

ポリアニオン系正極材料のナノ構造制御と高性能化

長崎大学大学院生産科学研究科
青野 慎太郎

電気自動車用動力源や自然エネルギー負荷平準用や瞬時電圧低下対策用の蓄電システム等に利用可能な高出力・高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池の開発が望まれている。Liイオン二次電池の高エネルギー密度化や高出力化には、高容量かつ高電位で充放電可能な正極活物質材料の開発とともに、活物質のLi挿入・脱離容量を理論値近くまで発現させ、また高速充放電を可能にする構造設計が必要であり、活物質のナノサイズ化とともに、イオンと電子が共に効率よくアクセスできるような活物質/カーボンナノ複合構造の創製が必要となる。

結晶構造中に XO_4 四面体($X = P, S, As, Mo, W, Si$ など)を有する正極材料はポリアニオン系正極材料と呼ばれ、酸化還元電位が高く、電気化学的安定性が高いため、次世代正極材料として注目されている。中でも $LiMnPO_4$ はレドックス電位が4.1 V vs. Li/Li^+ と高く、 Li_2MnSiO_4 は Mn^{2+}/Mn^{3+} および Mn^{3+}/Mn^{4+} の2電子反応の理論容量が333 mAh/gと大きいため、高エネルギー密度な材料として注目されている。しかし、これらの材料は電子伝導性とLiイオン拡散性が極めて低く、バルク結晶において理論値近くの容量や高速充放電特性の発現は困難である。近年、結晶のナノサイズ化とカーボンコートにより充放電特性の改善が試みられているが、容量および充放電レート特性ともにまだ不十分な状況にある。

本論文では、 $LiMnPO_4$ や Li_2MnSiO_4 について、ナノ結晶とカーボンからなるナノ複合体を新規に開発し、ナノサイズ化や効率的な導電パス形成による充放電特性の大幅な向上を検討した。

本論文は全6章から構成される。

第1章では、本研究の目的、既往の研究、および本論文の構成について述べた。

第2章では、マイクロ波を利用して、多孔カーボン細孔内で $LiMnPO_4$ ナノ結晶を数分程度と短時間で合成する新しい手法を開発した。得られた $LiMnPO_4$ /多孔カーボン複合

体の構造を種々の分析法で評価し、原料液の組成やマイクロ波の照射温度と時間を制御することにより、20 – 30 nm の LiMnPO_4 ナノ結晶を優先的に細孔内に析出させた LiMnPO_4 /多孔カーボン複合体を得ることに成功した。

第3章では、 LiMnPO_4 ナノ結晶/多孔カーボン複合体の充放電特性を評価し、 LiMnPO_4 結晶のナノサイズ効果について検討した。 LiMnPO_4 ナノ結晶/多孔カーボン複合体は LiMnPO_4 バルク結晶より高い放電容量と放電レート特性を示した。また、既報において最高性能を示していたカーボンコート LiMnPO_4 ナノ結晶と比較しても、同等以上の放電レート特性を示し、多孔カーボン細孔内に LiMnPO_4 ナノ結晶を担持したナノ複合構造形成が LiMnPO_4 の充放電特性の向上に有効であることを示した。また、ナノサイズ化することにより、 LiMnPO_4 あるいは MnPO_4 の固溶領域が広がり、 $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ の二相共存反応ではなく、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ の単相で反応しやすくなることを明らかにした。また、これに伴い、拡散係数も大きくなること、Li イオンの挿入・脱離反応の活性化エネルギーが低下することを見出した。

第4章では、フェノールプレポリマー・シロキサンハイブリッド材料を原料に用いて、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶/カーボン複合体を合成する新しい方法を開発した。フェノールオリゴマー部位とシロキサン部位の組成比を変化させて $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 結晶のサイズとカーボン量を制御し、また、焼成温度を変えて斜方晶や単斜晶の結晶系を制御した試料を得ることに成功した。また、シロキサン部位の重合によるゲル化を利用し、導電助剤となるカーボンナノチューブを複合化することにも成功した。

第5章では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶/カーボン複合体の充放電特性を評価した。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶/カーボン複合体は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ より高電位領域で放電し、初期充放電サイクルにおいて1電子反応以上の大きな放電容量を室温条件においても示すことを明らかにした。また、カーボンナノチューブと複合化することにより、さらに放電容量が増大し、またサイクル特性を改善できることを見出し、既報において最高性能のカーボンコート $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶と比較しても、電極中のカーボン含量が少なく、室温条件で同等の放電容量と最高レベルの容量維持率を達成することができた。また、斜方晶と単斜晶の試料の充放電特性の比較を初めて実験的に行い、単斜晶の試料は斜方晶の試料より高い放電容量を示すが、放電電位が低くなることを明らかにした。

第6章では、上記内容を総括し、将来の展望を述べた。