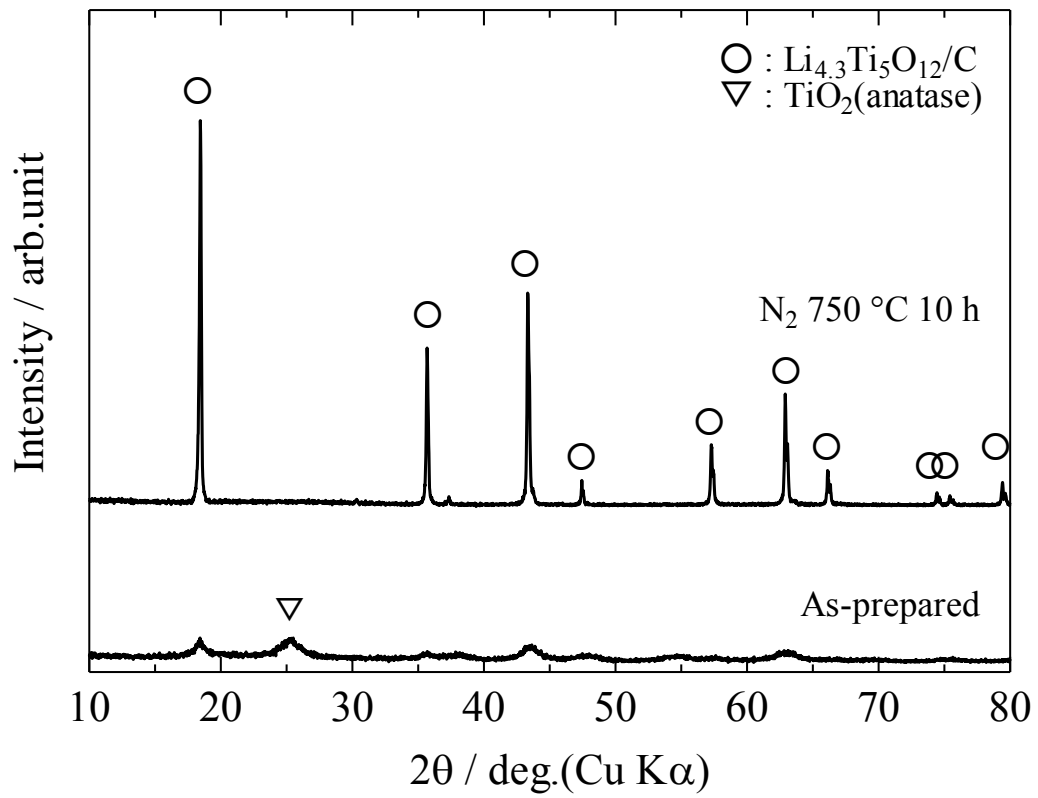
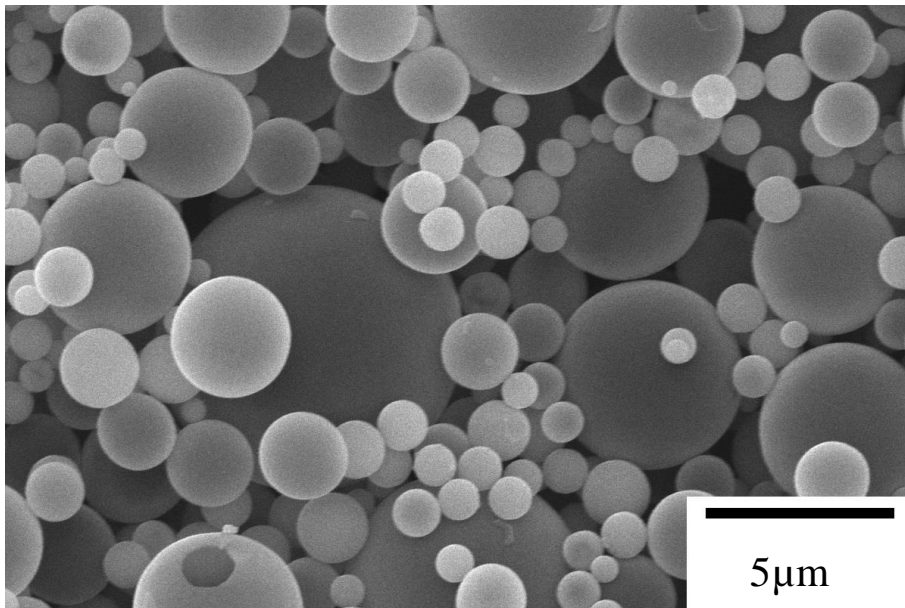


Fig.3-2-1  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の XRD 図

$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体



$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体

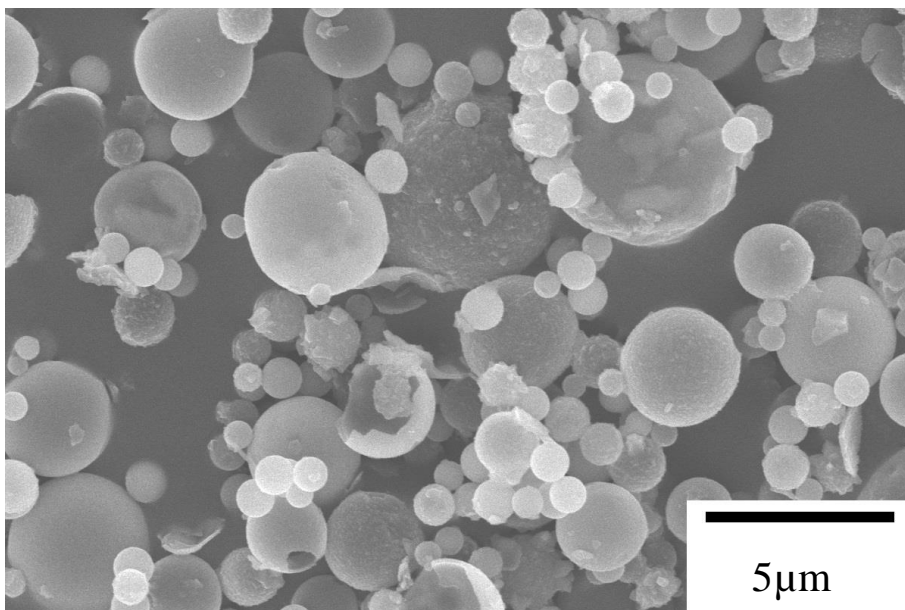


Fig.3-2-2  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の SEM 写真

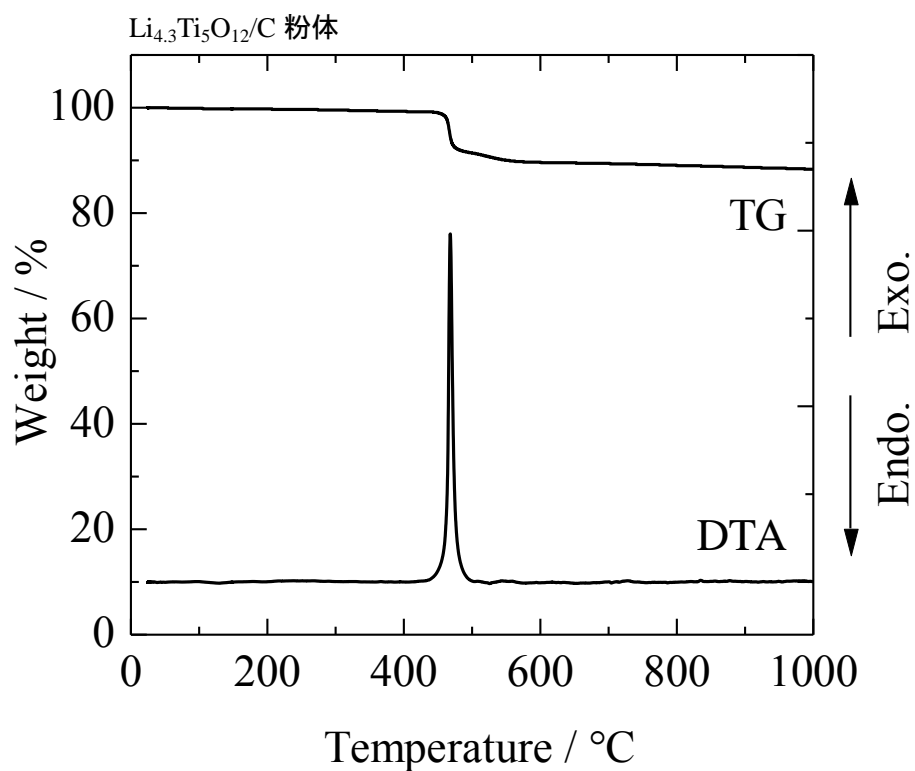
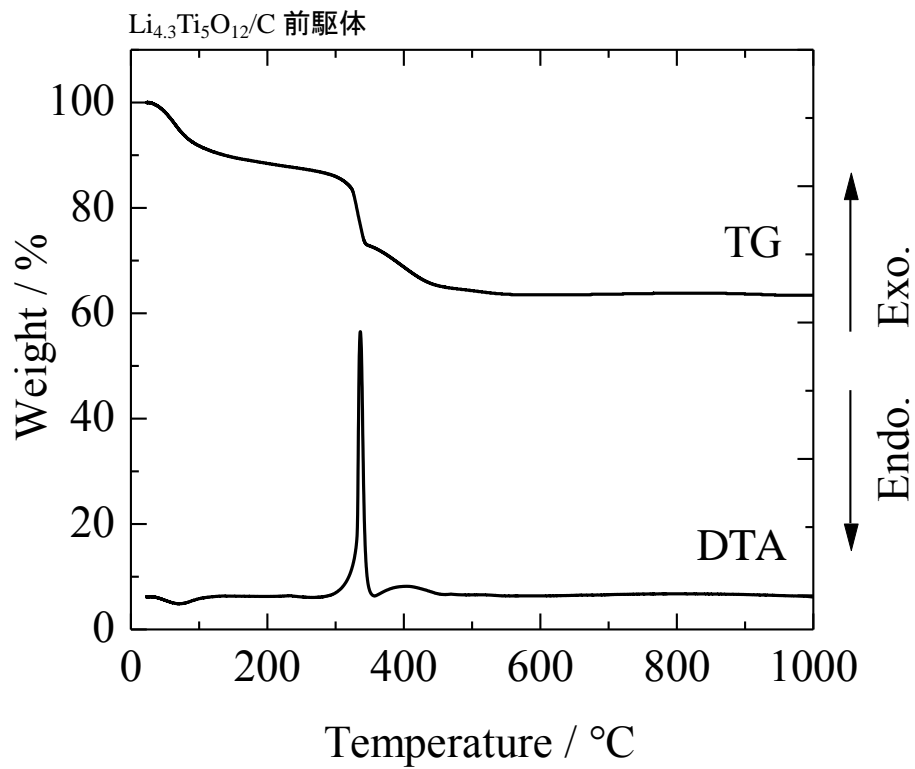


Fig.3-2-3 Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 前駆体および Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体の DTA-TG 曲線

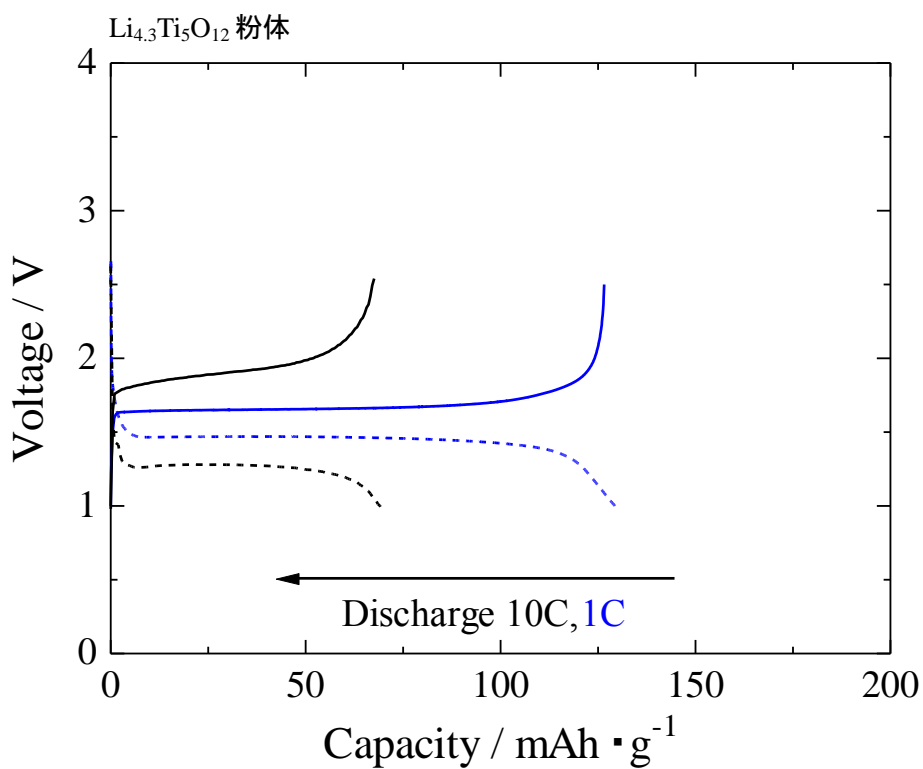
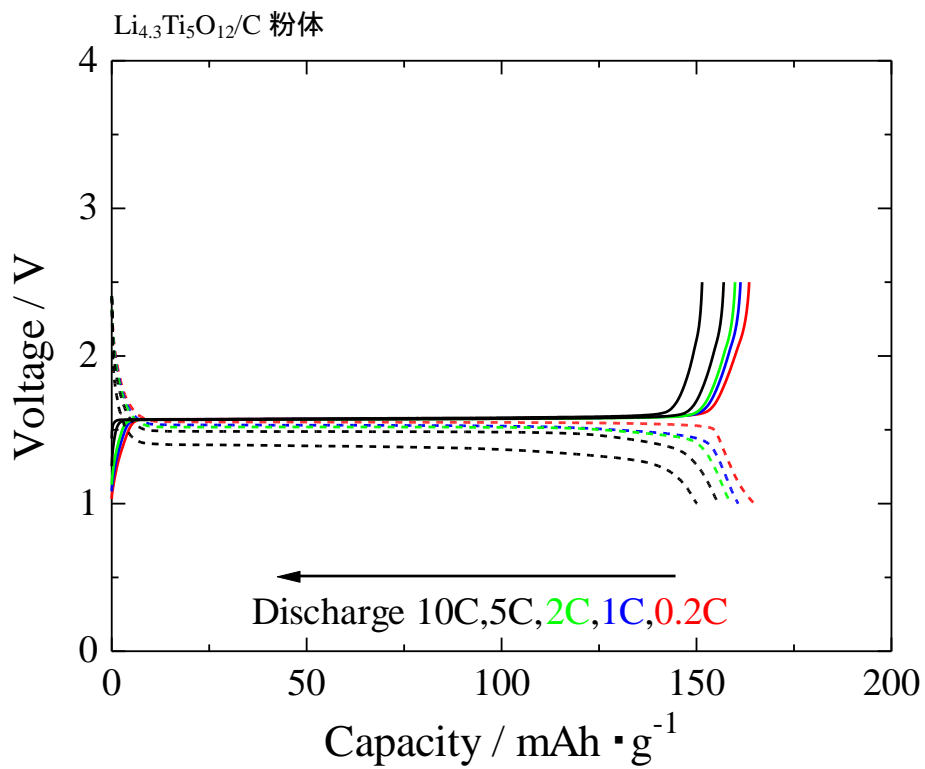


Fig.3-2-4 Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体および Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粉体の充放電曲線

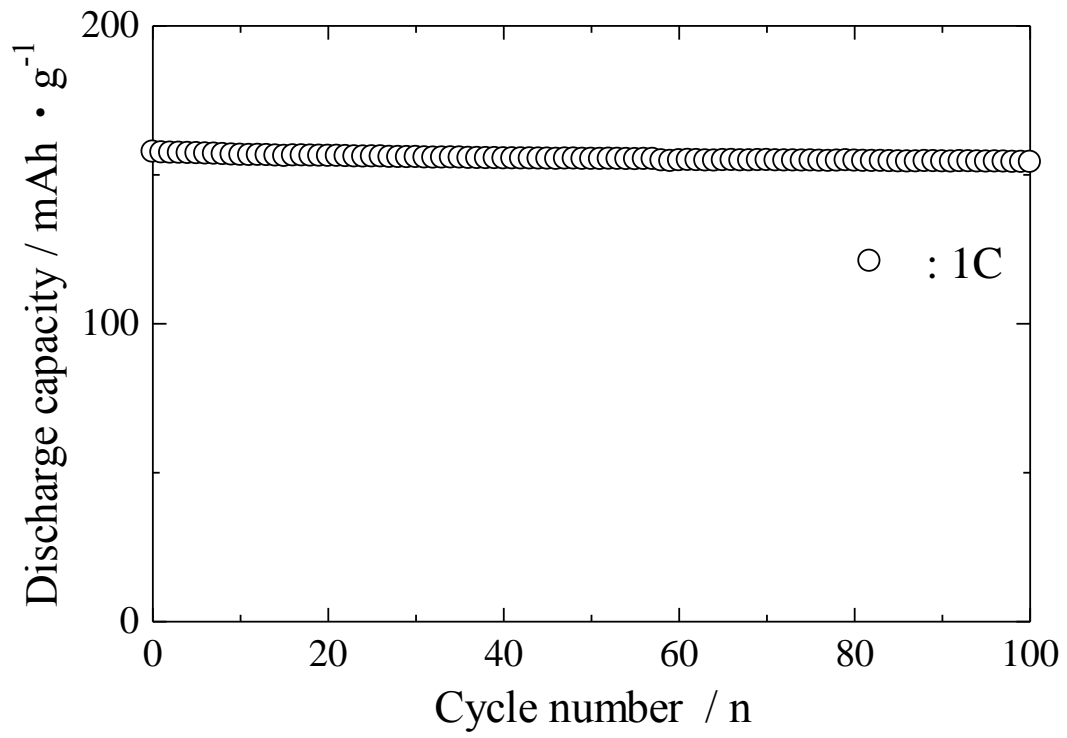


Fig.3-2-5 Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体のサイクル特性

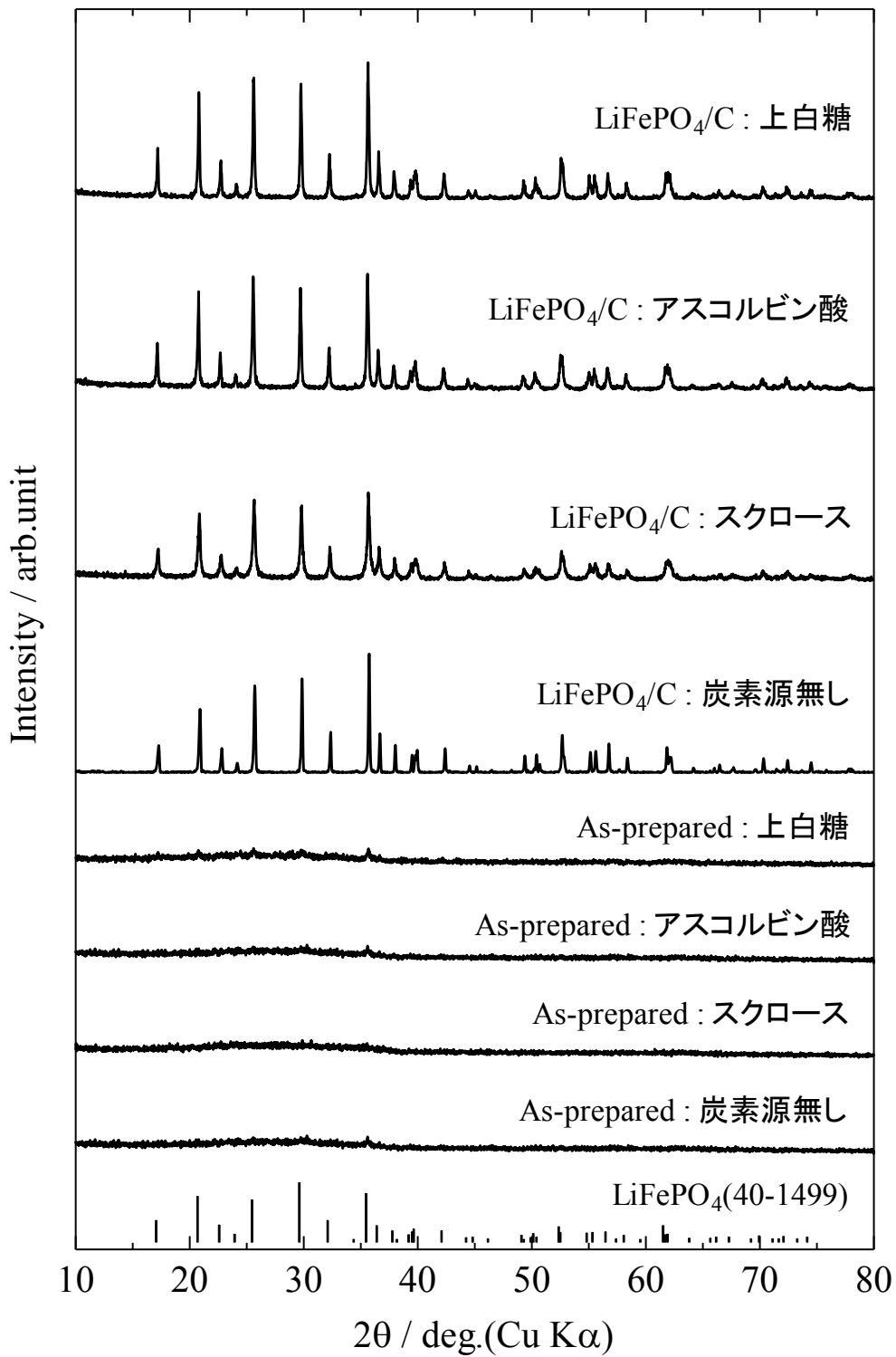
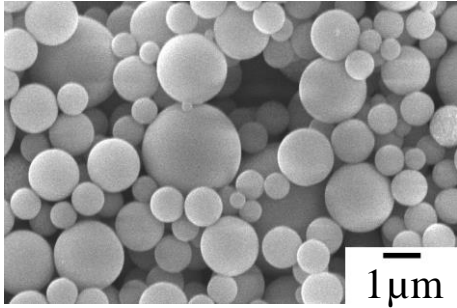
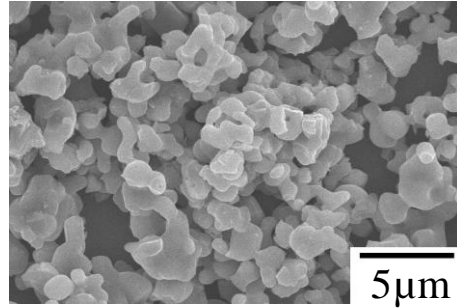


Fig.3-3-1 炭素源無しおよび炭素源にスクロース, アスコルビン酸, 上白糖を用いた LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の XRD 図

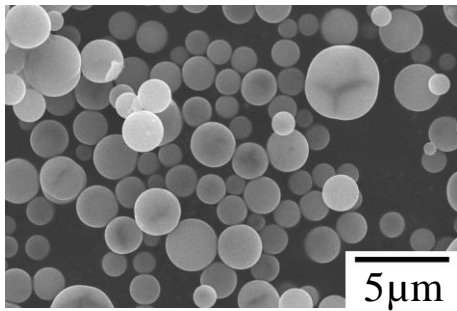
LiFePO<sub>4</sub> 前駆体, 炭素源無し



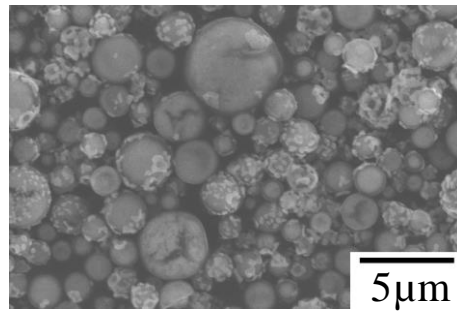
LiFePO<sub>4</sub> 粉体, 炭素源無し



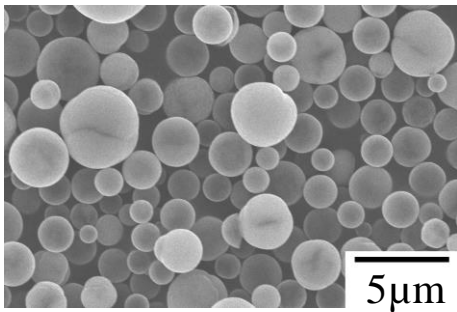
LiFePO<sub>4</sub> 前駆体/C, スクロース



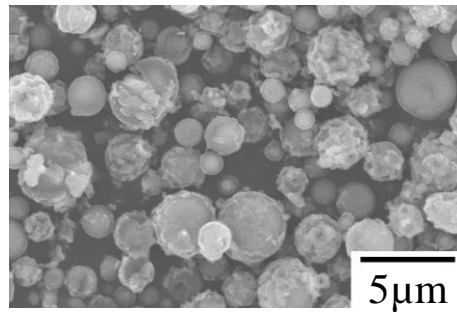
LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体, スクロース



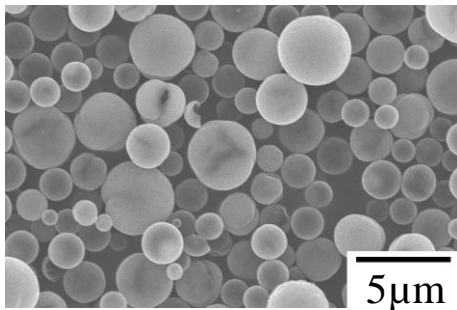
LiFePO<sub>4</sub> 前駆体/C, アスコルビン酸



LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体, アスコルビン酸



LiFePO<sub>4</sub> 前駆体/C, 上白糖



LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体, 上白糖

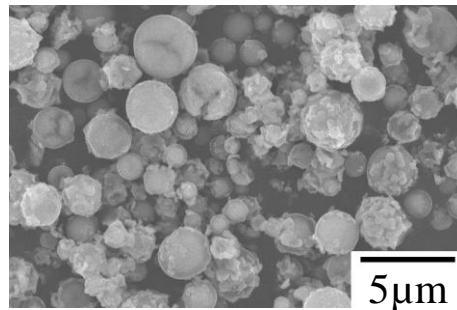


Fig.3-3-2 炭素源にスクロース, アスコルビン酸, 上白糖を用いた LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体  
および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の SEM 写真



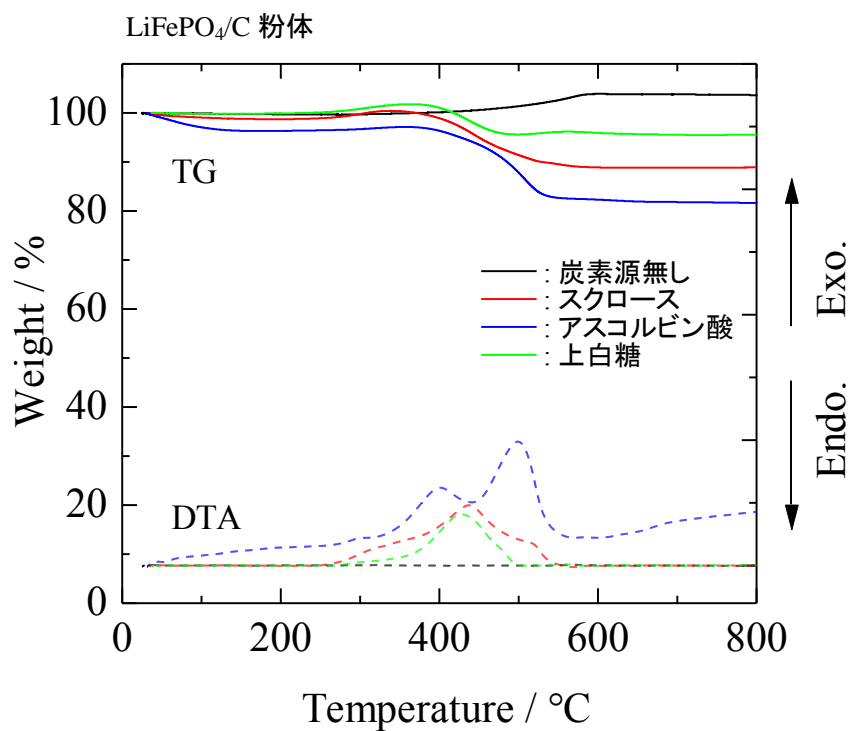
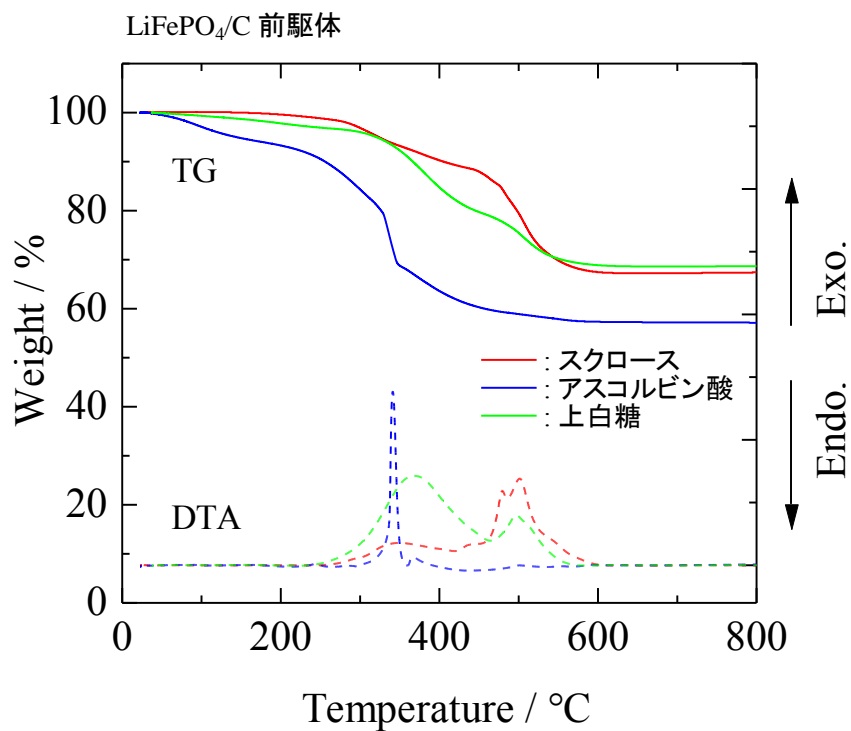


Fig.3-3-3 炭素源にスクロース, アスコルビン酸, 上白糖を用いた LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体  
および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の DTA-TG 曲線

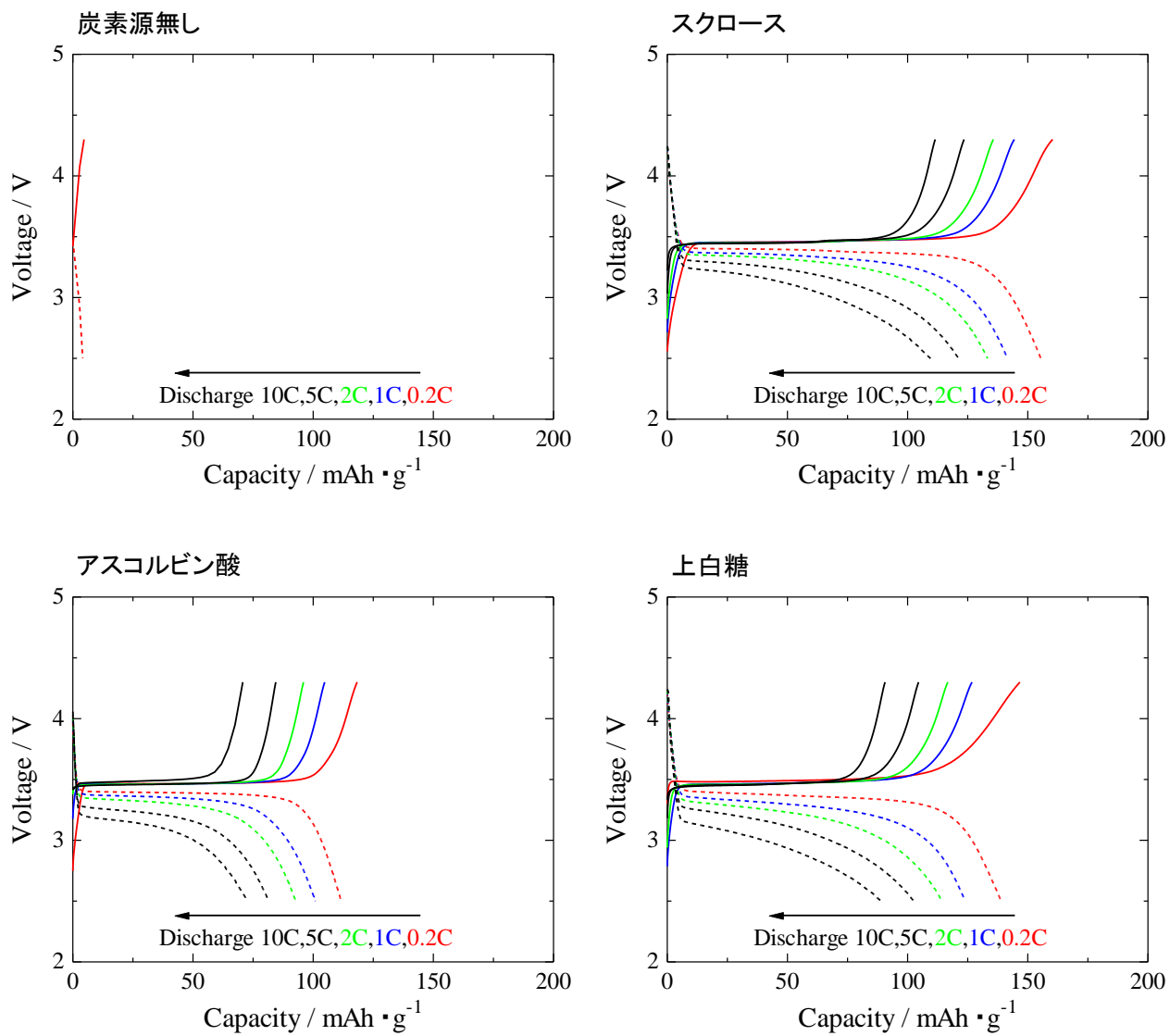


Fig.3-3-4 炭素源にスクロース, アスコルビン酸, 上白糖を用いた  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体  
および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の充放電曲線

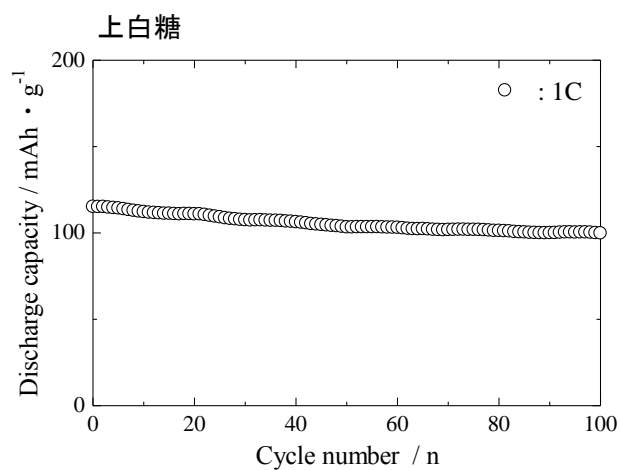
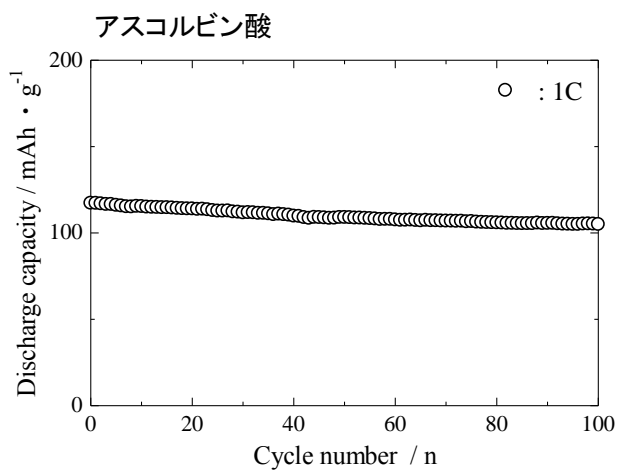
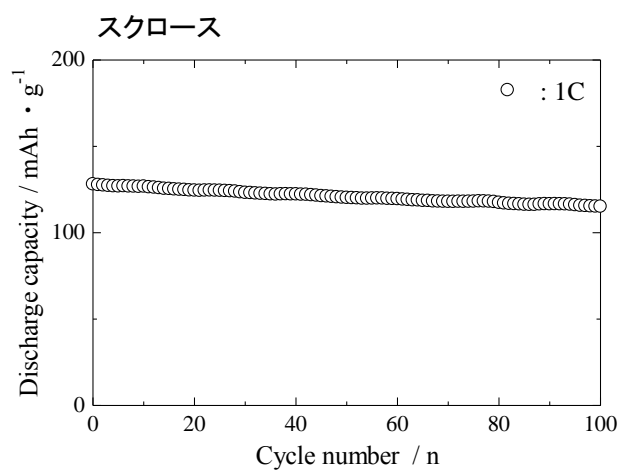
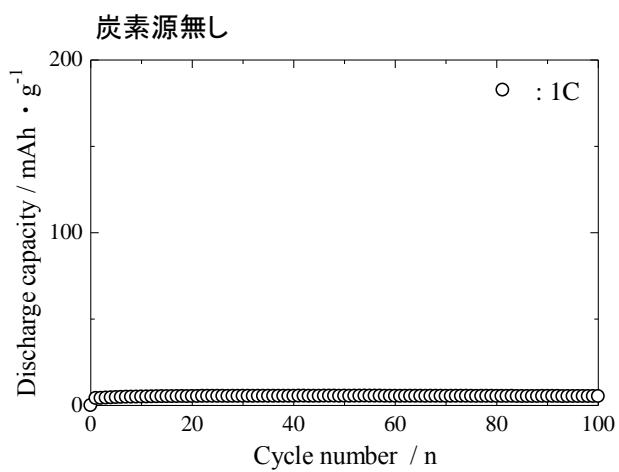


Fig.3-3-5 炭素源にスクロース, アスコルビン酸, 上白糖を用いた LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体  
および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体のサイクル特性

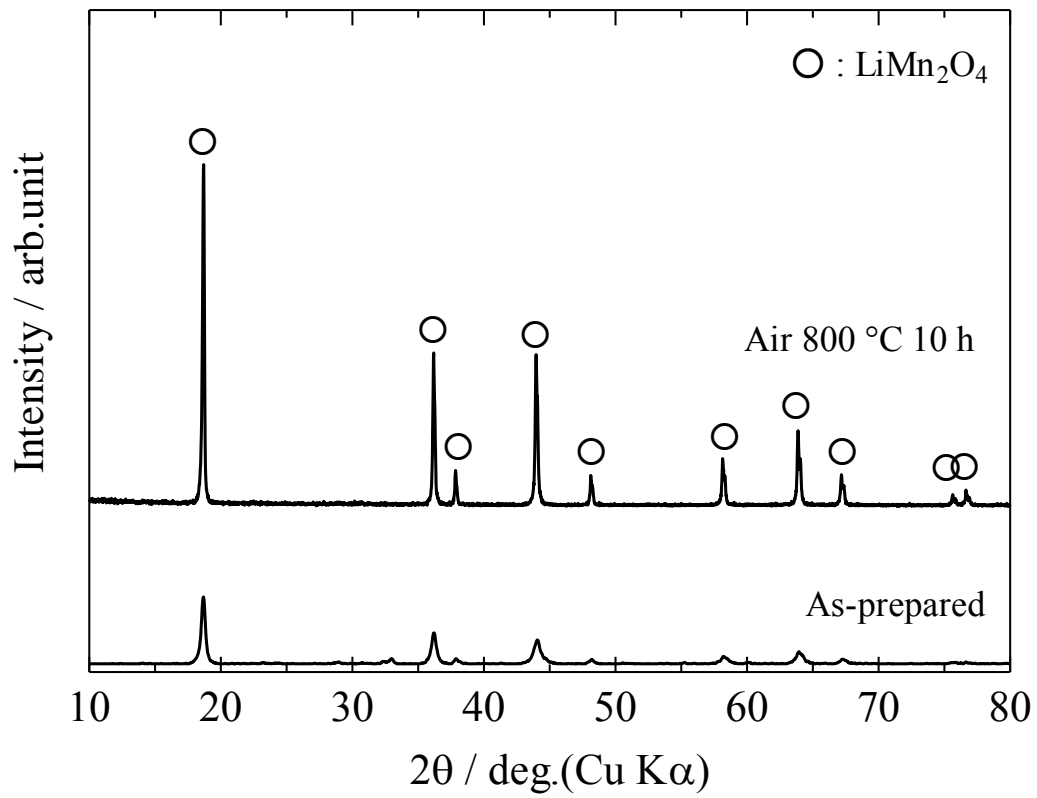
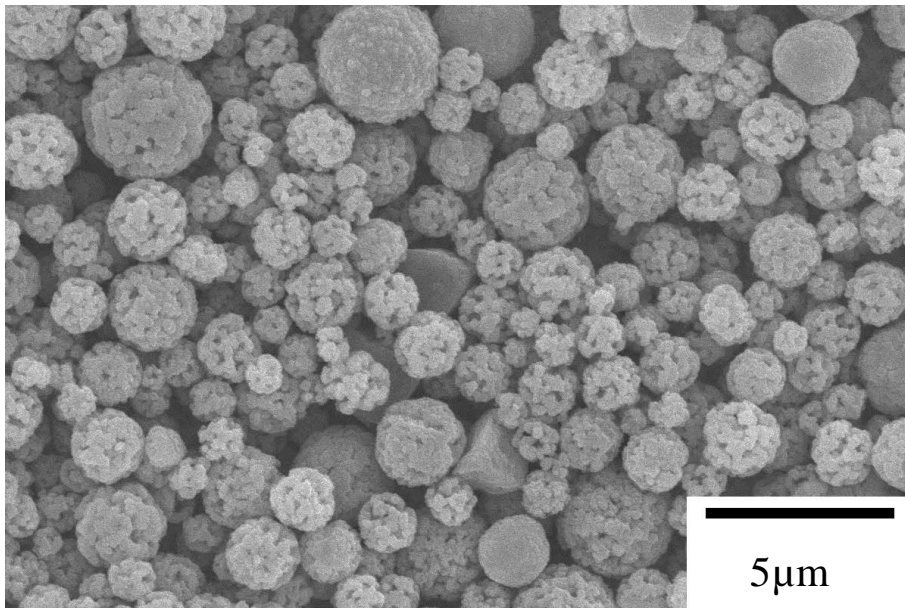


Fig.3-4-1  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の XRD 図

$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体



$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体

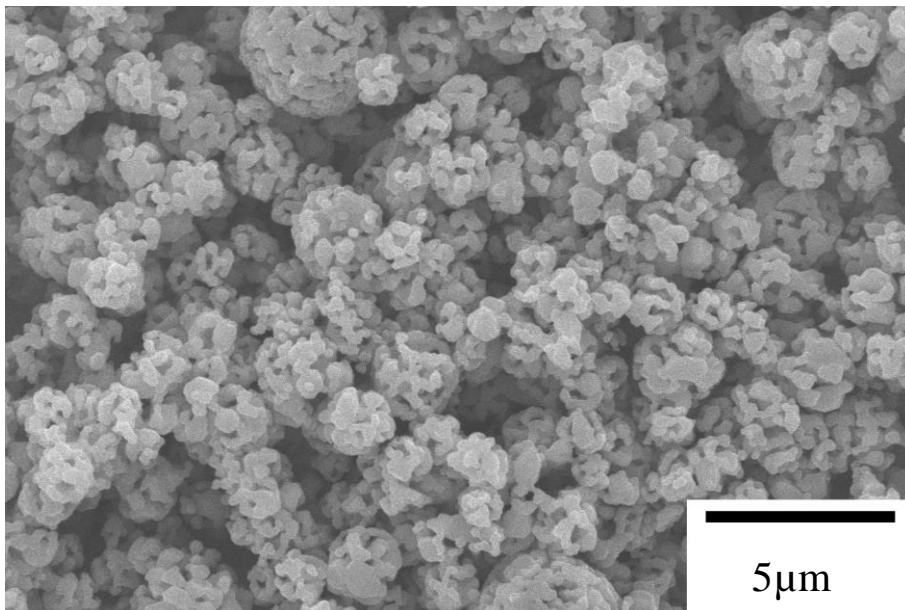


Fig.3-4-2  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  前駆体および  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の SEM 写真

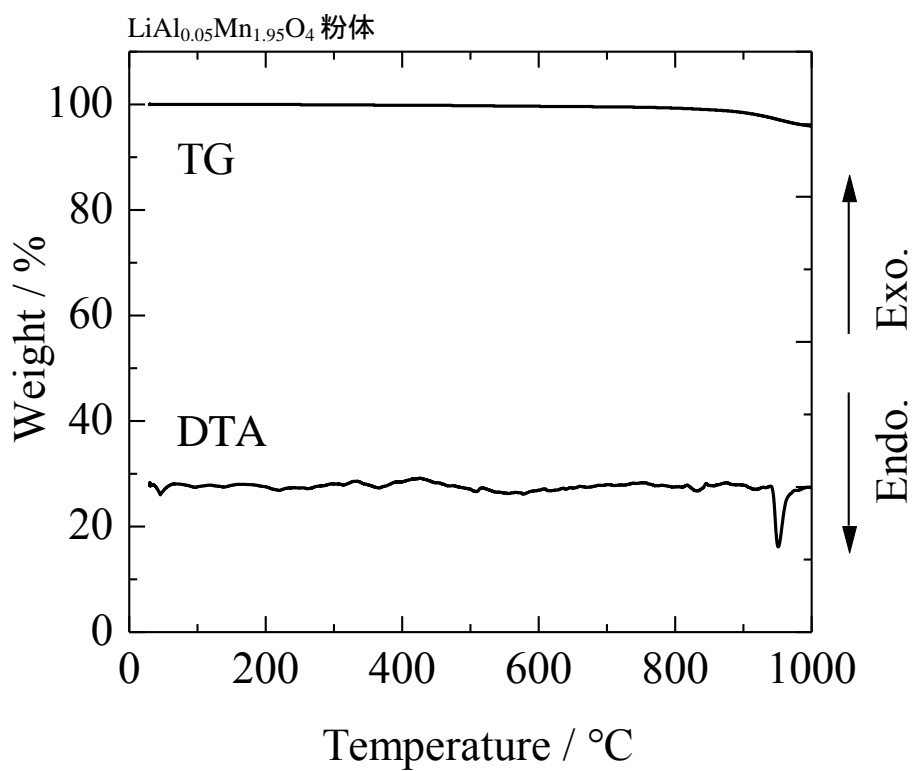
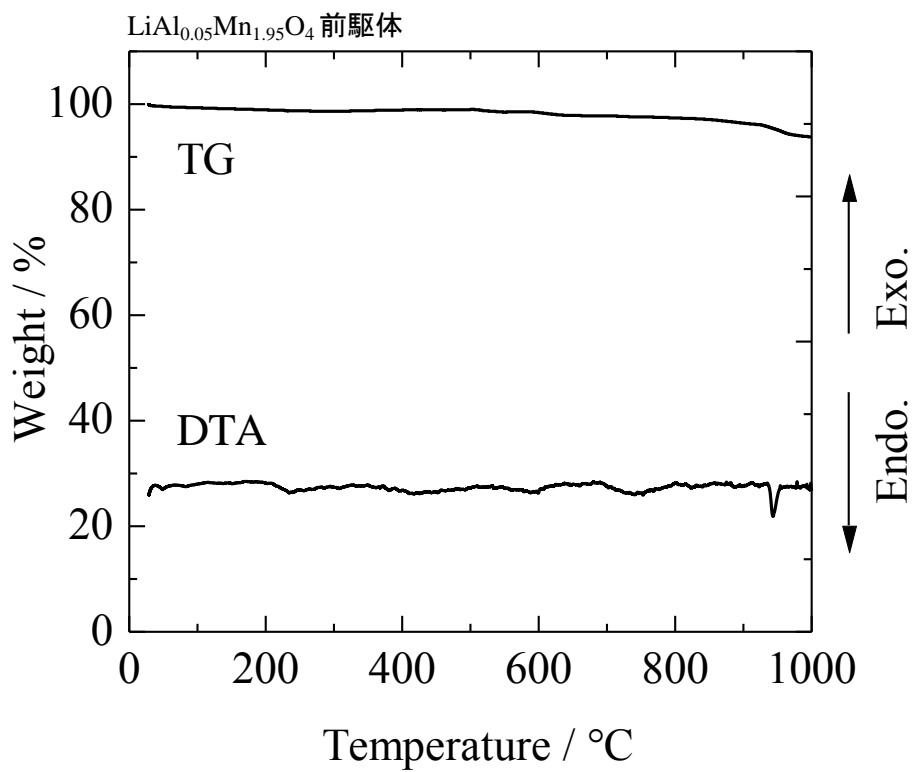


Fig.3-4-3 LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 前駆体および LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 粉体の DTA-TG 曲線

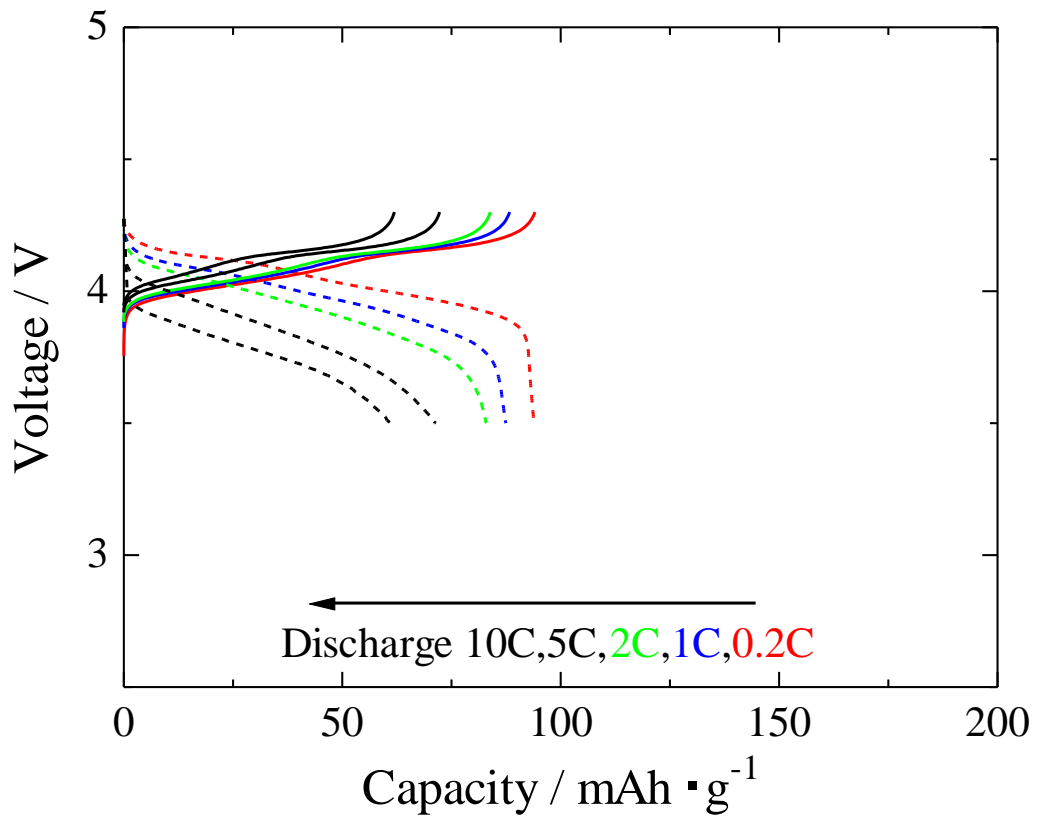


Fig.3-4-4  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体の充放電曲線

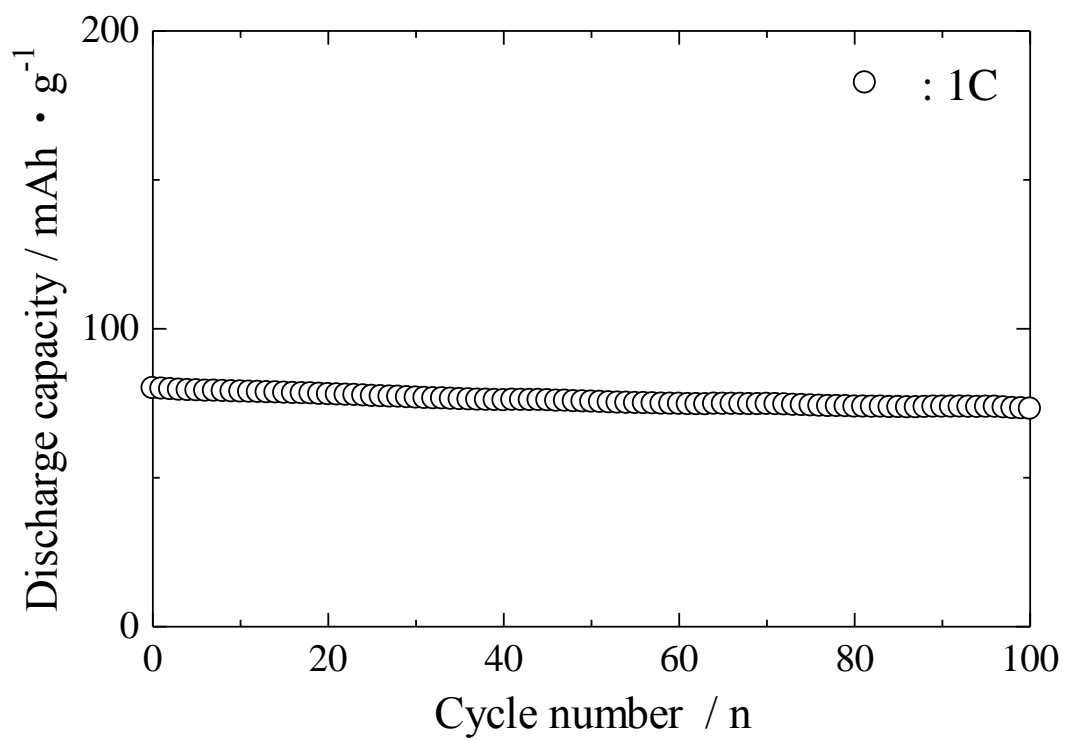


Fig.3-4-5 LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 粉体のサイクル特性



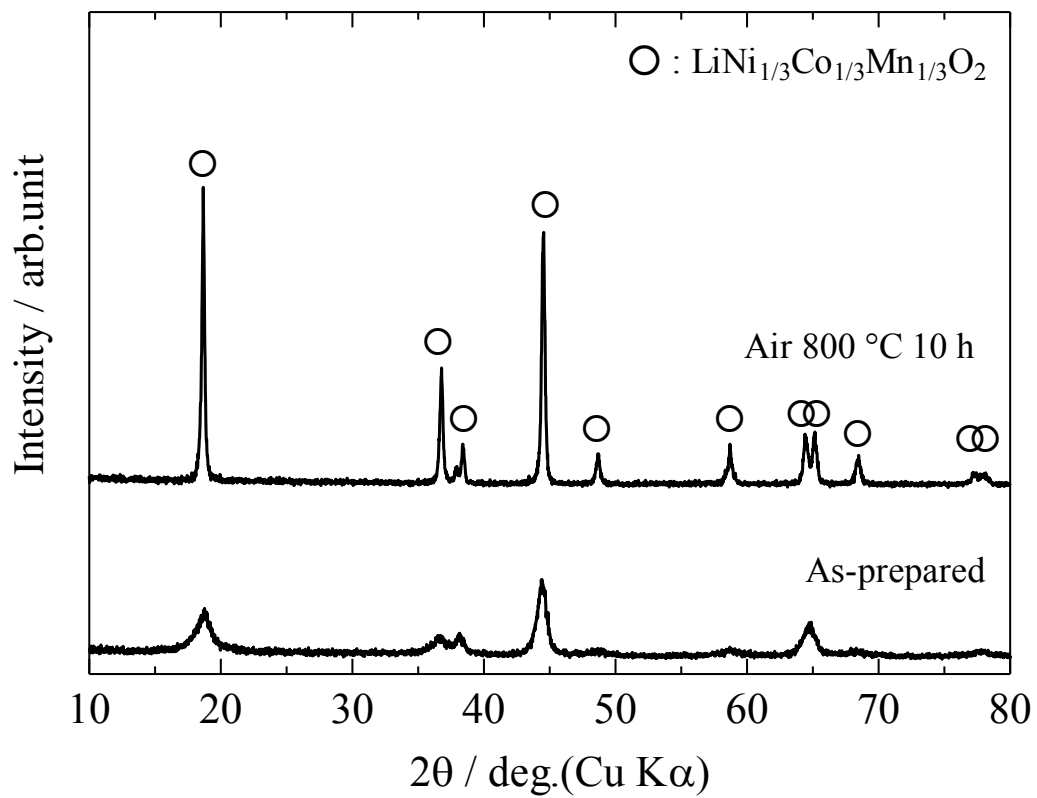
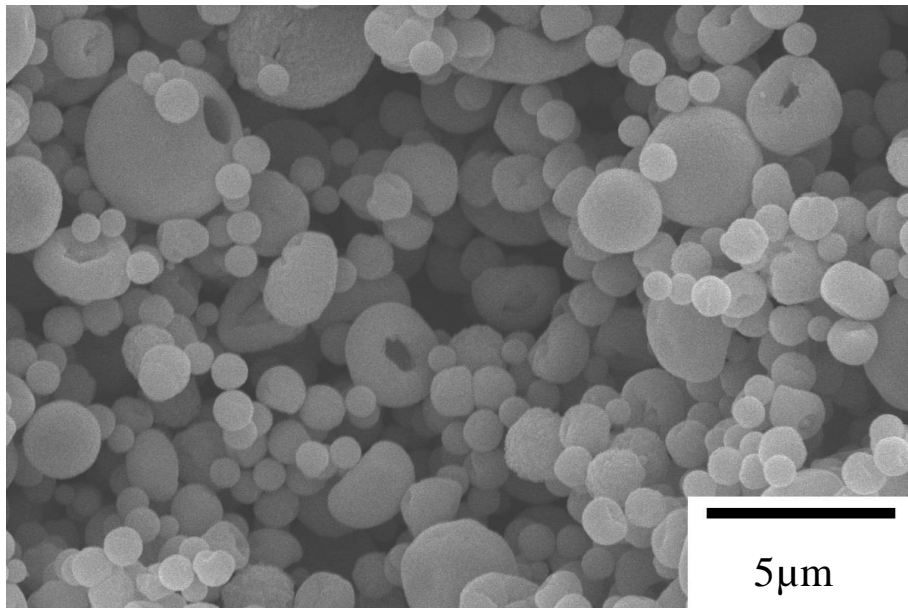


Fig.3-5-1  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体の XRD 図

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体



$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体

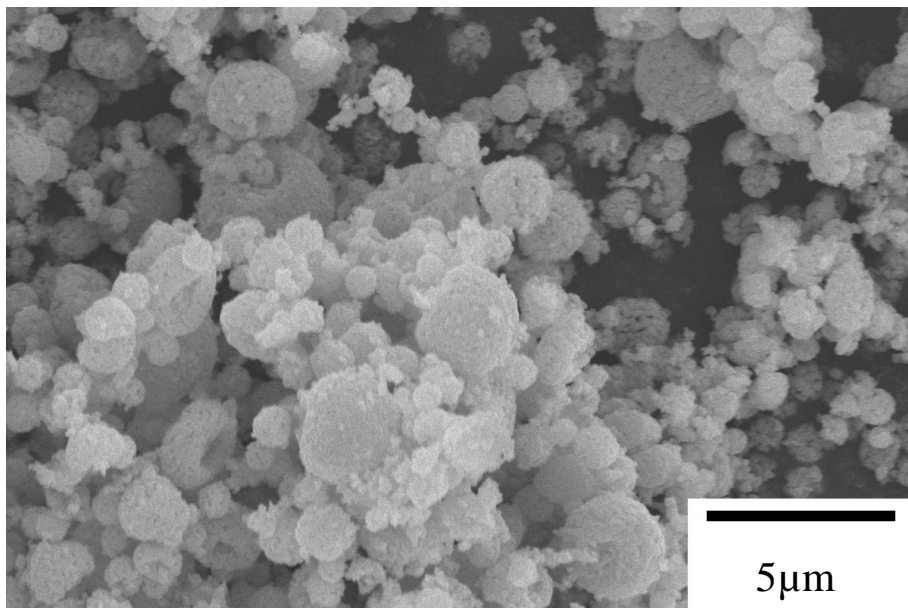


Fig.3-5-2  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  前駆体および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体の SEM 写真

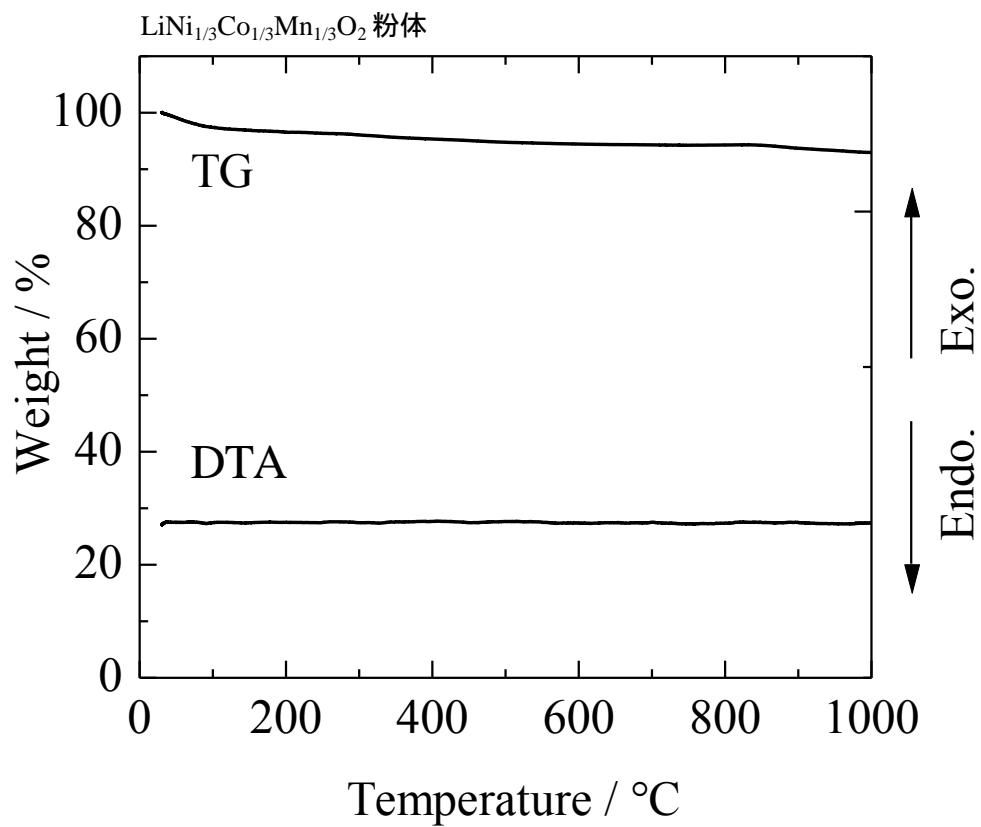


Fig.3-5-3 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 粉体の DTA-TG 曲線

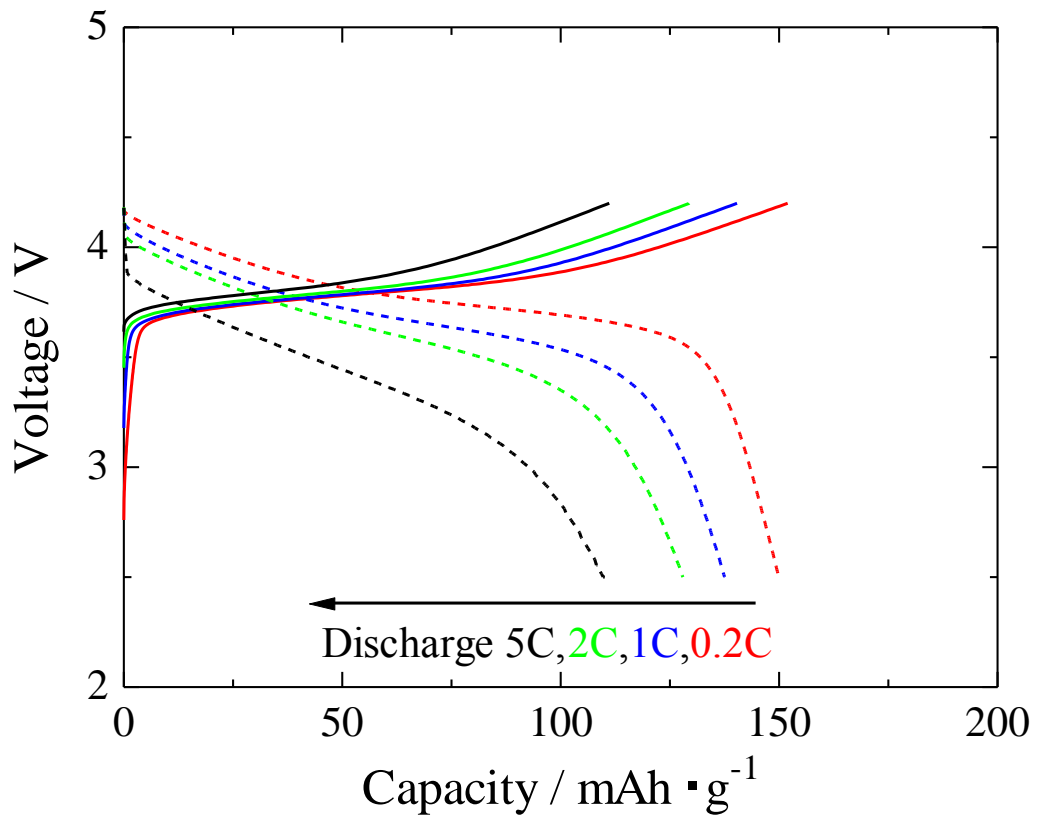


Fig.3-5-4  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体の充放電曲線

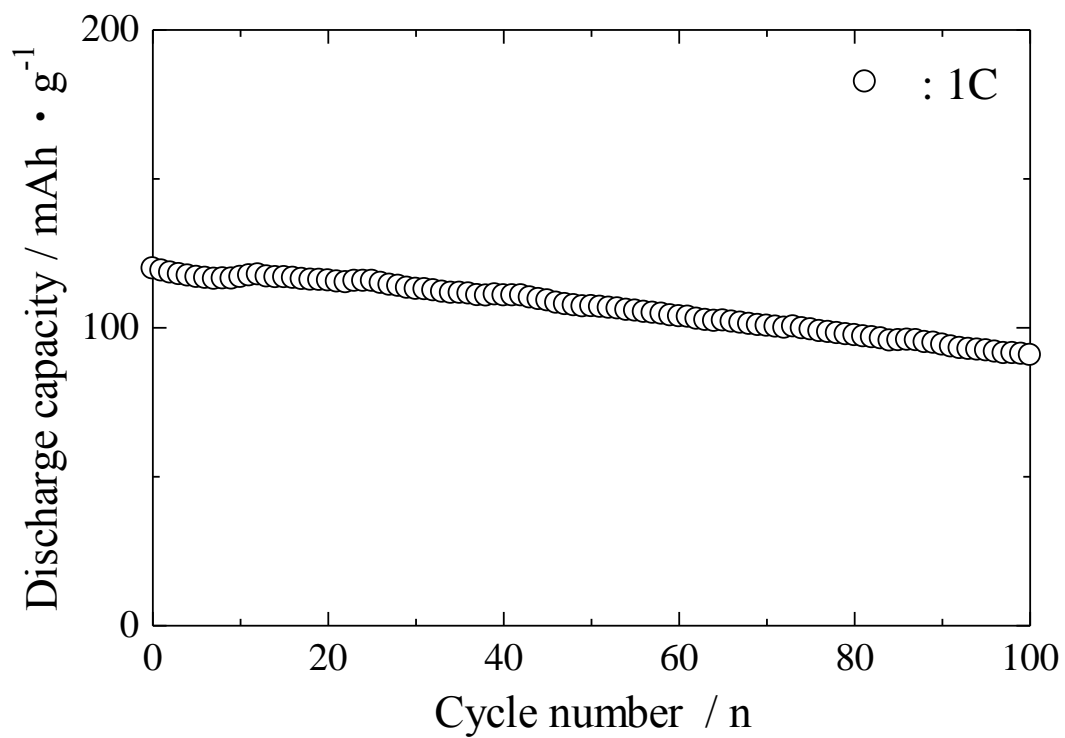


Fig.3-5-5 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 粉体のサイクル特性

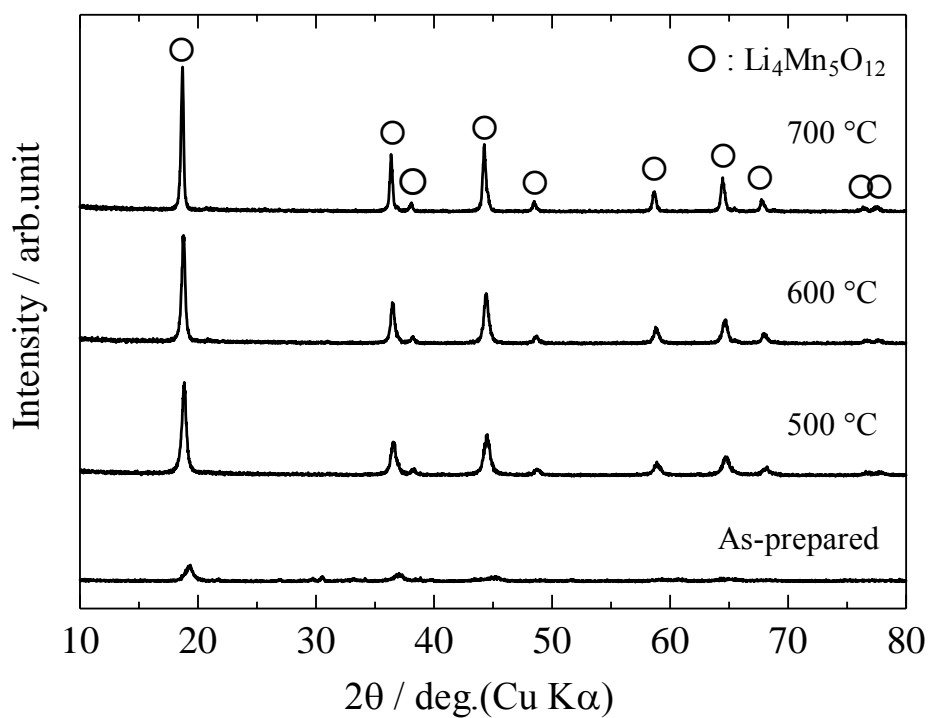


Fig.3-6-1  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の XRD 図( $x = 0$ )

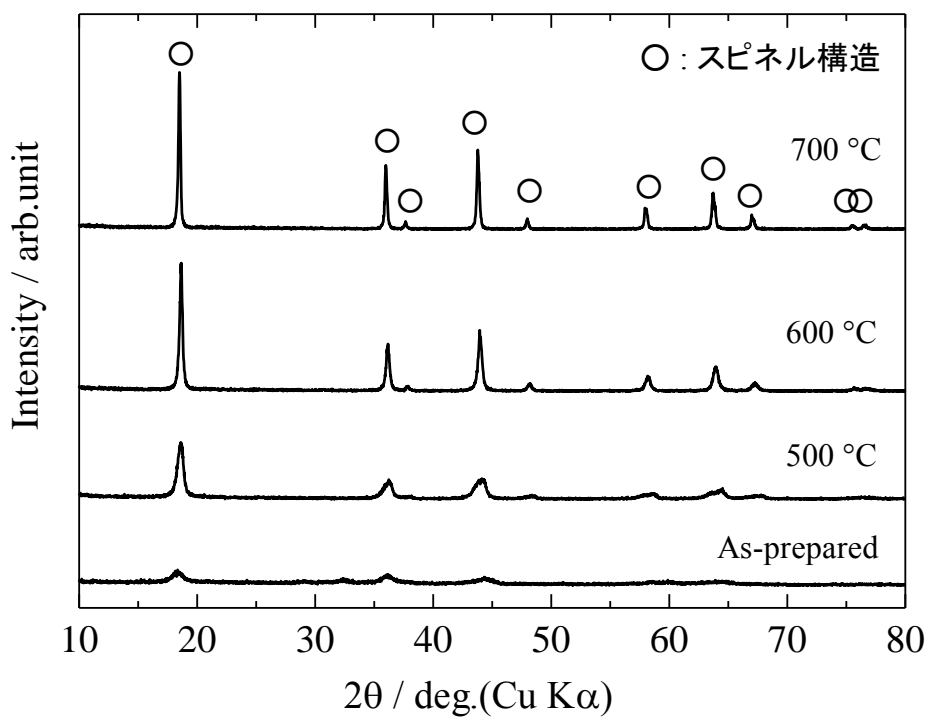


Fig.3-6-2  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体および  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の XRD 図( $x = 2$ )

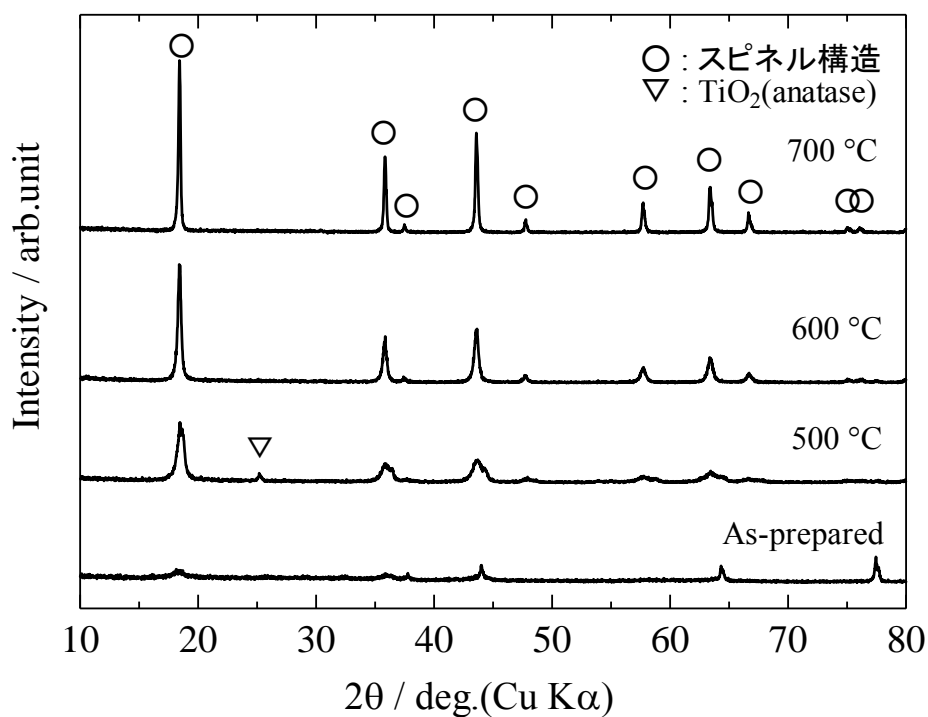


Fig.3-6-3 Li<sub>4</sub>Mn<sub>5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 前駆体および Li<sub>4</sub>Mn<sub>5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 粉体の XRD 図(x = 3)

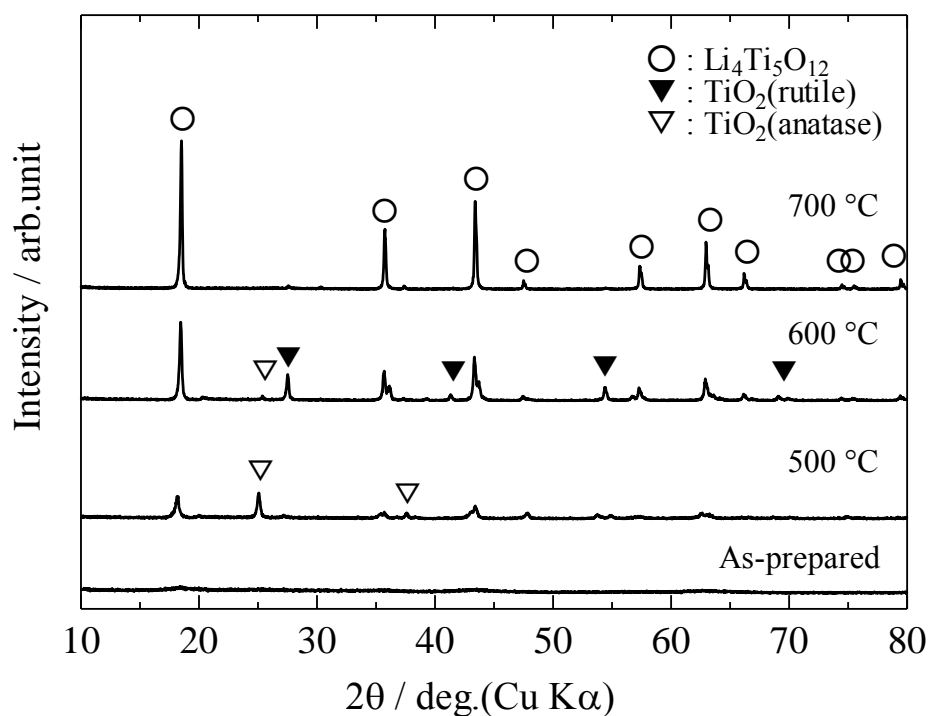
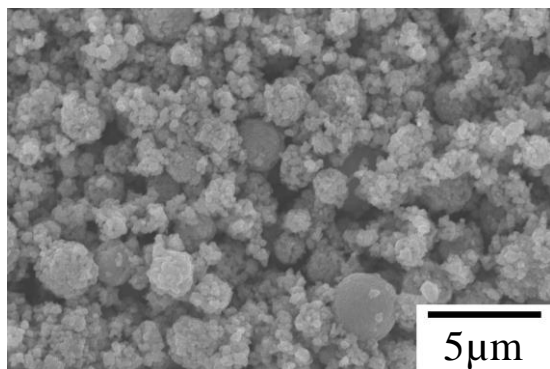
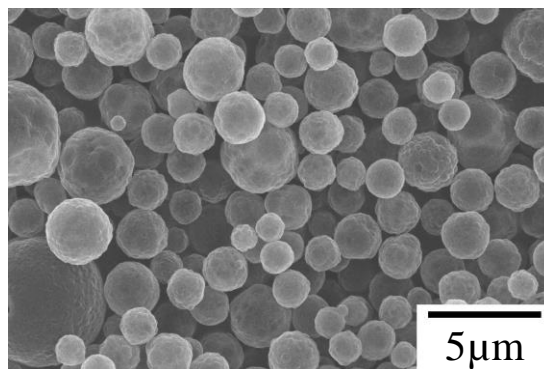


Fig.3-6-4 Li<sub>4</sub>Mn<sub>5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 前駆体および Li<sub>4</sub>Mn<sub>5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 粉体の XRD 図(x = 5)

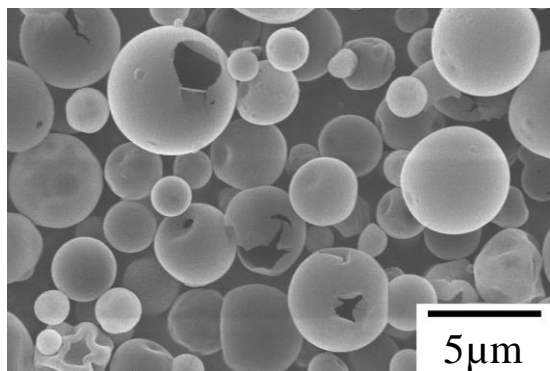
(x = 0)



(x = 2)



(x = 3)



(x = 5)

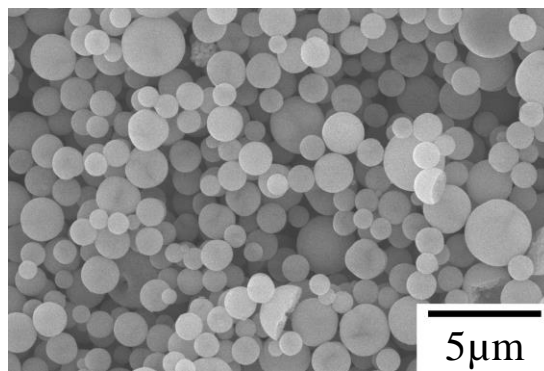
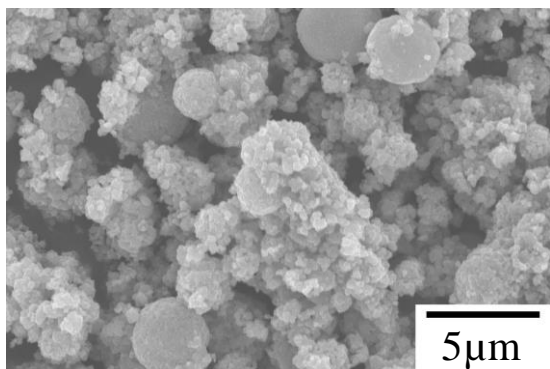


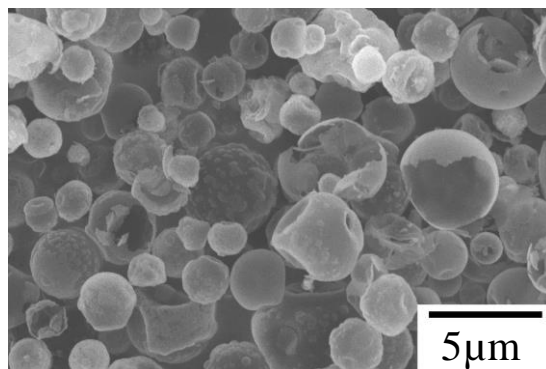
Fig.3-6-5  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体の SEM 写真



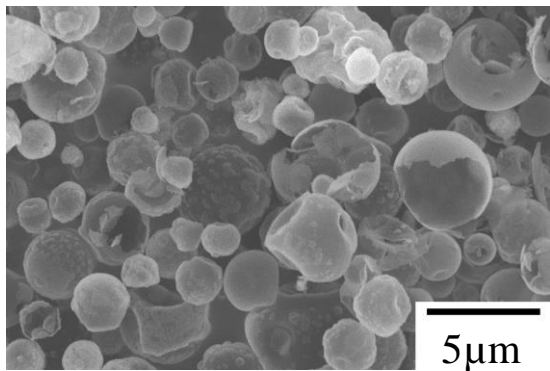
(x = 0)



(x = 2)



(x = 3)



(x = 5)

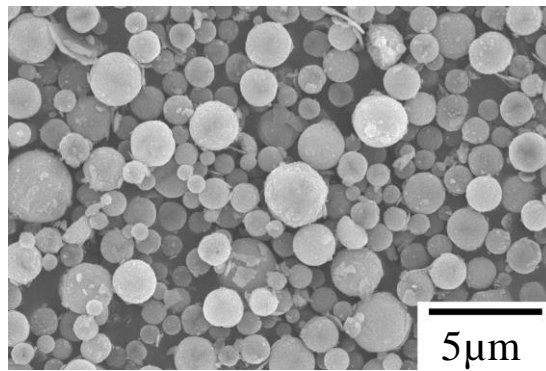
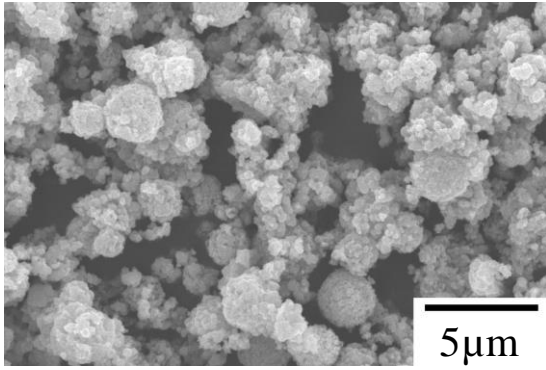
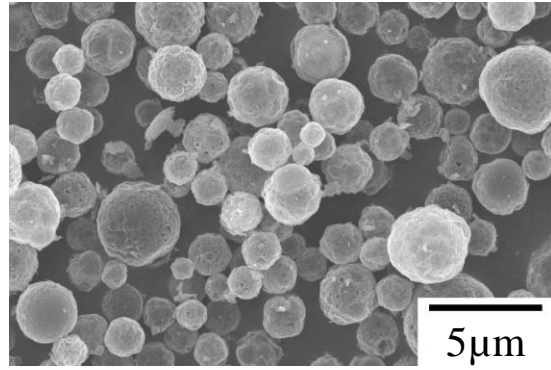


Fig.3-6-6  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の SEM 写真(500°C, 5 時間)

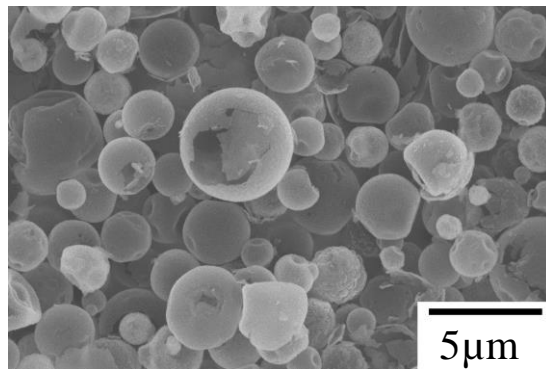
(x = 0)



(x = 2)



(x = 3)



(x = 5)

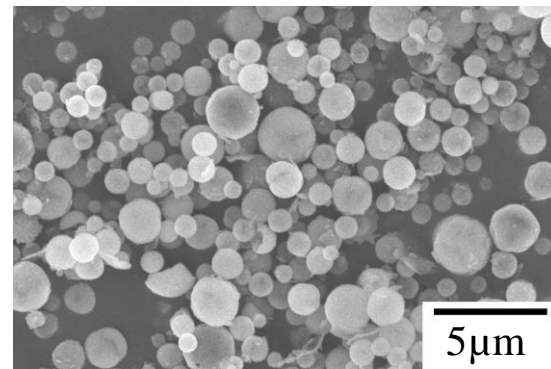
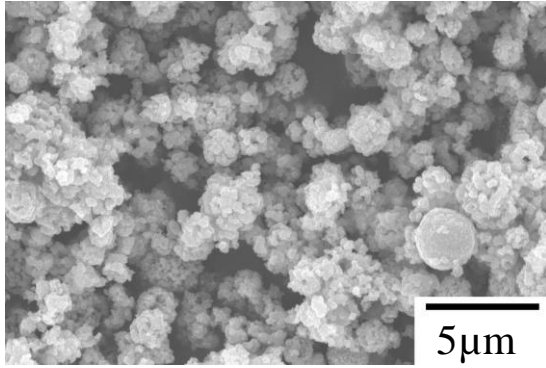
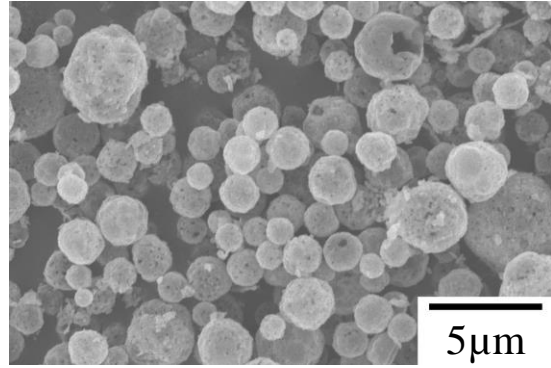


Fig.3-6-7  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の SEM 写真(600°C, 5 時間)

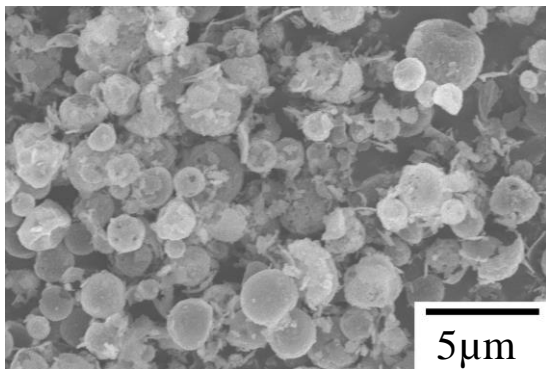
(x = 0)



(x = 2)



(x = 3)



(x = 5)

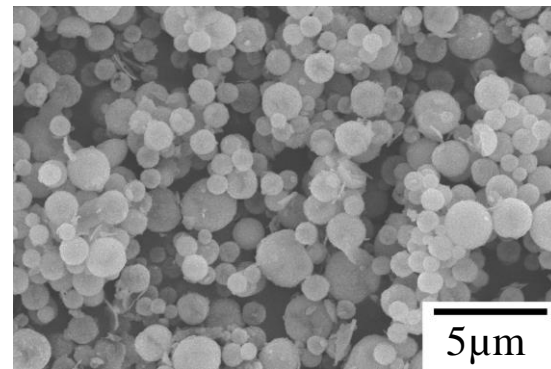


Fig.3-6-8  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の SEM 写真(700°C, 5 時間)

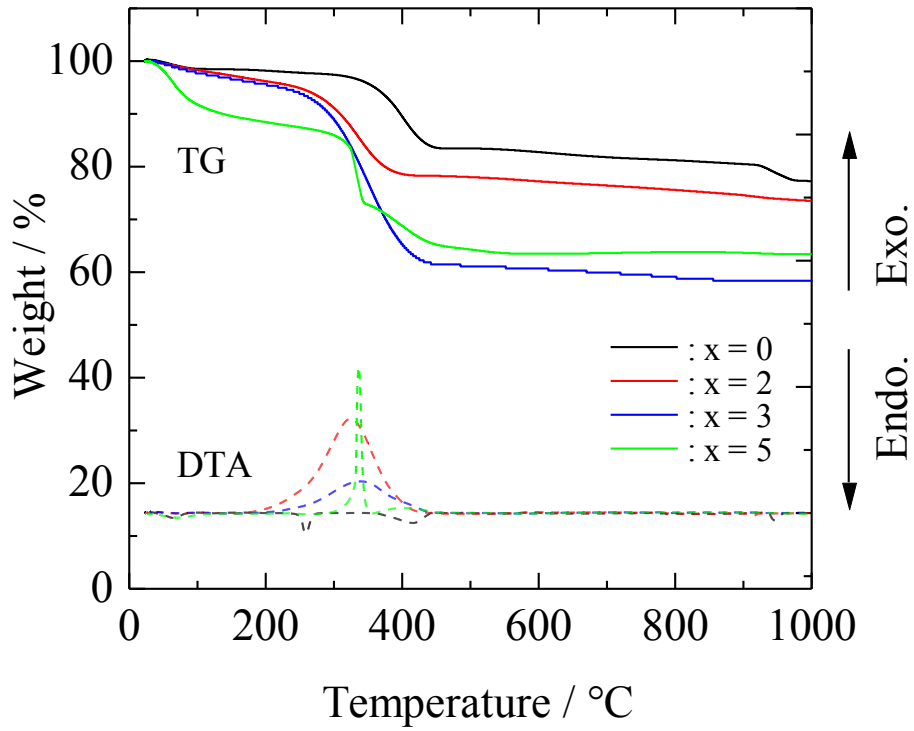


Fig.3-6-9  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  前駆体( $x = 0, 2, 3, 5$ )の DTA-TG 曲線

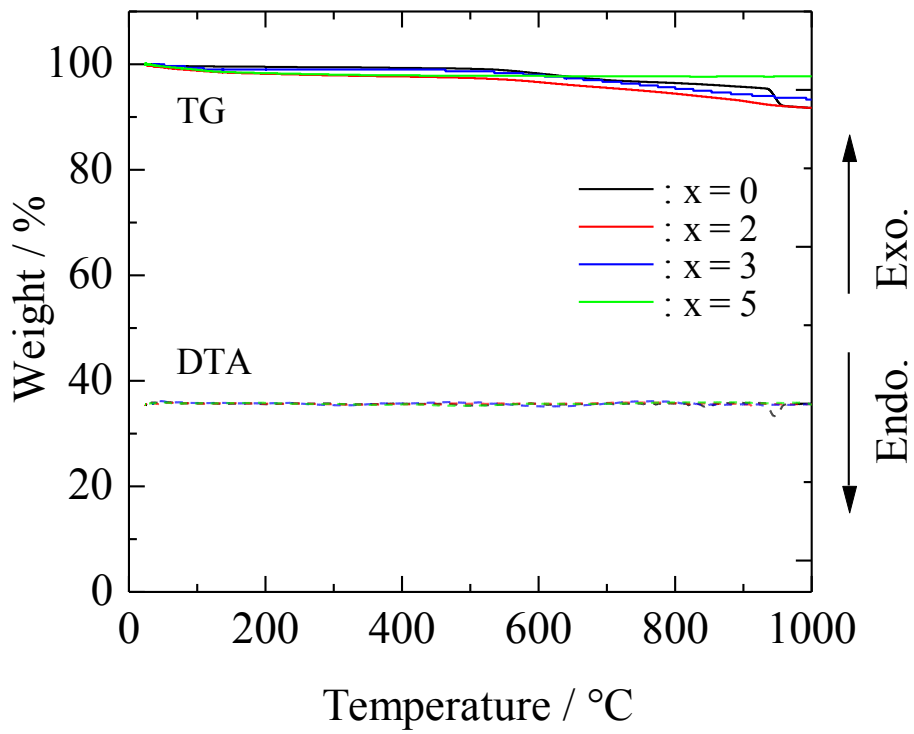


Fig.3-6-10  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体(500°C, 5 時間,  $x = 0, 2, 3, 5$ )の DTA-TG 曲線

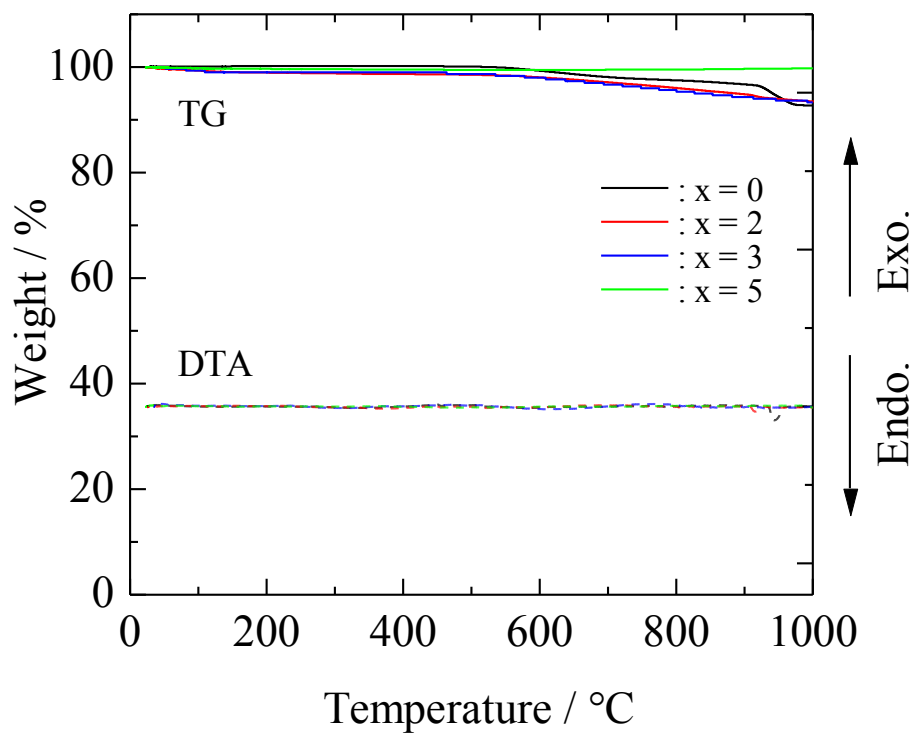


Fig.3-6-11  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体(600°C, 5 時間,  $x = 0, 2, 3, 5$ )の DTA-TG 曲線

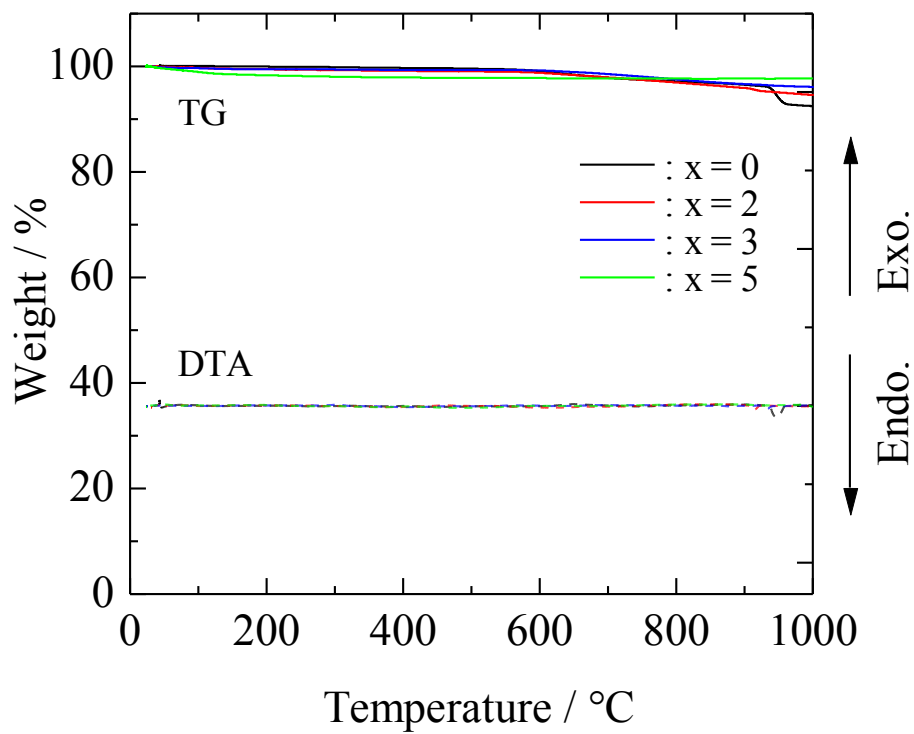


Fig.3-6-12  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体(500°C, 5 時間,  $x = 0, 2, 3, 5$ )の DTA-TG 曲線

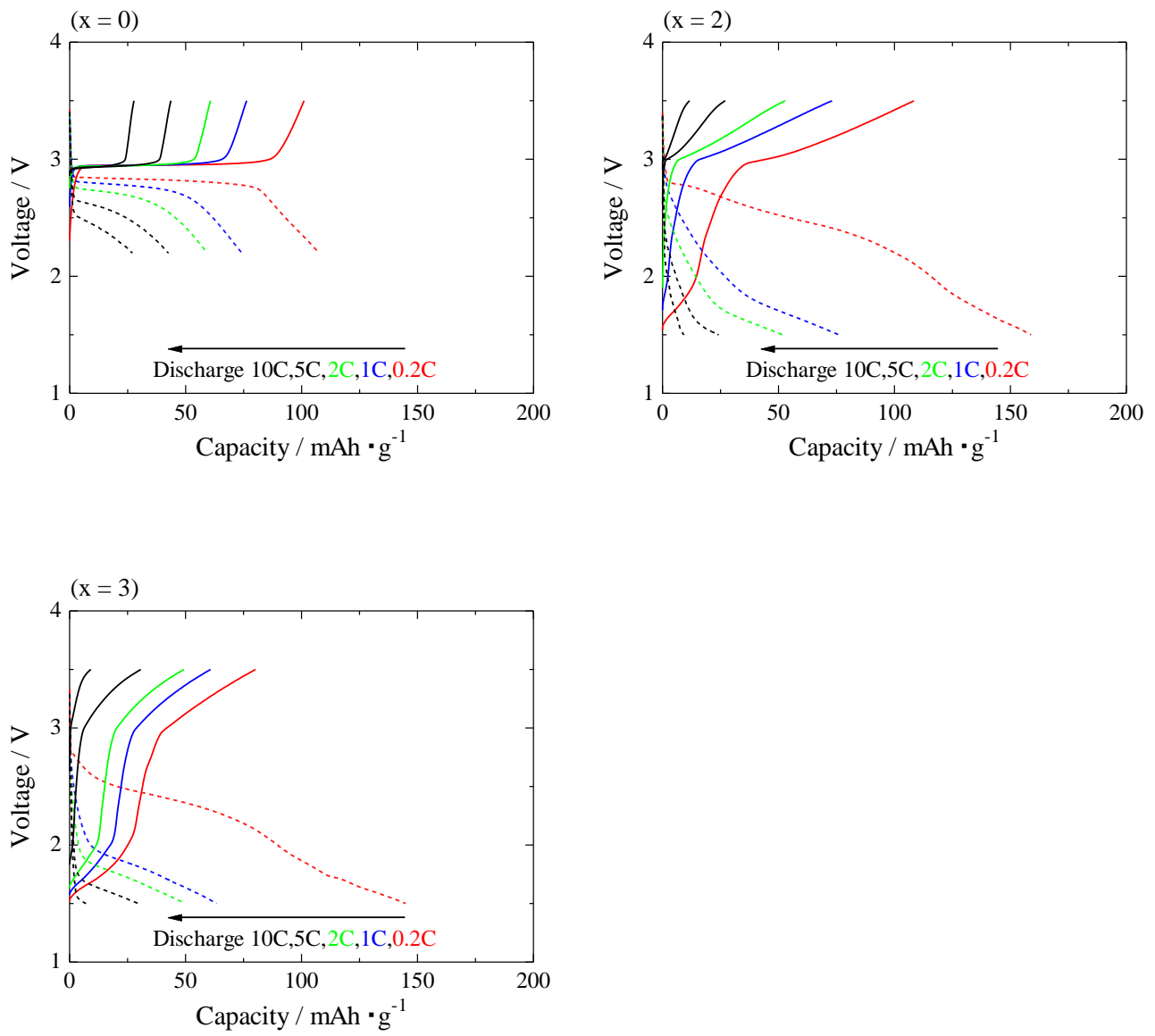


Fig.3-6-13  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の充放電曲線(500°C, 5 時間)

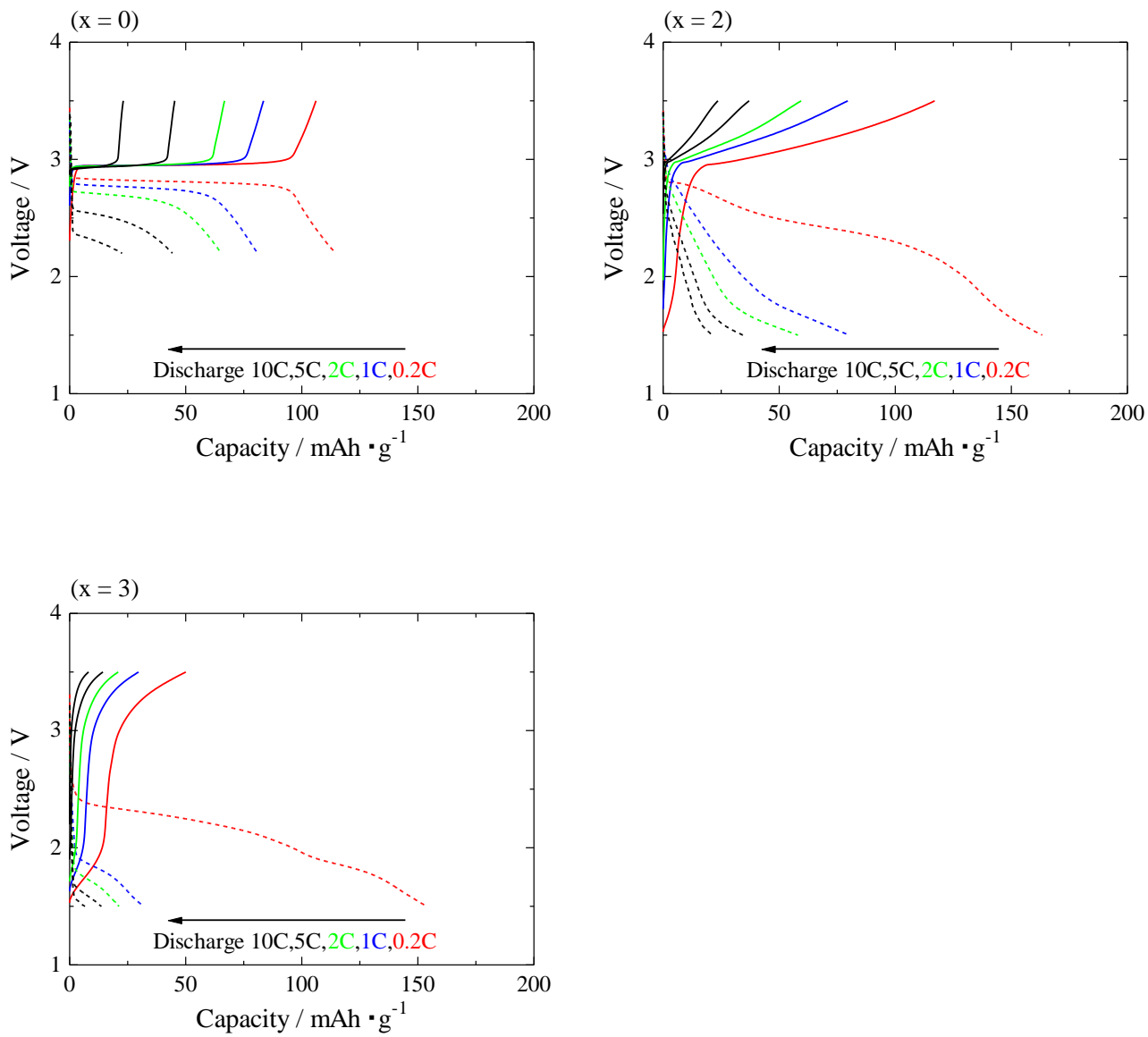


Fig.3-6-14  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の充放電曲線(600°C, 5 時間)

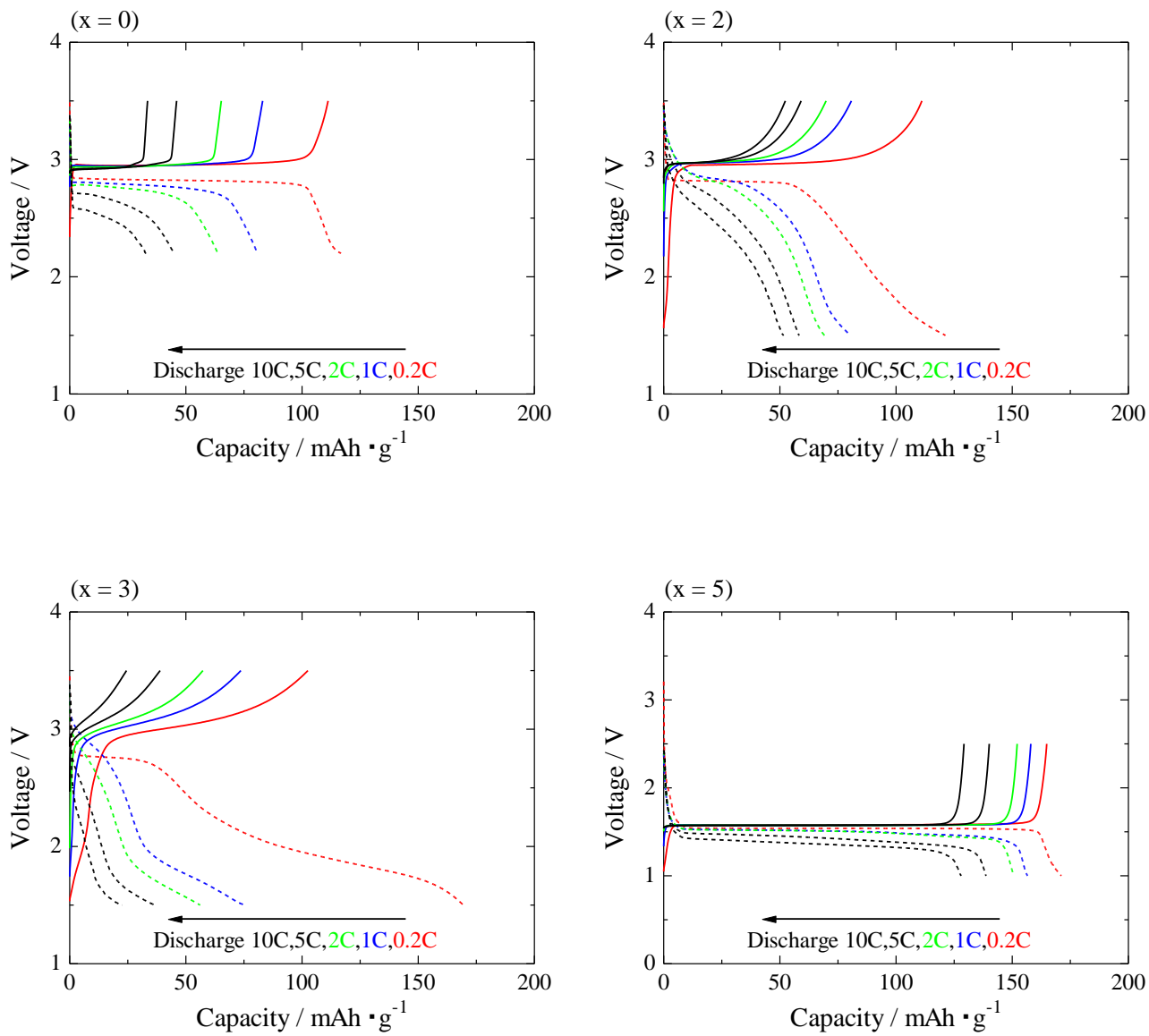


Fig.3-6-15  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の充放電曲線(700°C, 5 時間)



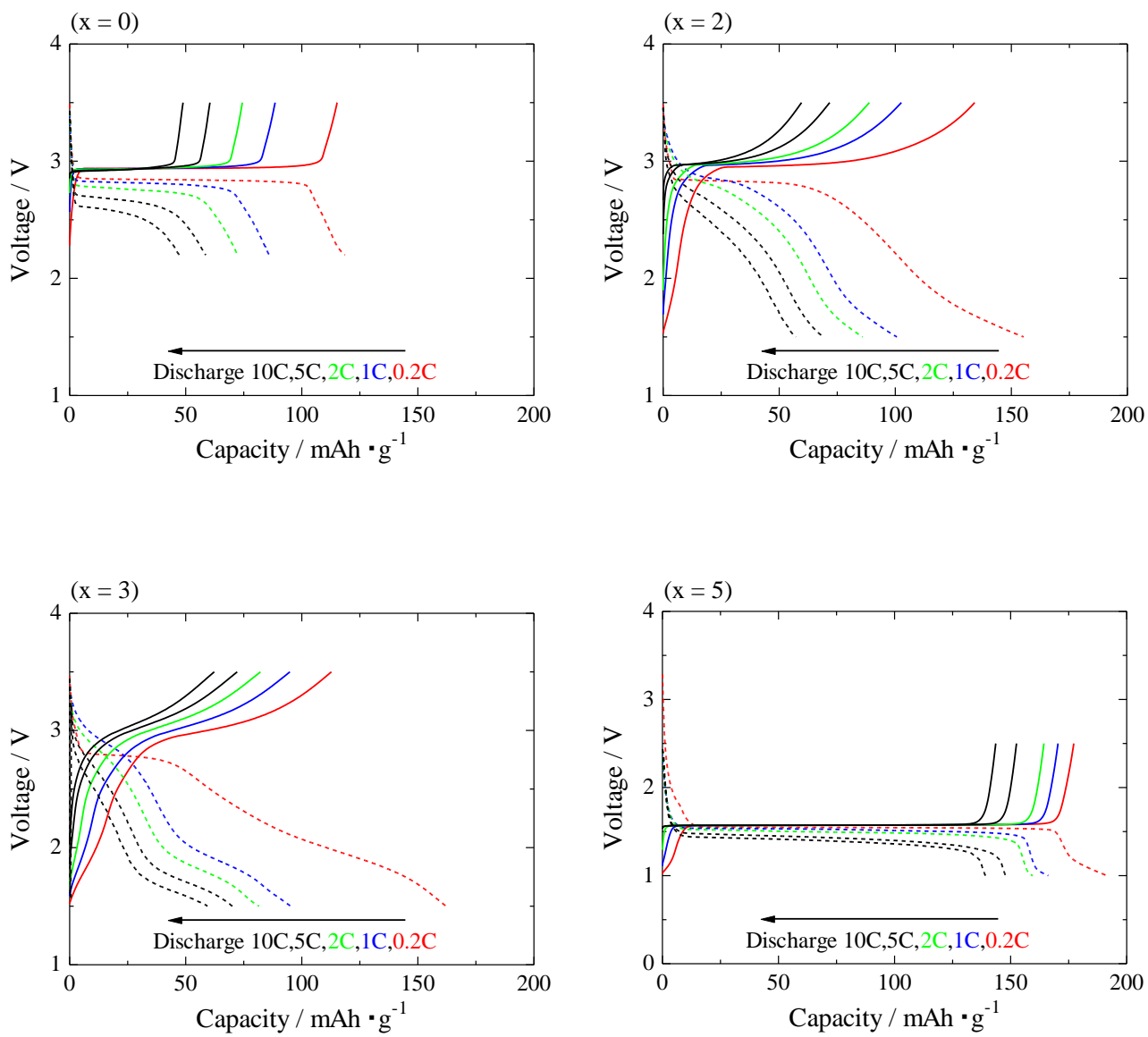


Fig.3-6-16  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体の充放電曲線(700°C, 5 時間)  
(PVdF:活物質:AB = 10:40:50)

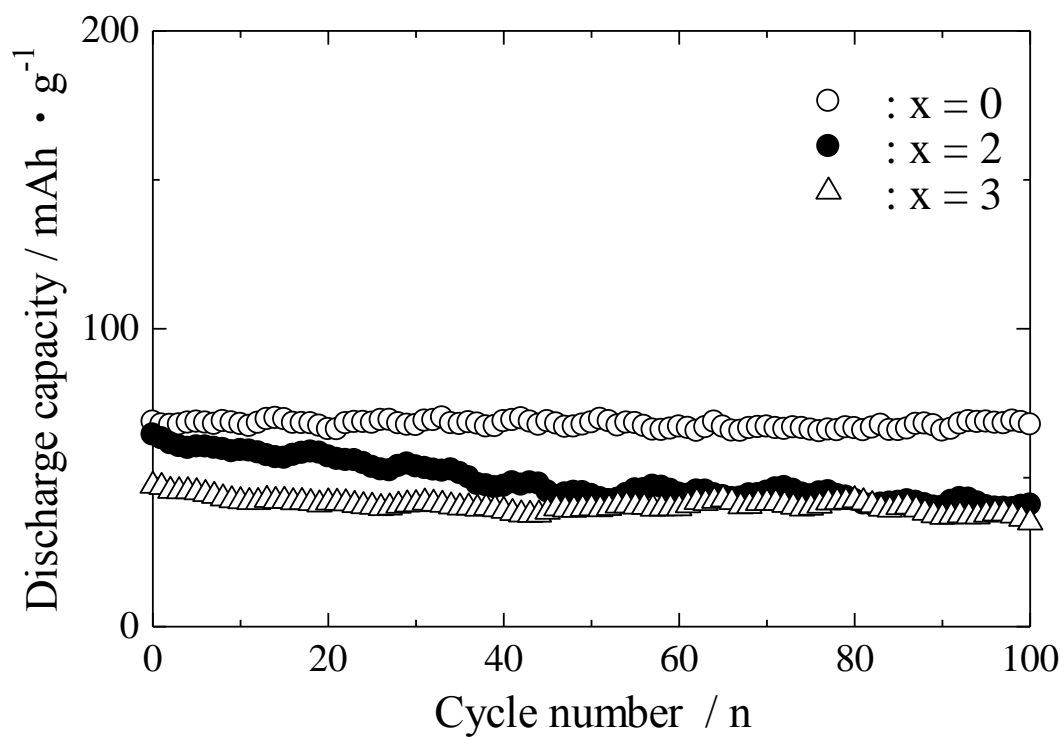


Fig.3-6-17  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体のサイクル特性(500°C, 5 時間)

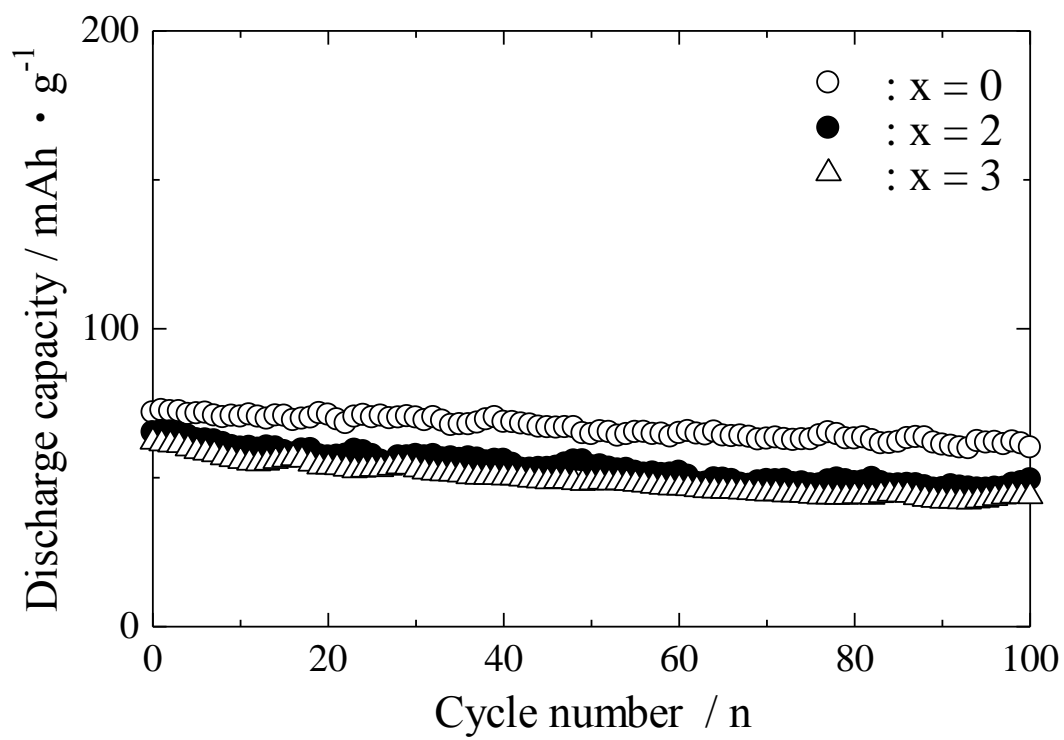


Fig.3-6-18  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体のサイクル特性(600°C, 5 時間)

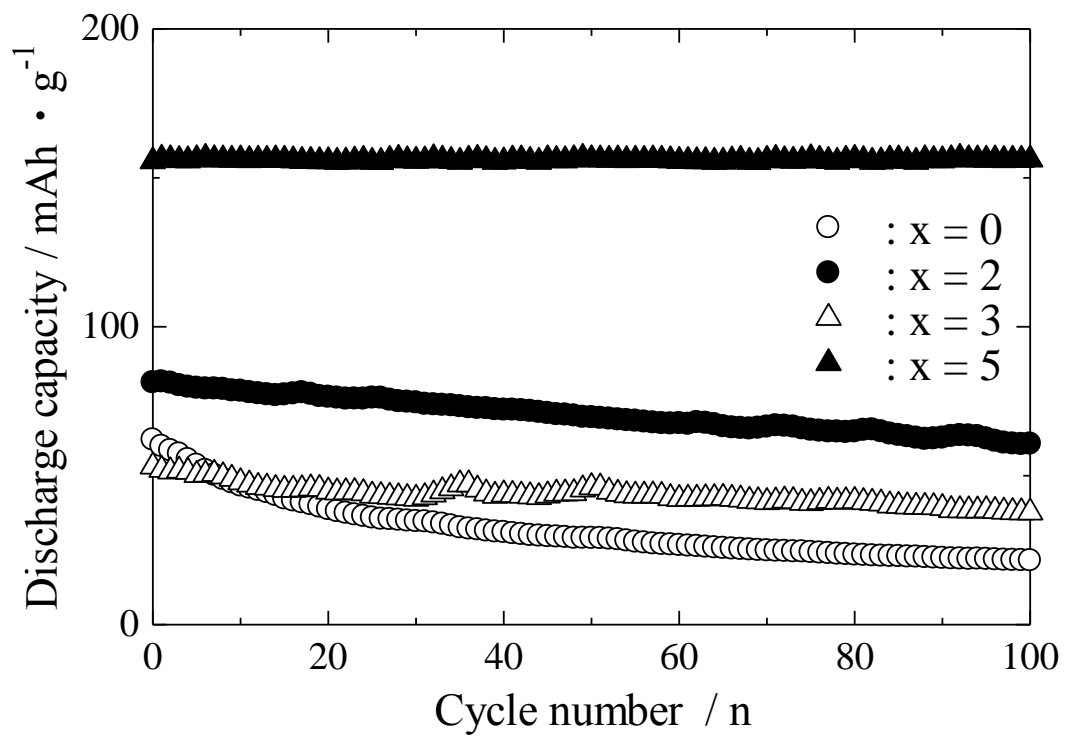


Fig.3-6-19  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体のサイクル特性(700°C, 5 時間)

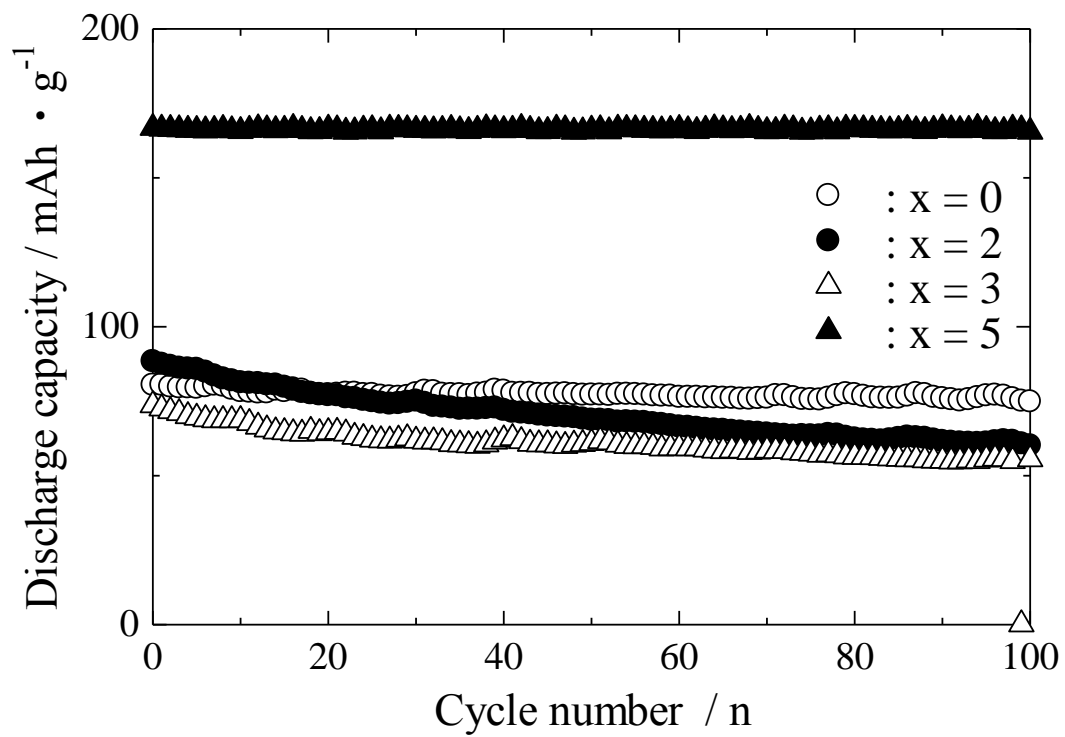


Fig.3-6-20  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  粉体のサイクル特性(700°C, 5 時間)  
(PVdF:活物質:AB = 10:40:50)

## 第4章 ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した無機酸化物粉体の物理化学的特性および電気化学的特性

### 4.1 緒言

噴霧熱分解法は、連続プロセスで不純物が混入しにくい、製造時間が短い、組成の均一化が容易など、他の合成技術と比べ優位な点があるが、装置の大型化が課題となっている。本研究の目的は、従来、大型化が困難であるとされていた噴霧熱分解法を、量産可能な技術に高度化することである。そこで、噴霧熱分解装置をスケールアップした場合の  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  および  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  の物理化学的特性および電気化学的特性を、超音波噴霧熱分解法による結果と比較して検討した。また、ガス燃焼式噴霧熱分解法で得られた負極材料および正極材料と、超音波噴霧熱分解法で得られた正極材料を組み合わせたりチウムイオン電池を作製し、電気化学的特性を調べた。さらに、製造コストに影響する製造エネルギーについて、電気加熱式噴霧熱分解法に対する省エネルギー効果として検討を行った。

### 4.2 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性

ガス燃焼式噴霧熱分解法にて粉体を合成するため、装置の最適化を調査した。装置の運転条件が粉体に影響する因子として、炉内温度、2 流体ノズル圧力、キャリア流量、排風機出力、排風機側バタフライ弁開度がある。それぞれの条件を調整し、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  合成の最適条件を調査した。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の合成にあたり、ガス燃焼式噴霧熱分解装置の運転条件を Table1 に示す。炉内滞留時間は、Fig.2-1 の冷却管付近のフランジより風速計を用い風速を計測し、その配管サイズ (100A) から流量を計算し、炉の体積と計算した流量より炉内滞留時間を計算した。粉体回収量は、水溶液 1L に対し 26.7g で、1 時間あたり約 170g 回収できた。

Fig.4-2-1 に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の XRD 図を示す。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体では、 $2\theta = 27^\circ$  付近にアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に起因する回折ピークがみられたが、二次焼成後ではその回折ピークはみられなかった。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体を窒素雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成することで、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の生成相が得られ、不純物はなかったことから、Li と  $\text{TiO}_2$  は完全に反応したことがわかった。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の生成相は、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。

Fig.4-2-2 に合成した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の SEM 写真を示す。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体には、球状粒子および板状の不定形粒子がみられた。不定形粒子は球状の中空粒子が破裂したことによって生成したものと考えられる。また、中空粒子が生成したのは、2 流体ノズルによる噴霧ミストの液滴径が大きいこと、ミストの収縮が十分に行われる前に熱分解されたことが原因であること、および解膠剤としてクエン酸を用いたため、ミストの表面張力が大きくなり、ミストの液滴径が大きくなったためおよびクエン酸由来の未分解物が熱分解ガスを発生し、このような破裂した粒子や中空粒子が生成されたと考えられる。 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体も同様な粒子形態であった。このままの粒子形態では、正極シートを作製した際のアルミ箔との密着性が低く、

正極の密度も低くなったため、ボールミルにより  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体を粉砕した。粉砕処理により Fig.4-2-2 のように粒子径が小さくなった。また、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体とアルミ箔との密着性も改善された。

Fig.4-2-3 に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の DTA-TG 曲線を示す。  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体の DTA 曲線では、 $300^\circ\text{C}$  付近に発熱ピークおよび重量減少がみられ、  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体では、 $450^\circ\text{C}$  付近に発熱ピークおよび重量減少がみられた。これは、カーボン源として用いたクエン酸由来の未分解物の熱分解に起因するものであると考えられる。また、 $100^\circ\text{C}$  での重量減少は、水の脱離によるものだと考えられる。  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の DTA-TG 曲線には、炭素の熱分解による発熱ピークおよび重量減少以外のピークがみられないことから、窒素雰囲気下で  $750^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成することで、原料塩を残すことなく  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  を得ることができた。この炭素の熱分解による重量減少を  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体に含まれる炭素含有量とし、その値は 5.8wt%であった。

Fig.4-2-4 に充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:80:10 で混合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、1.0V から 2.5V の範囲でプロットしたグラフである。充電レートは 0.2C、放電レートは 0.2C、1C、2C、5C、10C として測定を行った。Fig.4-2-4 より、1.5V 付近に  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  特有の電圧平坦部がみられ、どのレートにおいても優れた放電容量を示した。0.2C レートの放電容量は 173mAh/g であり、理論容量(174mAh/g)に対して 98% の非常に高い放電容量を示した。また、1C レートの放電容量は 161mAh/g と高い放電容量を示した。しかし、10C では、124 mAh/g まで放電容量が減少し、超音波噴霧熱分解法により得られた  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体とくらべてレート特性は低いことがわかった。これは、超音波噴霧熱分解法による  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体よりも炭素含有量が低いことが原因であると考えられる。

Fig.4-2-5 にサイクル特性を示す。充電レートは 1C とした。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、放電容量をプロットしたグラフである。Fig.4-2-5 より、優れたサイクル安定性を持っていることがわかった。初回の放電容量容量に対して、100 サイクル後でも 94% の放電容量を維持した。

### 4.3 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ の物理化学的特性および電気化学的特性

ガス燃焼式噴霧熱分解法にて粉体を合成するため、装置の最適化を調査した。装置の運転条件が粉体に影響する因子として、炉内温度、2 流体ノズル圧力、キャリア流量、排風機出力、排風機側バタフライ弁開度がある。それぞれの条件を調整し、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体合成の最適条件を調査した。 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の合成にあたり、ガス燃焼式噴霧熱分解装置の運転条件を Table2 に示す。炉内滞留時間は、Fig.2-1 の冷却管付近のフランジより風速計を用い風速を計測し、その配管サイズ(100A)から流量を計算し、炉の体積と計算した流量より炉内滞留時間を計算した。粉体回収量は、水溶液 1L に対し 45g で、1 時間あたり約 250g 回収できた。

Fig.4-3-1 に  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  前駆体および二次焼成して得られた  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体の XRD 図を示す。

LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体の生成相はアモルファスであった。LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体を窒素雰囲気下で 750°C, 3 時間の条件で焼成することで、単相の LiFePO<sub>4</sub> の生成相が得られ、不純物はみられず、均質な生成相であった。LiFePO<sub>4</sub>/C の生成相は、オリビン構造(空間群:Pnma)と一致していた。また、炭素源の有無および種類による生成相への影響はみられなかった。

Fig.4-3-2 に LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の SEM 写真を示す。LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体、LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体では、ともに球状の粒子であり、凝集や、粒子同士の焼結はみられず、分散性の良い粒子であった。また、炭素源の種類の違いによる粒子形態の変化はみられなかった。LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の粒子表面では不定形の微細な粒子がみられ、超音波噴霧熱分解法による LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の表面構造と同様だった。LiFePO<sub>4</sub>/C の粉体平均粒径は、超音波噴霧熱分解法による LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体と比べ大きくなった。これは 2 流体ノズルによる噴霧ミストの液滴径が、超音波振動子による噴霧ミストの液滴径よりも大きいためであると考えられる。

Fig.4-3-3 に LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の DTA-TG 曲線を示す。LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体の DTA 曲線では、200°C 付近および 500°C 付近に発熱ピークがみられ、重量減少もみられた。これは、LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体の残存未分解塩およびカーボン源として用いたスクロースおよび上白糖の炭素の燃焼に起因する重量減少であると考えられる。LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の DTA-TG 曲線には、炭素の熱分解による発熱ピークおよび重量減少以外のピークがみられないことから、窒素雰囲気下で 750°C, 3 時間の条件で焼成することで、結晶化し、均一なオリビン型 LiFePO<sub>4</sub>/C を得ることができたと考えられる。この炭素の熱分解による重量減少を LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体に含まれる炭素含有量とし、その値は、スクロースで 7.3wt%, 上白糖で 6.2wt% であった。

Fig.4-3-4 に充放電曲線を示す。PVDF:活物質:AB = 10:75:15 で混合したものを正極に用いた。充放電曲線は、充電時および放電時の電池電圧を、それぞれ充電容量および放電容量に対して、2.5V から 4.3V の範囲でプロットしたグラフである。充電レートは 0.2C, 放電レートは 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C として測定を行った。Fig.3-3-4 より、3.4V 付近に LiFePO<sub>4</sub> 特有の電圧平坦部がみられた。炭素源にスクロースを用いた場合では、0.2C レートの充放電容量は 138mAh/g であり、超音波噴霧熱分解法による LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の放電容量 155mAh/g と比べ、約 10% 低い放電容量だった。1C に対する 10C の放電容量の割合も約 72% と、超音波噴霧熱分解法による LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体に比べて低かったことから、炭素含有量の低いことが原因であると考えられる。炭素源に上白糖を用いた場合で、0.2C レートの充放電容量は 122mAh/g, 1C レートの放電容量は 101mAh/g であった。

Fig.4-3-5 にサイクル特性を示す。充放電レートは 1C とした。サイクル特性は、充放電の繰り返し回数に対して、放電容量をプロットしたグラフである。100 サイクルまで充放電容量を測定した結果、繰り返し充放電容量の変化量は少なく、優れたサイクル特性を示した。100 サイクル後で、炭素源にスクロースを用いた場合では初回放電容量の 91%, 炭素源に上白糖を用いた場合では初回放電容量の 88% を維持した。LiFePO<sub>4</sub> の結晶格子は強固で、Li イオンの挿入・脱離に対して、乱れが生じにくいいため、サイクル特性が良好となることが知られている。



#### 4.4 負極に $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ , 正極に $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を使用した電気化学的特性

ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体を負極材料,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  粉体を正極材料とし, CR2032 用コインセルを作製し, リチウムイオン電池の電気化学的特性を調べた. 電解液には  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  の 6 フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )/エチレンカーボネイト(EC) - ジエチルカーボネイト(DEC)(50:50vol%)を用い, セパレーターにはポロプロピレンシートを用いた. コインセル電池における正極容量/負極容量の比は約 0.8 とし, 電気容量が約 380mAh のコインセル電池を作製した.

$\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  コインセル電池は, 0.5V から 2.6V の電圧範囲で充放電試験を行った. Fig.4-4-1 に充放電曲線を示す. 充電レートは 0.2C, 放電レートは 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C として測定を行った. Fig.4-4-1 より, 2.3V 付近に電圧平坦部がみられ, 1C で 120mAh/g の放電容量を示し, 10C で 85mAh/g の放電容量を示した.

Fig.4-4-2 にサイクル特性を示す. 充放電レートは 1C とした. 50 サイクル後の放電容量維持率は 80% であり, 良好なサイクル安定性を示した.

ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体を負極材料, 超音波噴霧熱分解法で合成した  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  粉体を正極材料とし, CR2032 用コインセルを作製して, リチウムイオン電池の電気化学的特性を調べた. 電解液には  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  の 6 フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )/エチレンカーボネイト(EC) - ジエチルカーボネイト(DEC)(50:50vol%)を用い, セパレーターにはポロプロピレンシートを用いた. コインセル電池における正極容量/負極容量の比は約 0.8 とし, 電気容量が約 380mAh のコインセル電池を作製した.

$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4/\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  コインセル電池は, 1.0V から 3.0V の電圧範囲で充放電試験を行った. Fig.4-4-3 に充放電曲線を示す. 充電レートは 0.2C, 放電レートは 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C として測定を行った. Fig.4-4-3 より, 2.5V 付近に電圧平坦部がみられ, 1C で 100mAh/g の放電容量を示し, 10C で 80mAh/g の放電容量を示した.

Fig.4-4-4 にサイクル特性を示す. 充放電レートは 1C とした. 50 サイクル後の放電容量維持率は 89% であり, 良好なサイクル安定性を示した. また, 対極にリチウムシートを用いた場合と同様の放電容量およびレート特性が得られており, 製造した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体負極材料の実用性は高いことがわかった.

ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体を負極材料, 超音波噴霧熱分解法で合成した  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体を正極材料とし, CR2032 用コインセルを作製して, リチウムイオン電池の電気化学的特性を調べた. 電解液には  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  の 6 フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )/エチレンカーボネイト(EC) - ジエチルカーボネイト(DEC)(50:50vol%)を用い, セパレーターにはポロプロピレンシートを用いた. コインセル電池における正極容量/負極容量の比は約 0.8 とし, 電気容量が約 380mAh のコインセル電池を作製した.

LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> コインセル電池は、1.7V から 2.8V の電圧範囲で充放電試験を行った。Fig.4-4-5 に充放電曲線を示す。充電レートは 0.2C、放電レートは 0.2C、1C、2C、5C、10C として測定を行った。Fig.4-4-5 より、2.25V 付近に電圧平坦部がみられ、0.2C で 150mAh/g の放電容量を示し、10C で 100mAh/g の放電容量を示した。

Fig.4-4-6 にサイクル特性を示す。充放電レートは 1C とした。50 サイクル後の放電容量維持率は 85% であり、良好なサイクル安定性を示した。また、対極にリチウムシートを用いた場合と同様の放電容量およびレート特性が得られており、製造した Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体負極材料の実用性は高いことがわかった。

Table3 に、Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体を負極材料に用いたリチウムイオン電池の電気化学的特性の結果を示す。作製したコインセル電池について、正極材料の違いに関わらず、活物質質量から設計したとおりの約 380mAh の電気容量が得られた。レート特性は、正極材料のレート特性に依存しており、正極材料の違いに関わらず、リチウムシートを負極に用いた場合と同様のレート特性が得られたことから、合成した Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体負極材料のレート特性は優れていると考えられる。平均電圧の電気容量の結果から、エネルギー密度は、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 粉体の組み合わせによるリチウムイオン電池が最も優れていることが分かった。

#### 4.5 省エネルギー効果

電気加熱式噴霧熱分解法とガス燃焼式噴霧熱分解法の省エネルギー効果について調査した。Table4 に結果を示す。電気加熱式噴霧熱分解法を用いた場合のエネルギー換算は、大川原化工機株式会社製の装置を参考にし、合成する粉体は LiFePO<sub>4</sub>/C、霧化方式は 2 流体ノズルとした。電気加熱式噴霧熱分解装置では、消費電力をエネルギーに換算し、ガス燃焼式噴霧熱分解装置では、使用ガス量および消費電力をエネルギーに換算した。装置を運転させるのに必要なエネルギー量が電気加熱式で 520MJ/hr(57kW)、ガス燃焼式だと熱分解炉で 260MJ/hr(5Nm<sup>3</sup>/hr)となった。製造量に関し、本研究で合成したリン酸鉄リチウムの場合だと、電気加熱式で 100g/hr、ガス燃焼式で 500g/hr となった。これらより、1 時間あたりの必要なエネルギー量は、電気加熱式で 520MJ/hr、ガス燃焼式で 290MJ/hr となり、リン酸鉄リチウムを 1kg 合成するための必要なエネルギー量は、電気加熱式で 5200MJ/kg、ガス燃焼式で 580MJ/kg となった。これらより、ガス燃焼式噴霧熱分解法を用いることで、電気加熱式噴霧熱分解法と比べ、約 1/10 のエネルギーで粉体を合成することが可能であり、大きな省エネルギー効果となることがわかった。

Table1  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  製造の運転条件

熱分解炉温度	600 °C
2 流体ノズル圧力	0.5 MPa
キャリア流量	430 L/min
排風機側バタフライ弁開度	50 %
風速	9.42 m/sec
炉内滞留時間	9 sec

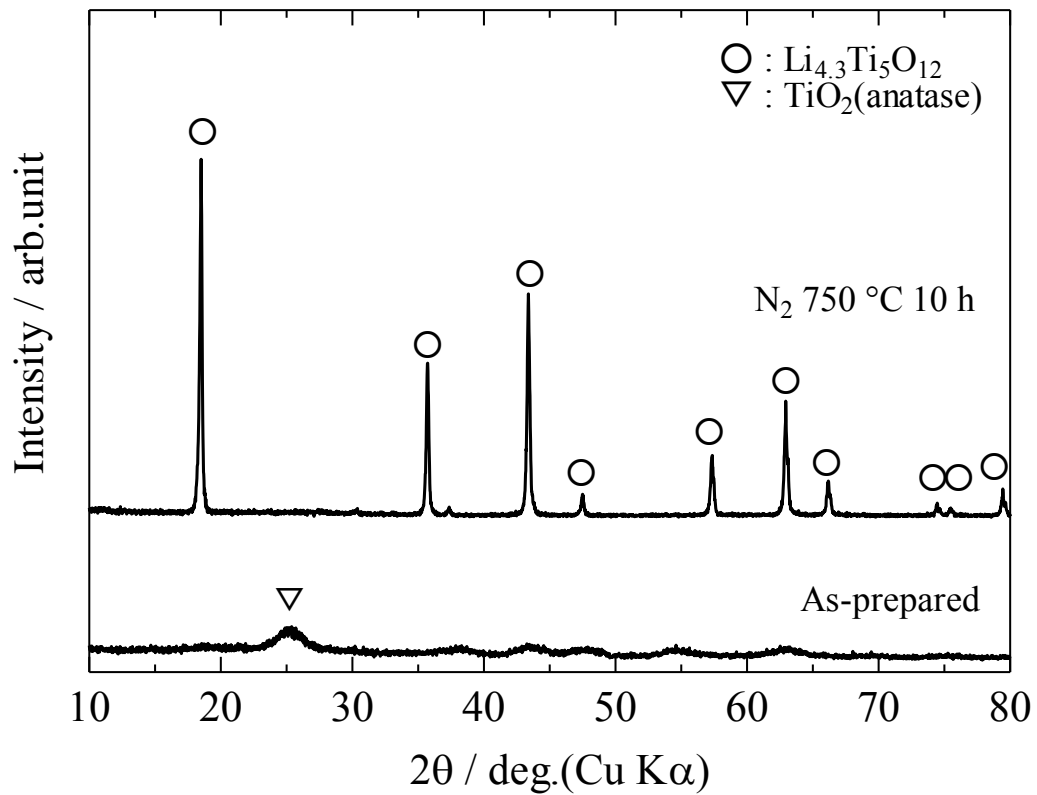
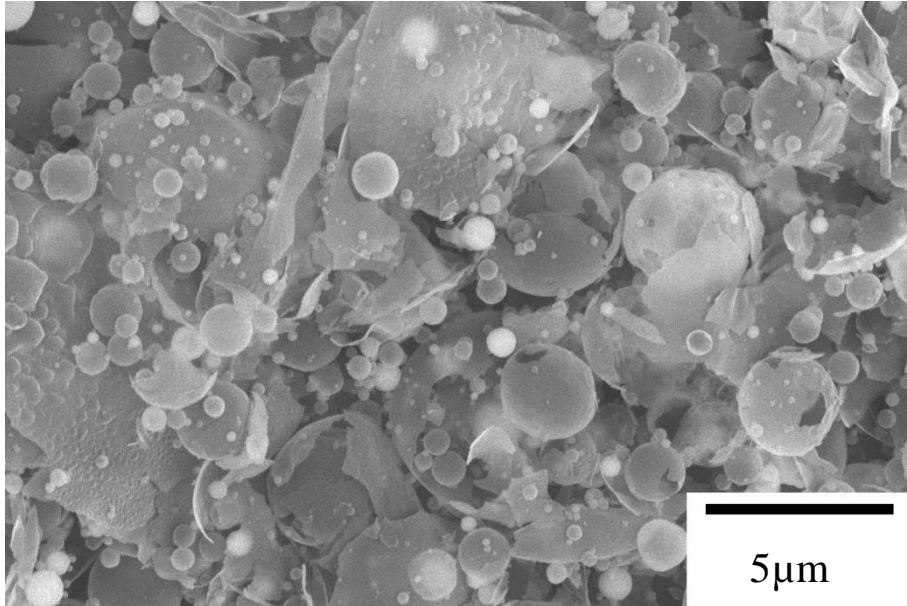


Fig.4-2-1  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体および  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の XRD 図

$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体



$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体

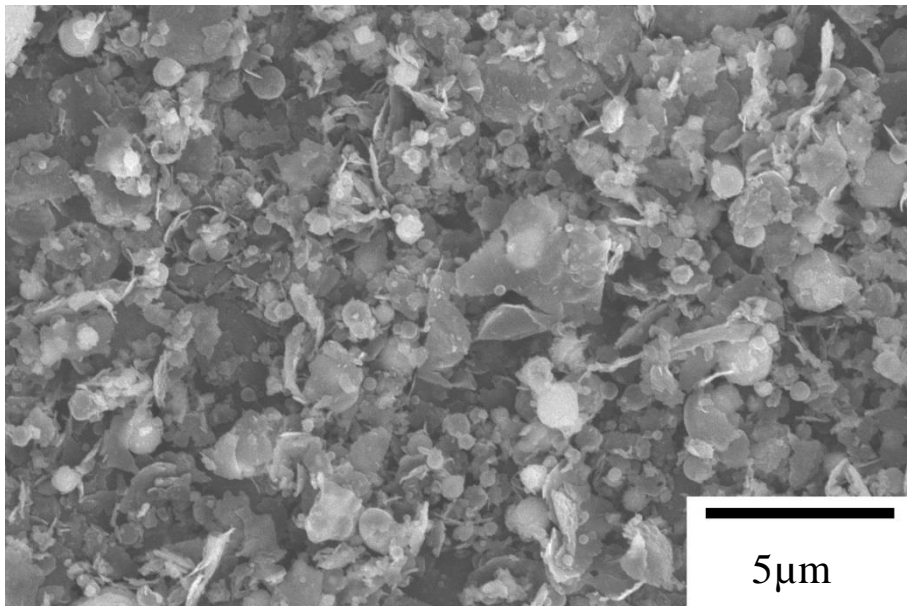


Fig.4-2-2  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  前駆体およびボールミルで粉砕処理した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の SEM 写真

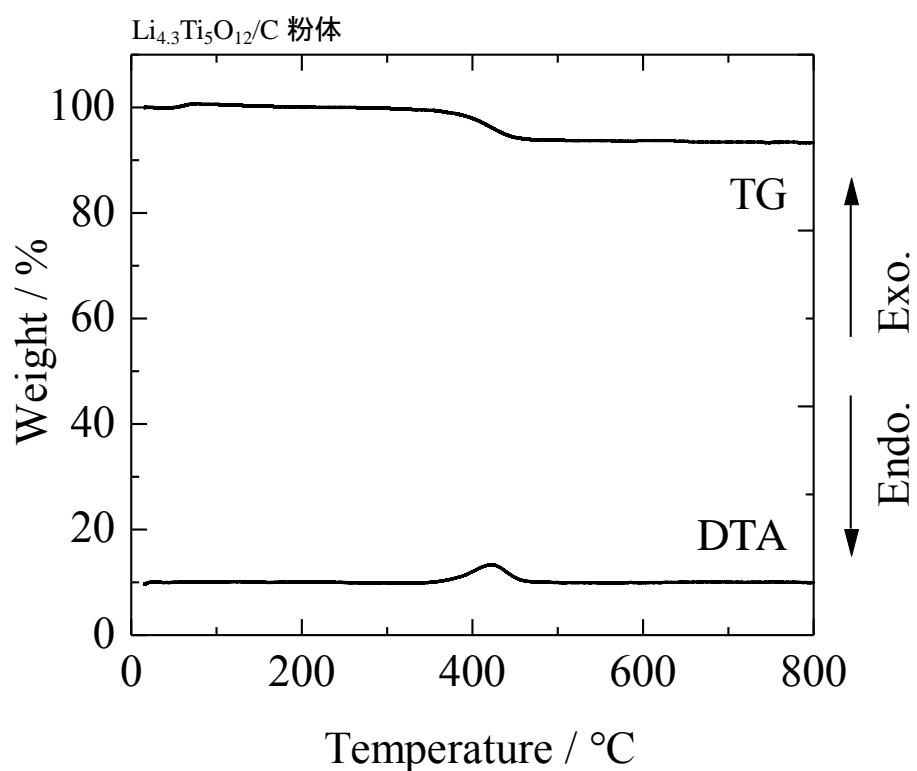
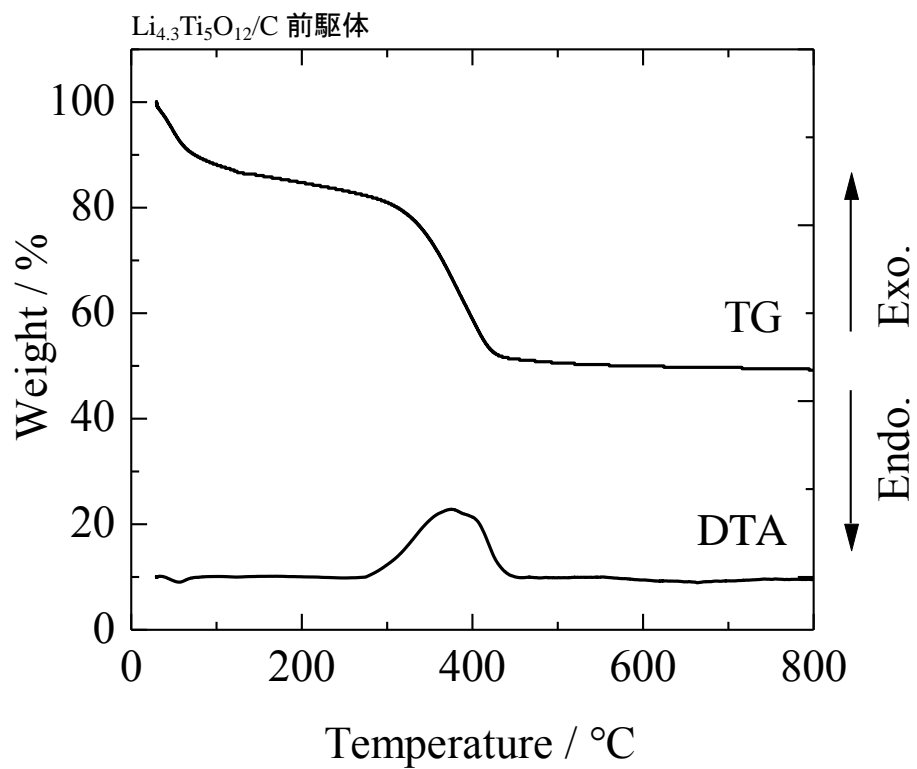


Fig.4-2-3 Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 前駆体および Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C 粉体の DTA-TG 曲線

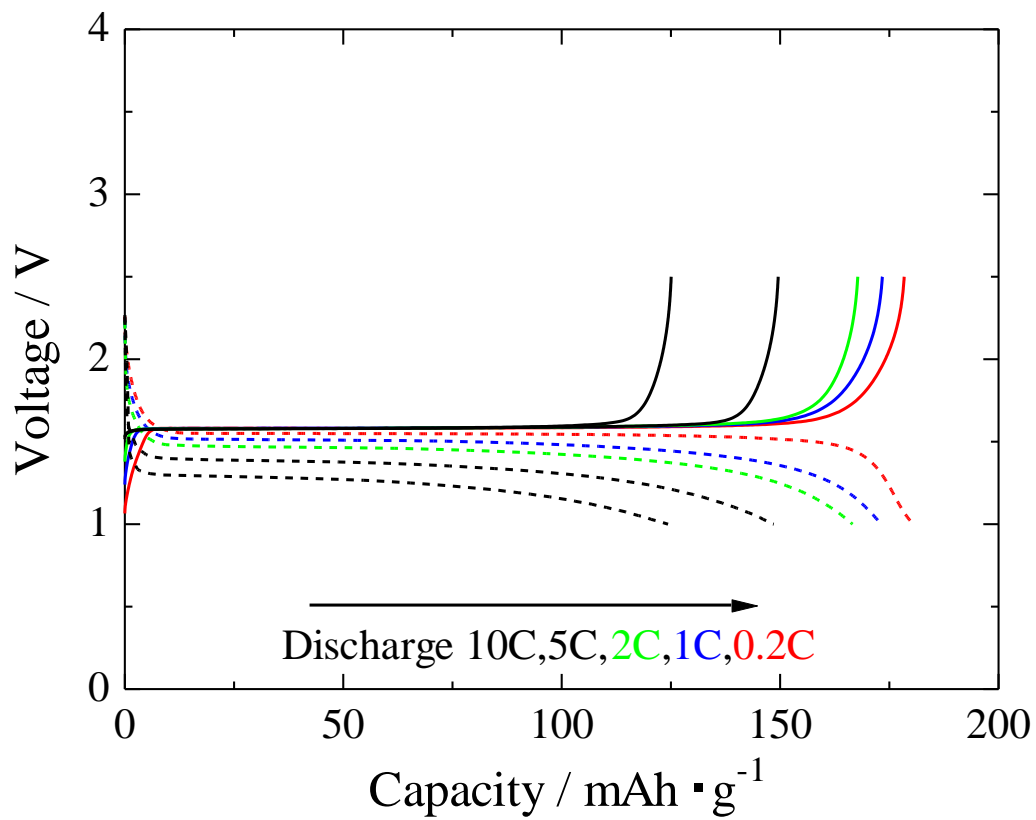


Fig.4-2-4  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体の充放電曲線

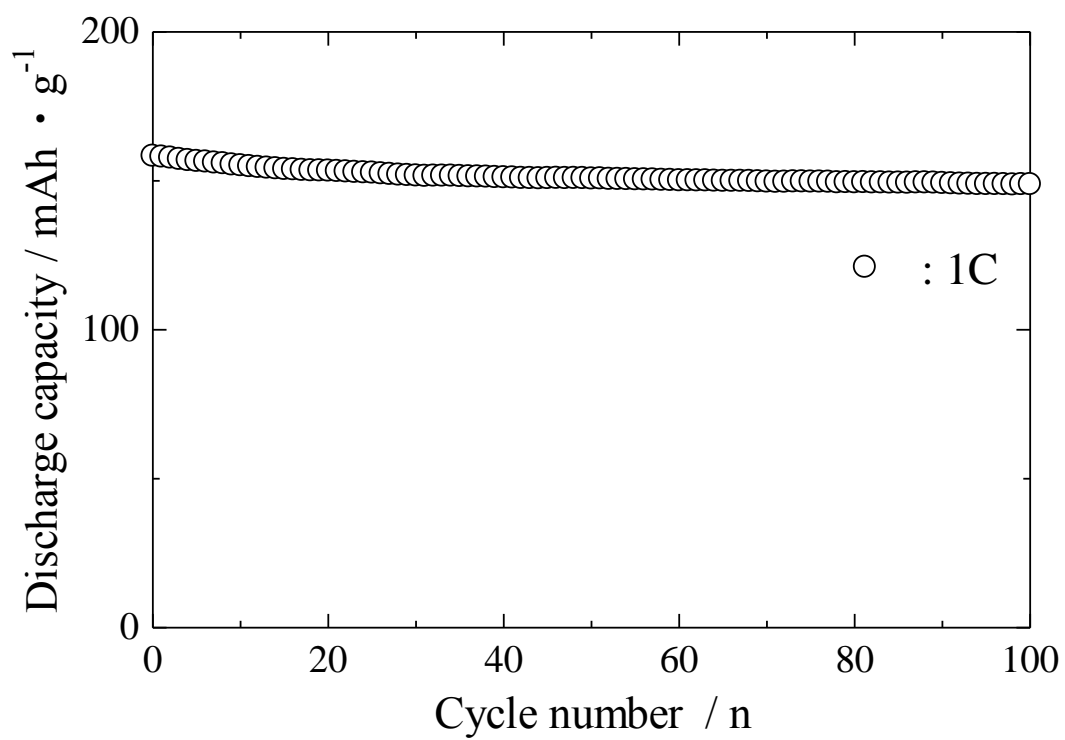


Fig.4-2-5  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  粉体のサイクル特性



Table2 LiFePO<sub>4</sub>/C 製造の運転条件

熱分解炉温度	350 °C
2 流体ノズル圧力	0.5 MPa
キャリア流量	430 L/min
排風機側バタフライ弁開度	80 %
風速	10.5 m/sec
炉内滞留時間	10 sec

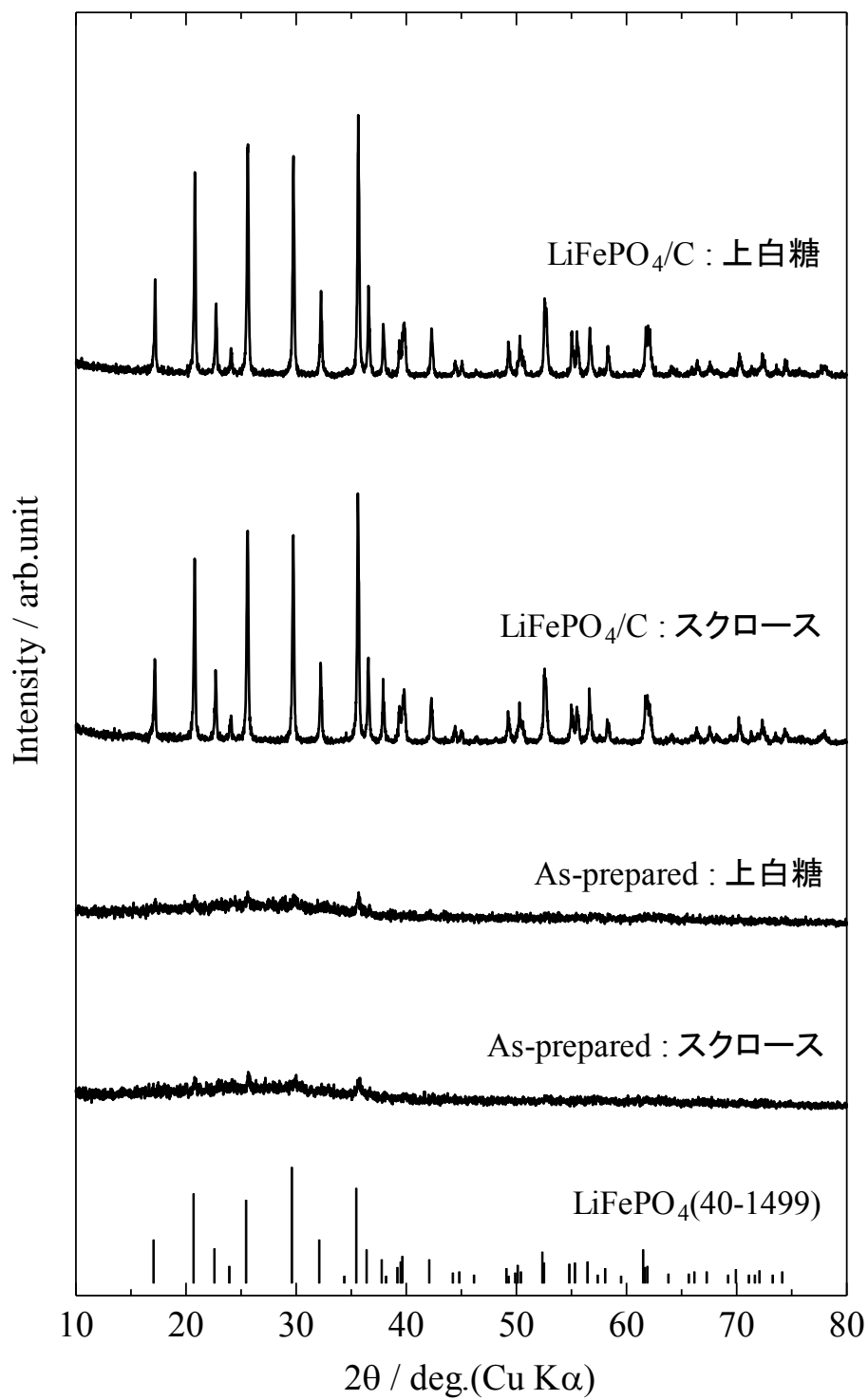
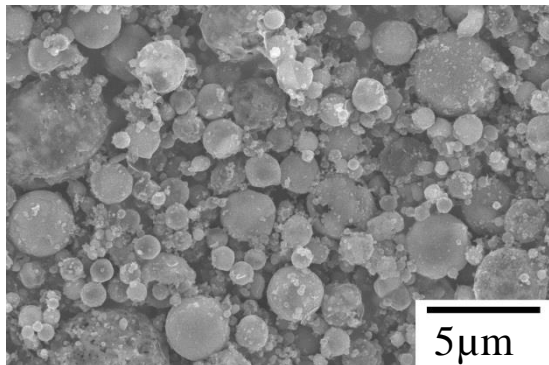
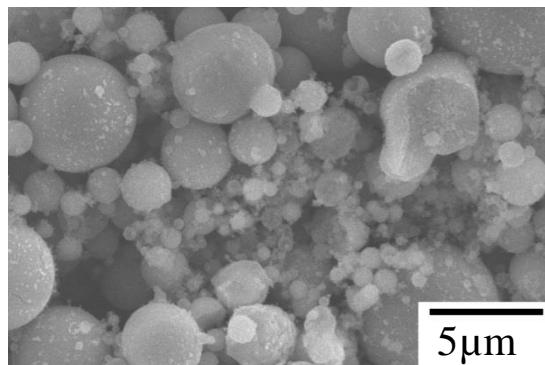


Fig.4-3-1 LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の XRD 図

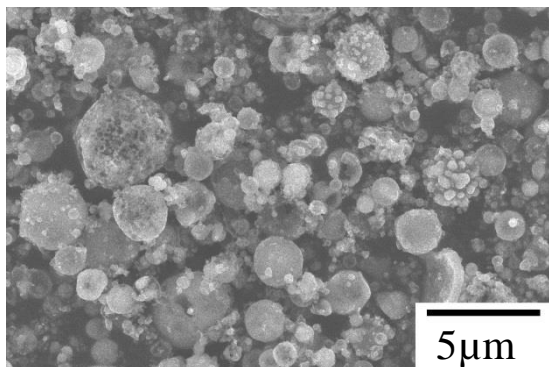
LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体, スクロース



LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体, 上白糖



LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体, スクロース



LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体, 上白糖

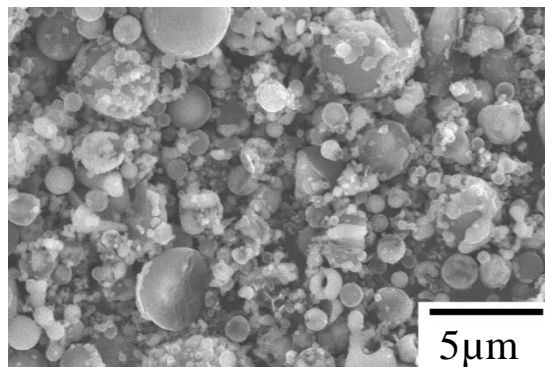


Fig.4-3-2 LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の SEM 写真

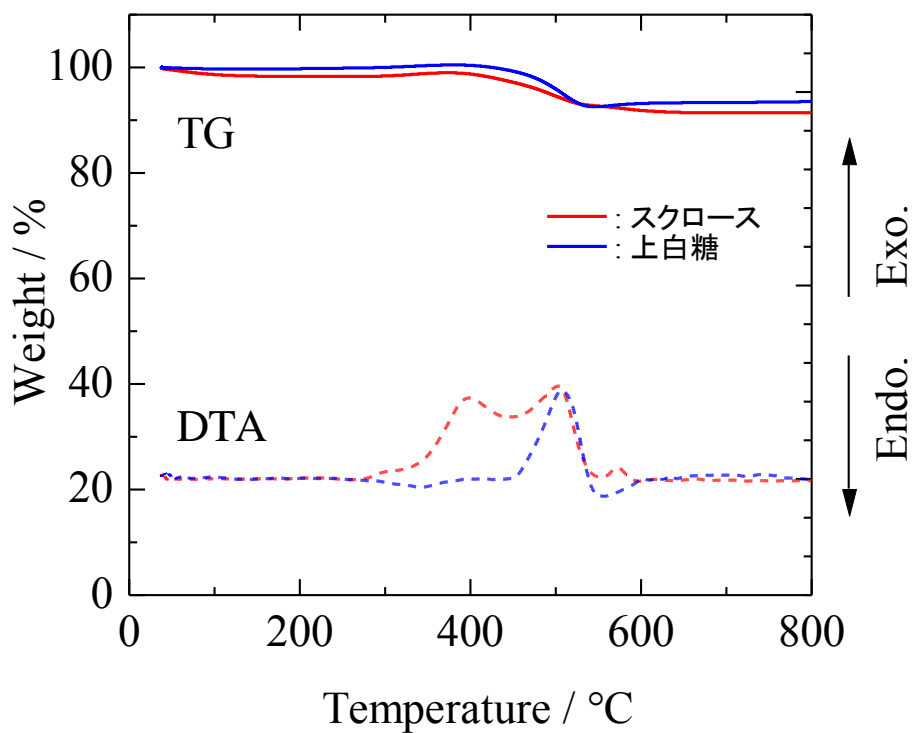
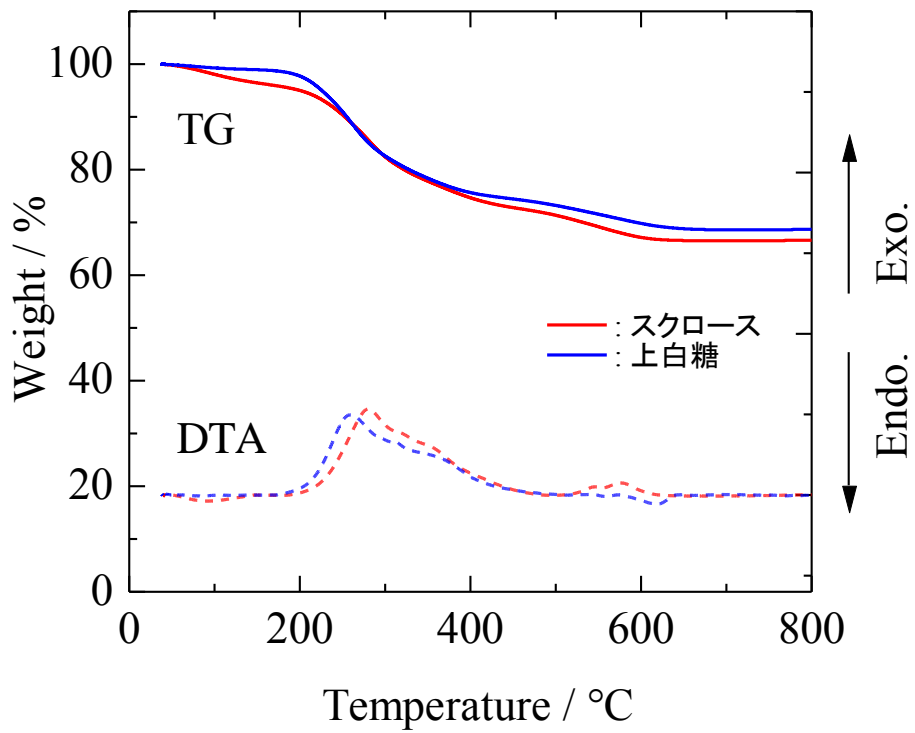


Fig.4-3-3 LiFePO<sub>4</sub>/C 前駆体および LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の DTA-TG 曲線

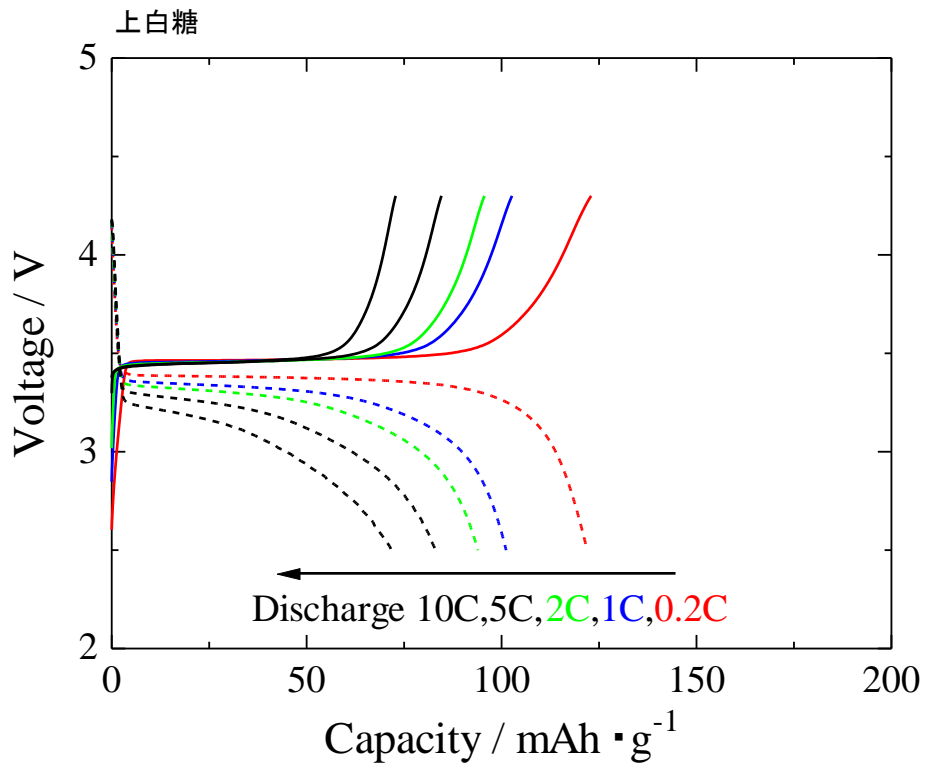
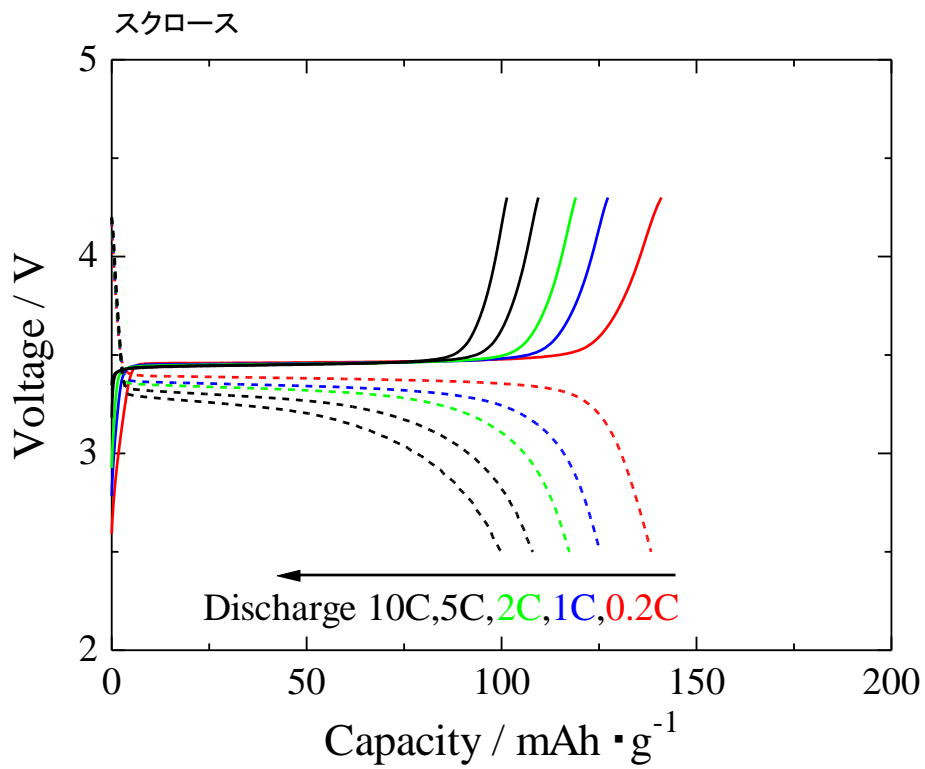


Fig.4-3-4 LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体の充放電曲線

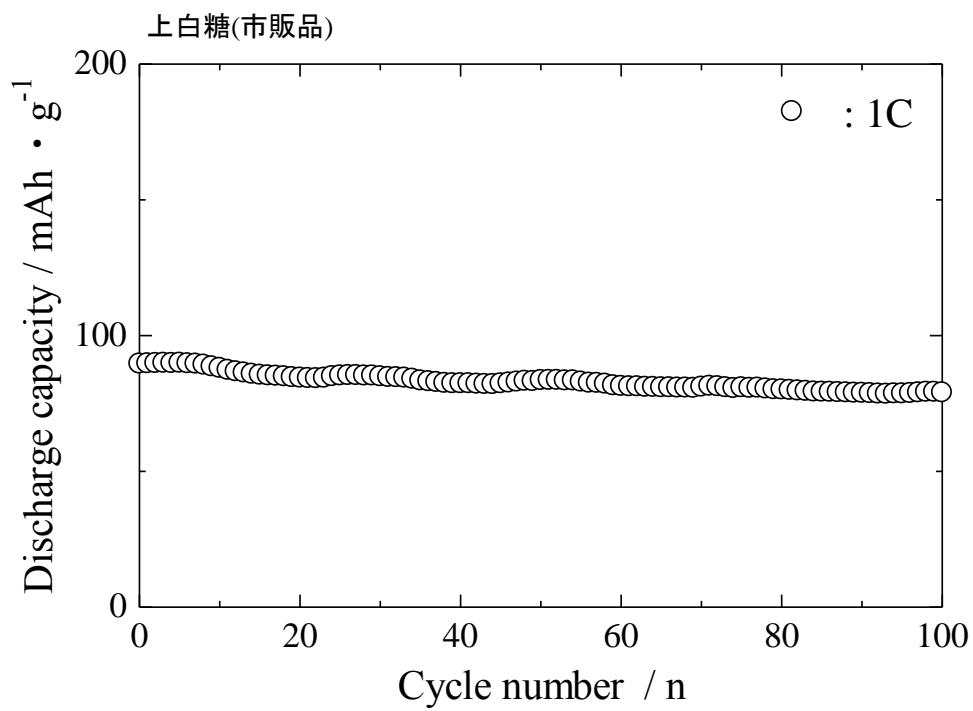
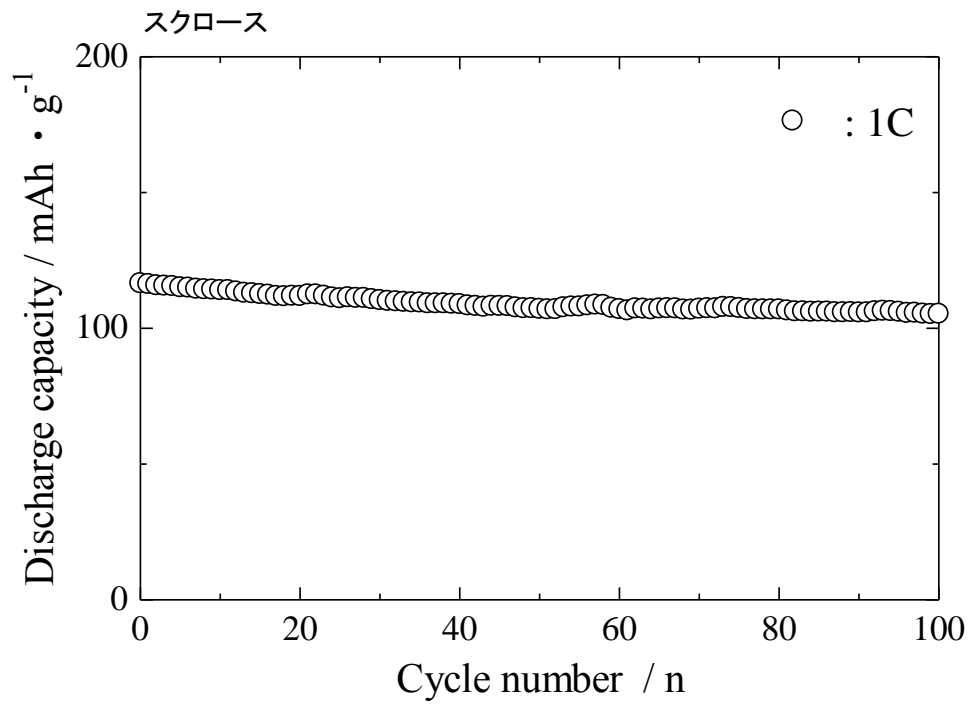


Fig.4-3-5 LiFePO<sub>4</sub>/C 粉体のサイクル特性

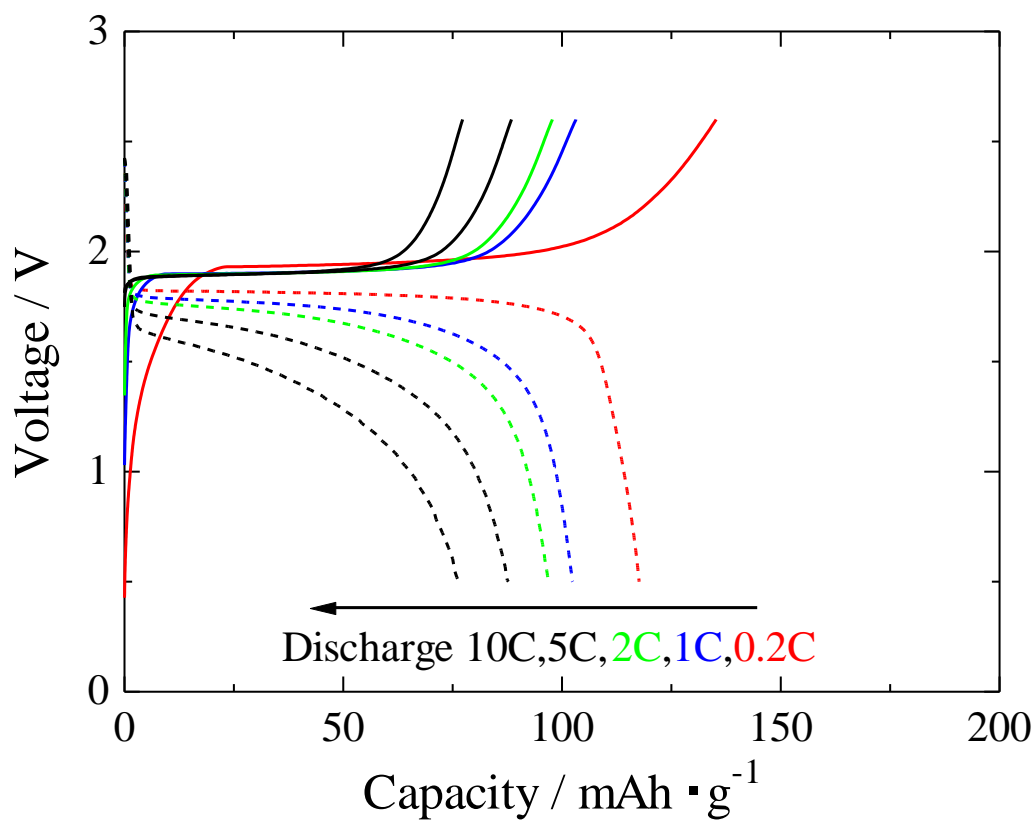


Fig.4-4-1  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  の充放電曲線

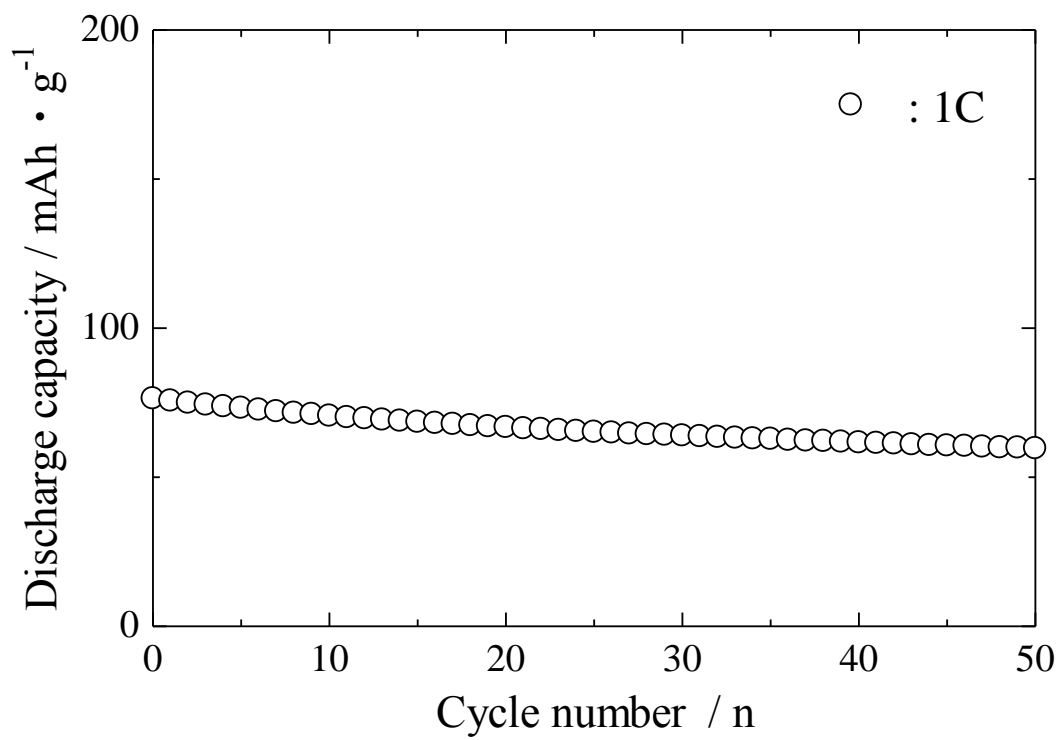


Fig.4-4-2  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  のサイクル特性



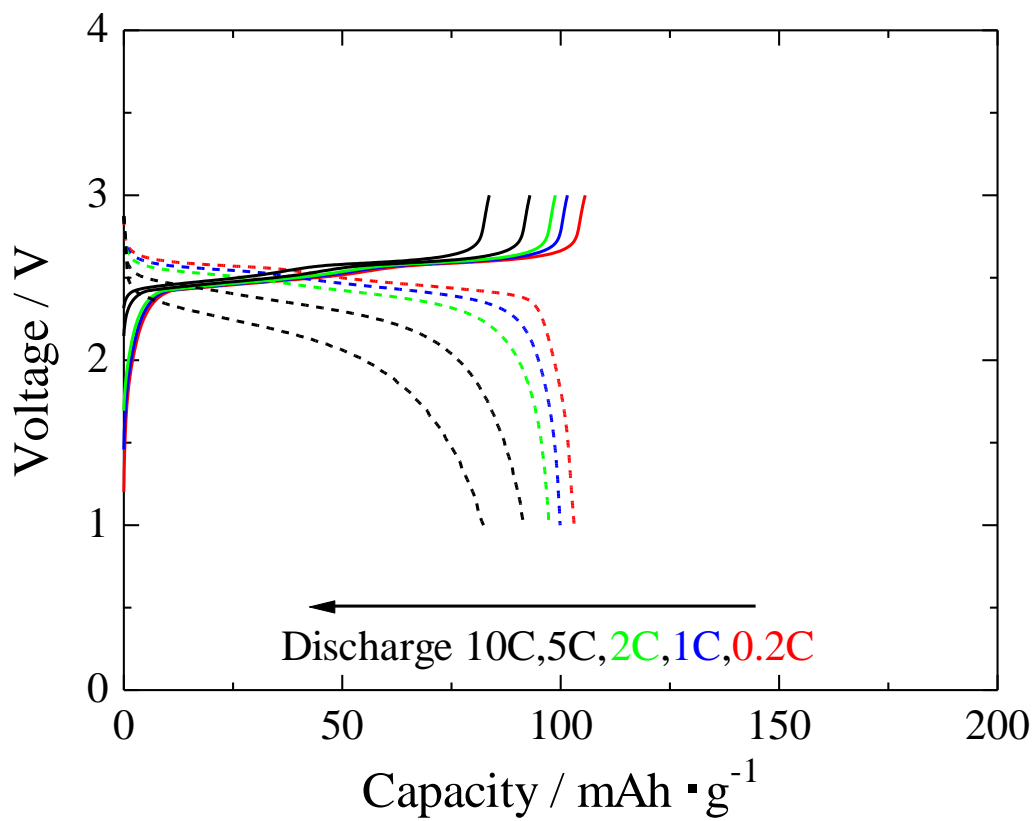


Fig.4-4-3  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  の充放電曲線

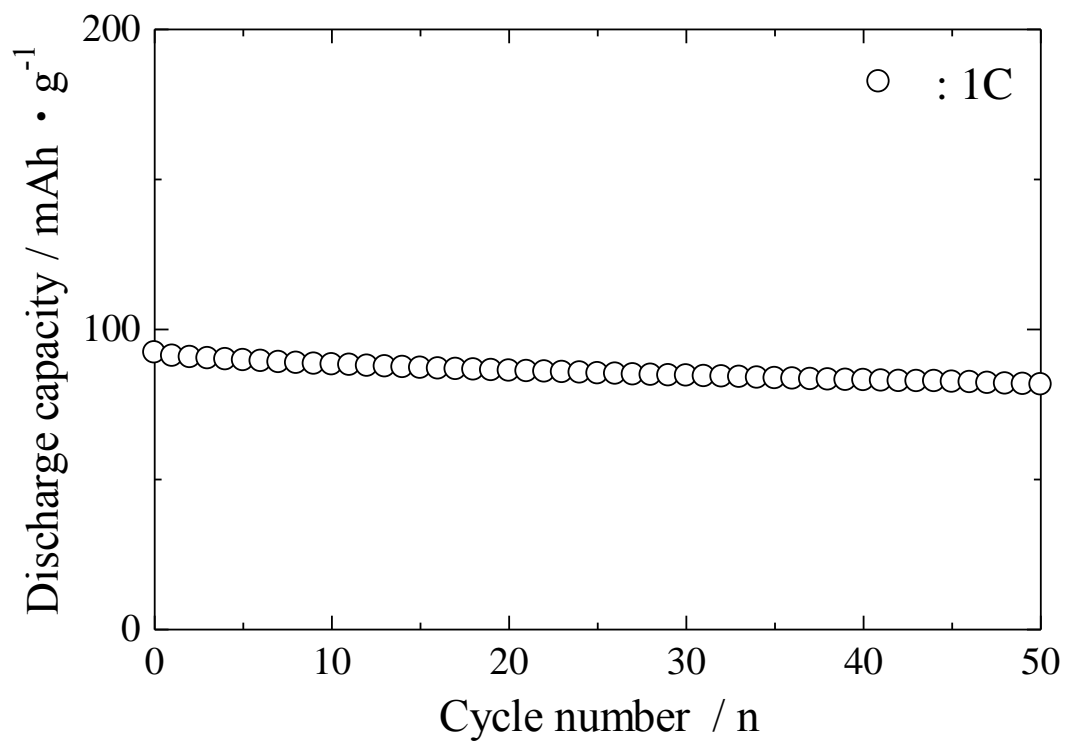


Fig.4-4-4  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  のサイクル特性

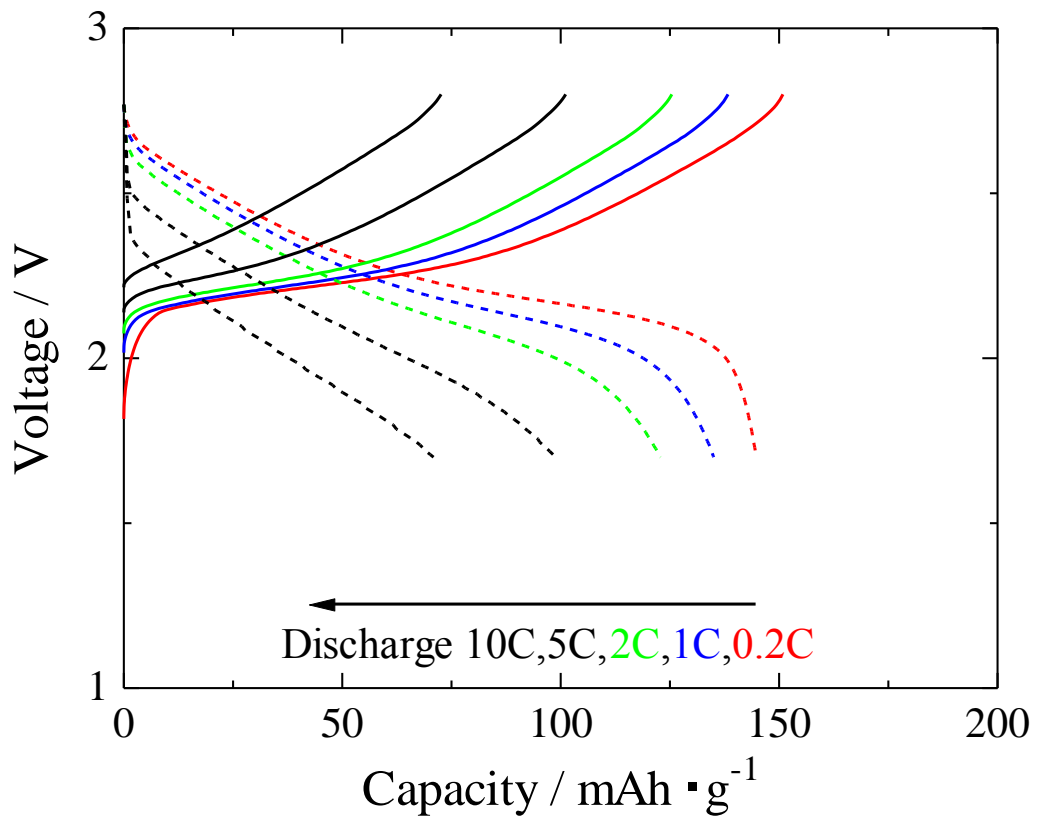


Fig.4-4-5 Li<sub>4.3</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> の充放電曲線

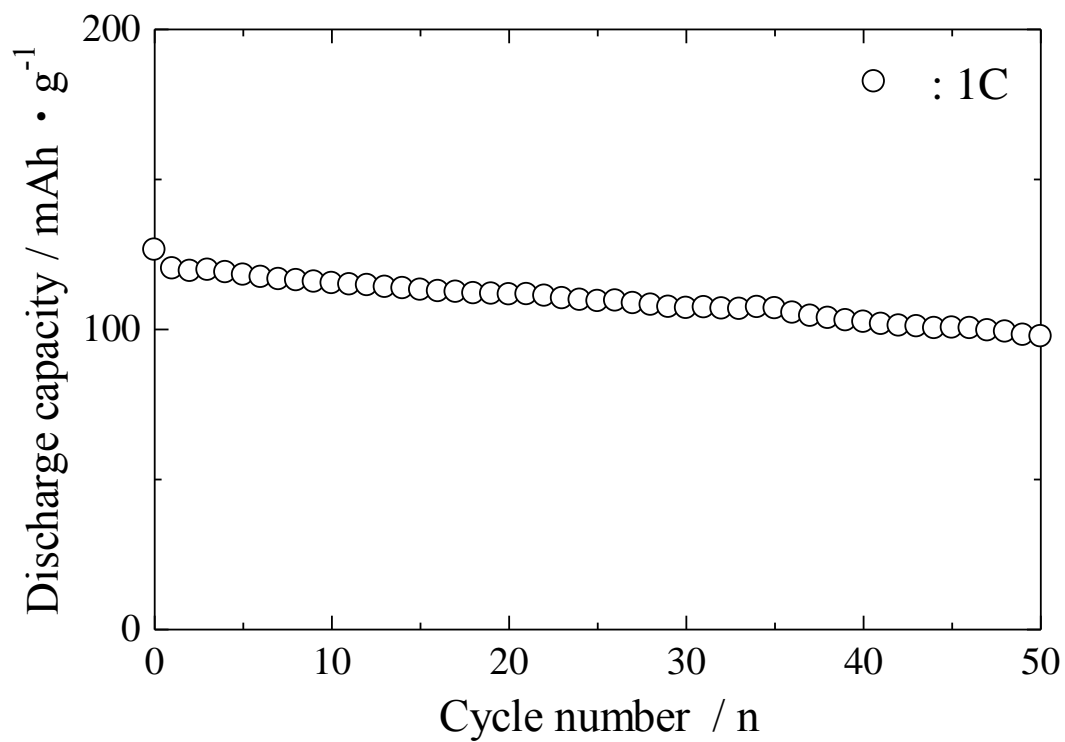


Fig.4-4-6  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  のサイクル特性

Table3  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  粉体を負極に用いたコインセル電池の電気化学的特性

項目	平均電圧	電気容量	容量保持率 (50 サイクル後)	レート特性
$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}$	1.5 V	170 mAh/g	95 %	高
$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4 / \text{Li}$	4.0 V	100 mAh/g	87 %	高
$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	2.5 V	100 mAh/g	89 %	高
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 / \text{Li}$	3.8 V	150 mAh/g	93 %	中
$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	2.25 V	150 mAh/g	85 %	中
$\text{LiFePO}_4 / \text{Li}$	3.4 V	135 mAh/g	92 %	中
$\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{LiFePO}_4$	1.85 V	120 mAh/g	81 %	中

Table4 省エネルギー効果

製法	電気加熱式噴霧熱分解法	ガス燃焼式噴霧熱分解法
参考装置	大川原化工機株式会社製 電気加熱炉 : 500 MJ/hr(55kW) 回収装置 : 20 MJ/hr(2kW)	本研究で使用した装置 ガス燃焼炉 : 260 MJ/hr(5Nm <sup>3</sup> /hr) 回収装置 : 30 MJ/hr(3kW)
霧化方式	2 流体ノズル	2 流体ノズル
製造量	100 g/hr	500 g/hr
1 時間あたりのエネルギー量	520 MJ/hr	290 MJ/hr
1kg あたりのエネルギー量	5200 MJ/kg	580 MJ/kg

## 第5章 総括

現在、電気自動車、ハイブリッド自動車、再生可能エネルギー利用システムの普及のため、それらの蓄電池としてリチウムイオン二次電池の開発が重要となっている。リチウムイオン二次電池の正極材料および負極材料として多くの無機酸化物粉体が開発されており、その中でも  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  への期待が大きい。しかし、工業レベルで必要とされる製造量が極めて大きいため、対応できる製造技術はほんの一部であることから、安価で大量生産かつ安定供給が可能な新規な製造技術が望まれている。また、噴霧熱分解法による無機酸化物粉体は、優れた粉体特性を示すことが知られているが、従来の電気加熱式熱分解炉をスケールアップすると、炉内温度が不均一になるため、装置の大型化に限界があった。本研究では、スケールアップに対応したガス燃焼式熱分解炉を導入し、噴霧熱分解法により無機酸化物粉体の合成モデルとしてリチウムイオン電池用正極材料および負極材料を合成し、その物理化学的特性および電気化学的特性について研究した結果、以下の知見を得た。

第3章では超音波噴霧熱分解法を用い無機酸化物粉体を合成し、以下の知見を得た。

- (1)  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  を均質に合成でき、球状粒子であった。
- (2)  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  について、窒素雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の生成相が得られ、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。電気化学的特性について、0.2C レートの放電容量は 165mAh/g と、理論容量(174mAh/g)に対して 94.8% の放電容量を示し、1C レートの放電容量は 161mAh/g、10C レートの放電容量は 150mAh/g と高い放電容量を示した。また、1C の場合、100 サイクル後の放電容量は 154mAh/g であり、初回充放電容量の 98% の放電容量を維持し、優れたサイクル安定性を示すことがわかった。
- (3)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  について、大気雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、3 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{LiFePO}_4$  の生成相が得られ、オリビン構造(空間群:Pnma)と一致していた。また、炭素源の有無および種類による生成相への影響はみられなかった。電気化学的特性について、0.2C レートの充放電容量は、スクロースでは 155mAh/g、アスコルビン酸では 112mAh/g、上白糖では 139mAh/g であった。また、100 サイクル後で、スクロースでは初回放電容量の約 90%、アスコルビン酸では約 90%、上白糖では約 87% を維持し、優れたサイクル安定性を示すことがわかった。
- (4)  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  について、大気雰囲気中、 $800^\circ\text{C}$ 、10 時間焼成を行うことで、単相の  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  の生成相が得られ、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。電気化学的特性について、0.2C レートの充放電容量は、95mAh/g であった。また、100 サイクル後で初回放電容量の約 92% を維持し、優れたサイクル安定性を示すことがわかった。
- (5)  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  について、大気雰囲気中、 $800^\circ\text{C}$ 、10 時間焼成を行うことで、単相の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の生成相が得られ、層状構造(空間群:R-3m)と一致していた。電気化学

的特性について、0.2C レートの充放電容量は、150mAh/g であった。また、100 サイクル後で初回放電容量の約 76%を維持した。

- (6)  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  について、 $x = 0, 2, 3$  では、大気雰囲気中、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成を行うことで、単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 2, 3$ ) の生成相が得られ、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。 $x = 5$  では、大気雰囲気中、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成を行っても、 $\text{TiO}_2$  に起因する回折ピークがみられ、単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 5$ ) は得られなかった。しかし、大気雰囲気中、 $700^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成を行うことで、単相の  $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 5$ ) の生成相が得られ、スピネル構造(空間群:Fd-3m)と一致していた。電気化学的特性について、チタンのドーピング量が多くなるにつれて、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  の化学電位 2.8V から低くなることがわかった。また、二次焼成温度が高くなるにつれて、放電容量が高くなることがわかった。スラリーを作製する際、PVDF:活物質:AB = 10:40:50 で作製し、充放電測定を行った場合、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0$ ) の電気化学的特性に変化は見られなかったが、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 2, 3, 5$ ) では、放電レートが高い場合、放電容量および充電容量が少し高くなった。また、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 5, 700^\circ\text{C}$ ) は 98% と優れたサイクル安定性であったが、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 2, 3$ ) は、サイクル数が増加するにつれて放電容量は減少していった。 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$ ) で 84%、31%、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 2, 600^\circ\text{C}$ ) で 66%、 $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 3, 600^\circ\text{C}$ ) で 61% であった。

第 4 章ではガス燃焼式噴霧熱分解法を用い無機酸化物粉体を合成し、以下の知見を得た。

- (1)  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  について、窒素雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、10 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の生成相が得られ、スピネル型構造(空間群:Fd-3m)と一致していたことから、 $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  を均質に合成できたことがわかった。粒子形態は球状および板状であった。これは、球状の中空粒子が破裂したことによって板状の粒子が生成したものと考えられる。また、中空粒子が生成したのは、2 流体ノズルによる噴霧ミストの液滴径が大きいため、ミストの収縮が十分に行われる前に熱分解されたこと、および解膠剤としてクエン酸を用いたため、ミストの表面張力が大きくなり、ミストの液滴径が大きくなったこと、並びにクエン酸由来の未分解物が熱分解ガスを発生したことが原因として考えられる。
- (2)  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  の電気化学的特性について、0.2C レートの放電容量は 173mAh/g と、理論容量 (174mAh/g) に対して 98% の放電容量を示し、1C レートの放電容量は 161mAh/g と高い放電容量を示した。しかし、10C では、124mAh/g まで放電容量が減少し、超音波噴霧熱分解法により得られた  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  とくらべてレート特性は低いことがわかった。これは、超音波噴霧熱分解法による  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  よりも炭素含有量が低いことが原因であると考えられる。
- (3)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  について、大気雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$ 、3 時間の条件で焼成することで、単相の  $\text{LiFePO}_4$  の生成相が得られ、オリビン構造(空間群:Pnma)と一致していたことから、 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  を均質に合成できたことがわかった。また、炭素源の有無および種類による生成相への影響はみられなかった。粒子形態は球状であった。



- (4)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  の電気化学的特性について、炭素源にスクロースを用いた場合では、0.2C レートの充放電容量は  $138\text{mAh/g}$  であり、超音波噴霧熱分解法による  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  の放電容量  $155\text{mAh/g}$  と比べ、約 10% 低い放電容量だった。1C に対する 10C の放電容量の割合も約 72% と、超音波噴霧熱分解法による  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  に比べて低かったことから、炭素含有量が低いことが原因であると考えられる。炭素源に上白糖を用いた場合では、0.2C レートの充放電容量は  $122\text{mAh/g}$ 、1C レートの放電容量は  $101\text{mAh/g}$  であった。また、100 サイクル後で、スクロースでは初回放電容量の約 91%、上白糖では初回放電容量の約 88% を維持し、優れたサイクル安定性を示した。
- (5) ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  を負極とし、ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  および超音波噴霧熱分解法で製造した  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  および  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を正極としたリチウムイオン電池を作製し、電気化学的特性を調べた結果、平均電圧と電気容量の結果から、エネルギー密度は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の組み合わせによるリチウムイオン電池が最も優れていることがわかった。また、レート特性は、正極材料のレート特性に依存しており、正極材料の違いに関わらず、リチウムシートを負極に用いた場合と同様のレート特性が得られたことから、ガス燃焼式噴霧熱分解法で合成した  $\text{Li}_{4.3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  負極材料のレート特性は優れていると考えられる。
- (6) 電気加熱式噴霧熱分解法とガス燃焼式噴霧熱分解法の省エネルギー効果を調査した結果、ガス燃焼式噴霧熱分解法は電気加熱式噴霧熱分解法に比べ、1/10 のエネルギーで粉体を製造できることが明らかとなった。

以上、本論文は、噴霧熱分解法により無機酸化物粉体としてリチウムイオン電池用正極材料および負極材料を合成し、それらの物理化学的特性および電気化学的特性を明らかにしている。さらに、ガス燃焼式噴霧熱分解法によるリチウムイオン電池用正極材料および負極材料について、物理化学的特性および電気化学的特性を明らかにすると共に、ガス燃焼式噴霧熱分解法における生産性および経済性を明らかにし、工業レベルでの製造技術を開発する上で、重要な知見を得た。

## 第6章 参考文献

- 1) 淡路秀夫, “セラミックス材料強度学”, コロナ社 (2001) pp. 1-2.
- 2) 細川益男, 野城清, “ナノパーティクルテクノロジー”, 日刊工業新聞社 (2003) pp. 1-19.
- 3) “リチウムイオン電池用リン酸鉄リチウム正極材料の開発”, 三井造船技報, 188 (2006) pp. 21-25
- 4) 金村聖志, “リチウム二次電池の技術展開”, シーエムシー出版.
- 5) 吉野彰, “二次電池材料の開発”, シーエムシー出版 (2006) pp. 52.
- 6) 小久見善八, “最新二次電池材料の技術”, シーエムシー出版.
- 7) 吉田隆, “電池革新が拓く次世代電源”, エヌ・ティー・エヌ.
- 8) G. T. K. Fey, C. Z. Lu and T. P. Kumar, *J. Power Sources*, **115**, 332-345 (2003).
- 9) 芳尾真幸, 小沢昭弥, “リチウム二次電池”, 日刊工業新聞社 (2006) pp. 167.
- 10) “新エネルギー時代の二次電池とセラミックス材料”, ティー・アイ・シー (2003) pp. 84.
- 11) S. H. Kang, M. E. Stoll, D. Abraham, Y. K. Sun and K. Amine, *J. Power Sources*, **112**, 41-48 (2002).
- 12) S. Yajima, S. Miyamoto and R. Nishikawa, *J. Mater. Sci. Soc. Japan*, **34**, 230-235 (1997).
- 13) 福田憲二, 梅野達夫, 原陽一郎, マテリアルインテグレーション, 17, 46-47 (2004).
- 14) “高性能リチウムイオン二次電池負極用球晶黒鉛”, JFE 技報, 8 (2005) pp. 71-73.
- 15) S. H. Park and Y. K. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 431-434 (2004).
- 16) H. Fang, Z. Pan, L. Li, Y. Yang, G. Yan, G. Li and S. Wei, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1071-1073 (2008).
- 17) 工藤徹一, 日比野充宏, 本間格, “リチウムイオン電池の科学”, 内田老鶴圃 (2010) pp. 131.
- 18) 小久美善八, リチウム二次電池, オーム社 (2008) pp. 104.
- 19) C. Villevielle, M. V. Thournout, J. Scoyer, C. Tessier, J. O. Fourcade, J. C. Jumas and L. Monconduit, *Electrochim. Acta*, **55**, 7080-7084 (2010).
- 20) D. Guerard and A. Herold, *Carbon*, **13**, 337-345 (1975).
- 21) D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937-948 (1992).
- 22) P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. O. Fourcade, P. E. Lpens and J. C. Jumas, *J. Power Sources*, **119-121**, 626-630 (2003).
- 23) C. H. Chen, J. T. Vaughey and A. N. Jansen, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A102-A104 (2001).
- 24) J. Gao, J. Ying, C. Jiang and C. Wan, *J. Power Sources*, **166**, 255-259 (2007).
- 25) J. Huang and Z. Jiang, *Electrochim. Acta*, **53**, 7756-7759 (2008).
- 26) J. Gao, C. Jiang, J. Ying and C. Wan, *J. Power Sources*, **155**, 364-367 (2006).
- 27) 桜井修, 加藤誠軌, 窯業協会誌, **94**, 813-817 (1986).

- 28) 神崎修三, 平尾喜代司, 斉藤勝一, 大津賀望, 中川善兵衛, 浜野健也, 窯業協会誌, **91**, 81-86 (1983).
- 29) 石沢均, 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, **93**, 382-386 (1985).
- 30) 林滋生, 大津賀望, 秋山勝徳, 岡田清, 矢野豊彦, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 742-746 (1989).
- 31) Y. Xia, Y. Zhou and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593-2600 (1997).
- 32) M. Yamada, B. Dongying, T. Kodera, K. Myoujin and T. Ogihara, *J. Ceram. Soc., Japan*, **117**, 1017-1029 (2009).
- 33) M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, C. S. Johnson, *J. Solid State Chem.*, **125**, 274-277 (1996).
- 34) Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, H. Yan, A. Ahniyaz. M. Yoshimura, *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1411-1417 (2002).

## 謝辞

本研究は福井大学大学院工学研究科 荻原隆教授の懇切丁寧なご教示とご指導を仰ぎ、成し得たものであります。ここに、心より深く感謝申し上げます。

また、研究に際し、多大なご指導を賜りました福井大学大学院工学研究科 小形信男教授、中根幸治准教授および島田直樹助教に深く感謝申し上げます。

そして、本研究にあたり、小寺喬之特命助教には、実験の遂行と考察に関し、多くの助言をいただきました。また、実験装置の使い方をはじめ、多くのことに助言をいただいた、福井大学大学院工学研究科 明神賢一特命助教、中村高大特命助教に厚く感謝申し上げます。

そして、本研究に協力いただきました素材設計研究室の諸氏に心から感謝申し上げます。

最後に研究生生活を支えてくれた両親に深く感謝いたします。

2015 年 9 月

大村 卓也