

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360405

研究課題名(和文) ナノ接合界面制御による電子導電性の改善とリチウム二次電池正極材料へのその応用

研究課題名(英文) Improvement of electronic conductivities by nao-junction interface control and its application to cathode materials of rechargeable lithium batteries

研究代表者

谷口 泉 (Taniguchi, Izumi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00217126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：低温噴霧熱分解法とボールミル粉砕法を用いた新規合成法により、ケイ酸塩系材料( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ,  $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ )およびピロ磷酸塩系材料( $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ,  $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ )の合成を、噴霧熱分解温度、合成雰囲気、焼成温度、粉砕時間、ボールミルの回転速度、および粉砕混合時間などの合成条件を変えて行い、合成された材料の物理特性および電気化学特性に対する合成条件の影響を検討した。合成した材料は、いずれも表面にカーボンがコーティングされた100 nm未満の一次粒子の凝集体であった。この材料を正極材料として、リチウム二次電池特性を評価したところ、良好な電池特性が得られた。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$  ( $M=\text{Fe}$  and  $\text{Mn}$ ) was carried out from a combination of low temperature spray pyrolysis and ball-milling at various synthesis conditions, such as spray pyrolysis temperatures, synthesis atmospheres, annealing temperatures, ball-milling times, rotational speeds and milling times. The effect of process conditions on their physical and electrochemical properties was discussed. Field-emission scanning electron microscopy and transmission electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy verified that the final samples are agglomerates of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  or  $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$  primary particles with less than 100 nm and that the carbon was well-distributed on the surface of the agglomerates.  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$  or  $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$  nanocomposite samples were used as an electrode material for rechargeable lithium batteries, and electrochemical measurements were carried out at room temperature. These cells showed good electrochemical properties.

研究分野：化学工学

キーワード：リチウム二次電池 正極材料 ナノ構造材料 珪酸マンガンリチウム 珪酸鉄リチウム 噴霧熱分解法  
ナノ複合化 ピロ磷酸鉄リチウム

## 1. 研究開始当初の背景

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO<sub>2</sub>)の解決、さらには低炭素社会の構築において、風力発電や太陽光発電のような再生可能エネルギーの導入に取り組むことは極めて重要である。しかしながら、これらの再生可能エネルギーの安定供給を確立する上でキーとなっているのが二次電池である。ところで、リチウム二次電池は、他の二次電池と比較して体積エネルギー密度および重量エネルギー密度が格段に大きいため、太陽光や風力発電で得られる電気エネルギーを安定供給するための系統連系用蓄電池として期待されている。しかしながら、このような大型電力貯蔵用の蓄電池として求められている、安全で安価で高性能なリチウム二次電池の開発は未だ全く不十分である。その理由として挙げられるのは、安価で安全で電池特性(高電気容量、サイクル安定性、高速充放電特性)に優れている正極材料が開発されていないということである。これまで開発および実用化された正極材料(LiCoO<sub>2</sub>:理論容量140mAh/g)は、資源確保、安全性、材料コストに問題があり、大型電力貯蔵用蓄電池に用いることは困難である。このような現状を踏まえて問題解決を探ると、資源的に問題が少なく飛躍的な高容量化の可能性を秘めたケイ酸マンガンリチウム(Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>:理論容量約330mAh/g)により、その問題解決を期待できる。しかしながら、この材料は電子およびイオン導電性が極めて低いため、現在のところ実用化の目処は全く立っていない。最近、Nazar et al. (Electrochem. Solid-State Lett., A170, 4(2001))や Yamada et al. (Nature Materials, 5, 357 (2006))のグループは、リチウムマンガンスピネル(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)や磷酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)において、材料をナノ粒子化し、リチウムイオンの拡散距離を短くすることで、イオン導電性の問題解決を行った。しかしながら、電子導電性の問題については、ナノ粒子表面への導電性物質付与の困難さ等から、明確な解決策がないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に開発した製造技術を改良して、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>ナノ粒子表面をナノスケールのカーボンで被覆したナノ構造・ナノ複合体粒子の合成を行う。さらに、合成したLi<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>ナノ材料とカーボンの接合界面における状態観察、表面構造解析、結晶構造

解析、さらには材料の電気化学特性の測定により、その電子導電性の改善メカニズムを学術的見地から明らかにする。これらの検討結果を踏まえて、最終的には、リチウム二次電池正極材料の電子導電性を改善するナノ接合界面制御技術を確立することを目的とする。

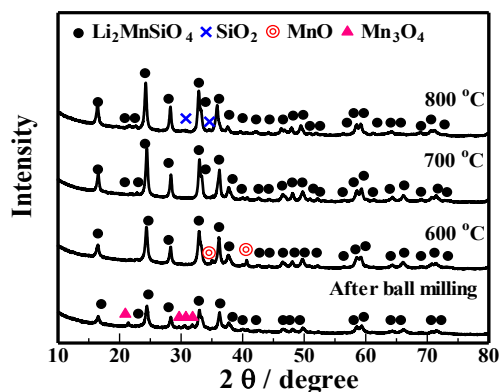
## 3. 研究の方法

低温噴霧熱分解法により組成が均一でアモルファスなLi<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>を合成し、これを、遊星ボールミルを用いて湿式でナノ粒子化するとともにカーボンとの複合化を、操作条件(噴霧熱分解温度、ボールミルの回転数、処理時間、溶媒の量、クエン酸等の有機酸の種類等)を変えて行う。さらに、合成した材料の高エネルギー分解能型高速X線検出器を装備したX線回折装置による結晶構造解析、ラマン分光分析、オージェ電子分光分析、FT-IR、SEM、TEMによるその表面および界面の構造解析を行う。また、合成した材料を正極材料として、負極に金属リチウムを用いたハーフセルを作製し、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタメトリー測定、正極の導電率測定、充放電サイクル試験により、ナノ接合界面における電気化学反応のメカニズムの解明を試みる。これらの結果から、優れた電池特性が得られるナノ接合界面制御法を確立する。

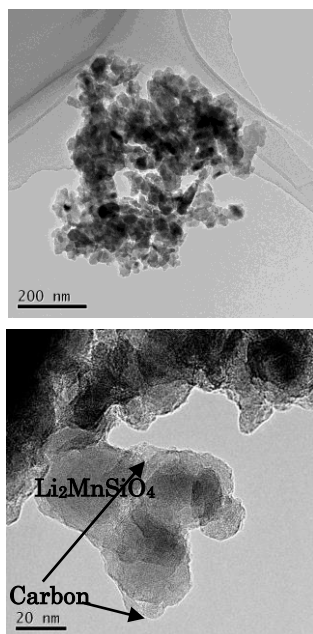
## 4. 研究成果

低温噴霧熱分解法とボールミル粉砕法を組み合わせた独自の合成法を用いて、LiMnSiO<sub>4</sub>/Cナノ複合体の合成を、噴霧熱分解温度、粉砕速度、粉砕時間、粉砕時におけるカーボンの添加量、粉砕混合処理後の焼成温度、焼成時間を変えて行った。その結果、それらの操作条件を最適化することにより、不純物相を含まない目的物質(合成温度700°C, Fig. 1)を合成することができた。この試料の粒子形態をSEMで観察したところ、約65 nmのLiMnSiO<sub>4</sub>一次粒子の凝集体(Fig. 2)であった。また、TEM-EDS分析により、カーボンの分布状態を観察したところ、凝集体表面にカーボンの存在を確認することができた。

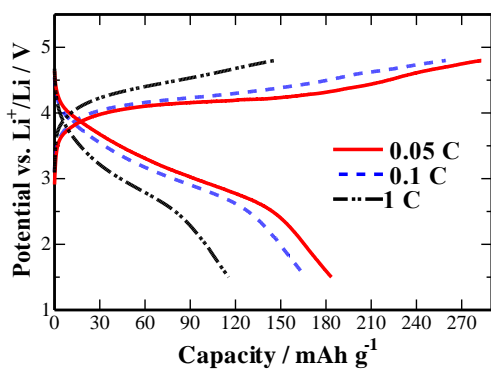
この試料を正極活物質として用い、負極にリチウム金属を用いたハーフセルを作製し、リチウム二次電池特性を調べた。その結果、0.05Cの充放電速度において197mAh/gの初期放電容量(Fig. 3)を得ることが出来た。この放電容量は、1モル電子以上の酸化還元反応が起きていることを示唆するものである。また、この材料のサイクル特性を調べたところ、放電容量はサイクル数が進むにつれ大きく減少した。この原因を明らかにするた



**Fig. 1** XRD patterns of the precursor powders prepared by spray pyrolysis at 400 °C and ball milled with acetylene black followed by heat treatment from



**Fig. 2** TEM images of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nanocomposites. The carbon content: 6.8

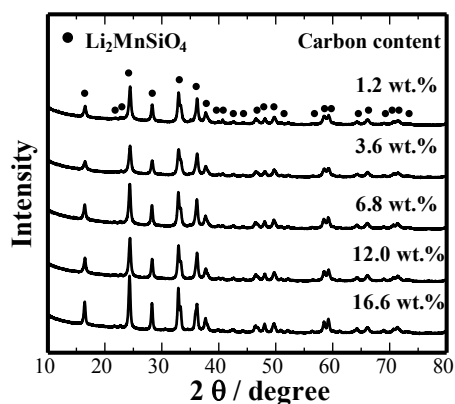


**Fig. 3** First charge-discharge curves of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nanocomposites at 0.05, 0.1 and 1 C, respectively.

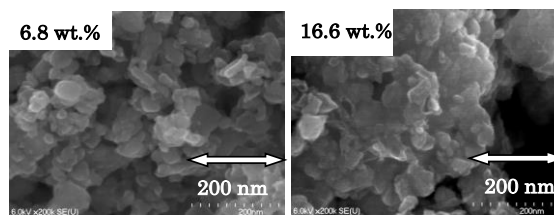
めに、1 サイクル後、3 サイクル後、5 サイクル後のセルを分解し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の結晶構造を、粉末 X 線回折を用いて調べたところ、回折ピークを確認することはできなかった。要するに、充放電プロセスにおいて正極活物質が非晶質になっていることが明らかとなった。この結果より、サイクル数に伴う放電容量の減少は、正極活物質 ( $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ) の非晶質化によるものと考えられる。なお、同じ結晶構造を有する  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  については、このような現象は見られなかった。

次に、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  の炭素源として、安価で容易に入手可能なショ糖を用い、その濃度を変えて  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  ナノ複合体の合成を試みた。合成された試料の粉末 X 線回折パターンを **Fig. 4** に示す。いずれのサンプルにおいても  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  の回折ピークを確認することができた。

**Fig. 5** にカーボンの含有率が 6.8 と 16.6 wt.% のサンプルの SEM 写真を示す。合成された  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  は、約 50 nm の一次粒子が凝集した二次凝集体であった。また、カーボンの含有率が大きくなると、凝集体の粒子径が大きくなっていることが確認できる。



**Fig. 4** XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nanocomposites at different carbon contents from 1.2 to 16.6 wt. %.

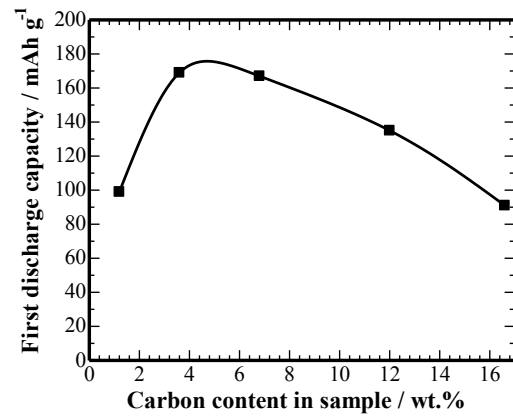


**Fig. 5** SEM images of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nanocomposites at carbon contents of 6.8 and 16.6 wt.%, respectively.

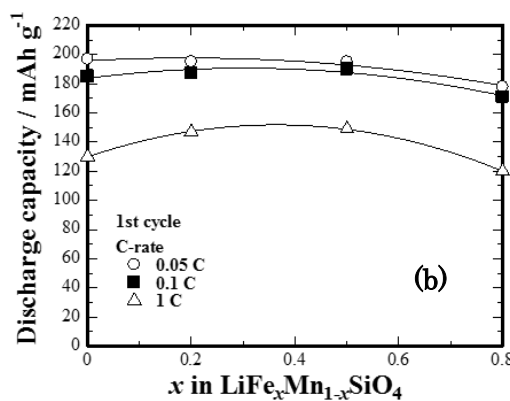
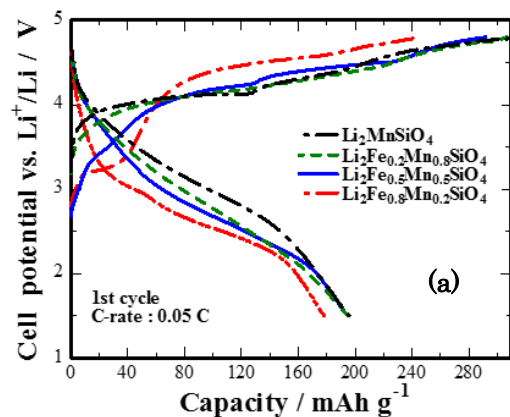
**Fig. 6** に試料のカーボン含有率とその初期放電容量の関係を示す。初期放電容量はカーボンの含有率が 3.6 wt.% まで増加するに伴い、168 mAh g<sup>-1</sup> まで増加するが、その後、さらにカーボン含有率が増加すると放電容量は減少する。これは、Fig. 5 から明らかなように、カーボン含有率が増加するに伴い凝集体の径が大きくなり、これによりリチウムイオンおよび電子の移動が阻害されたためだと考えられる。なお、炭素含有率が僅か 6.8 wt.% の Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C ナノ複合体が、前述の合成法により得られたアセチレンブラックを 7 wt.% 含む Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C ナノ複合体より、大きな初期放電容量を示した。これにより、カーボン源として安価で入手容易なショ糖が、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> を用いた電極の電子導電性の改善に有効であることが明らかとなった。

ケイ酸塩系正極材料の更なる電気化学特性の改善のために、Mn の一部を Fe で置換した Li<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub>/C ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ ) ナノ複合体の合成を試みた。その結果、Fe の置換量が  $x = 0.5$  において、合成された Li<sub>2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>/C ナノ複合体は最も大きな初期放電容量 (**Fig. 7**) を示し、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C ナノ複合体よりも良好なサイクル特性を示すことを明らかにした。特に、ショ糖を炭素源として用いて合成された Li<sub>2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub>/C ナノ複合体は、高速充放電条件 (1 C) においてこれまでに報告されていない大きな初期放電容量 (172 mAh g<sup>-1</sup>) を示すことを明らかにした。

なお、本研究では、同様な合成法を用いて、ピロリン酸鉄およびマンガンリチウム Li<sub>2</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Fe, Mn) とカーボンとのナノ複合体の合成も行い、その電気化学特性についても明らかにした。



**Fig. 6** Effect of carbon contents in Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C nanocomposites on their first discharge capacities at 0.1 C and room temperature.



**Fig. 7** (a) Charge-discharge curves of Li<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub>/C ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ ) nanocomposites at 0.05 C. (b) Plots of the first discharge capacities of Li<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>SiO<sub>4</sub>/C nanocomposites vs.  $x$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ ) at 0.05, 0.1 and 1 C.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) M. Hasumi, I. Taniguchi, Synthesis and characterization of  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7/\text{C}$  composite by a combination of spray pyrolysis and wet ball milling followed by annealing, *Mater. Lett.*, 134, 202-205(2014). 査読有, doi:10.1016/j.matlet.2014.07.037
- 2) B. Shao and I. Taniguchi, Synthesis of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  Nanocomposites for Lithium Battery Cathode Employing Sucrose as Carbon Source, *Electrochim. Acta*, 128, 156-162(2014). 査読有, doi:10.1016/j.electacta.2013.09.051.
- 3) B. Shao, Y. Abe and I. Taniguchi, Synthesis and Electrochemical Characterization of  $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) Nanocomposite Cathode for Lithium-ion Batteries, *Powder Technol.*, **235**, 1-8 (2013). 査読有, doi:10.1016/j.powtec.2012.09.040.
- 4) B. Shao and I. Taniguchi, Synthesis of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  Nanocomposite Cathodes for Lithium Batteries by a Novel Synthesis Route and Their Electrochemical Properties, *J. Power Sources*, **199**, 278-286(2012). 査読有, doi: 10.1016 /j.jpowsour. 2011.10.050.

[学会発表] (計 9 件)

- 1) B. Shao, I. Taniguchi. Synthesis of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  Nanocomposites for Cathode Materials of Lithium Battery, The 9th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies, Book of Abstract, Vol. 1, July 6, 2013. Narita(Japan)
- 2) I. Taniguchi, M. Hasumi, B. Shao. Synthesis and Characterization of  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  Cathode Materials for Lithium Batteries, 13th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Program & Book of Abstract, Vol. 1, Apr. 8, 2013. Pretoria(South Africa)
- 3) B. Shao, Y. Abe, I. Taniguchi. Preparation of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$  (M=Fe, Mn)

Nanocomposites by a Novel Synthesis Method for Lithium Battery Cathode, 13th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Program & Book of Abstract, Vol. 1, April 8, 2013. Pretoria(South Africa)

- 4) B. Shao, I. Taniguchi. Synthesis of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  Nanocomposites for Lithium Battery Cathode Employing Sucrose as Carbon Source, 13th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Vol. 1, April 8, 2013. Pretoria(South Africa)
- 5) 邵斌, 谷口泉. ケイ酸マンガシリチウムとカーボンの複合体材料の合成とそのリチウム二次電池特性, 第 53 回電池討論会, 第 53 回電池討論会講演要旨集, Vol. 1, p. 124, Nov. 15th, 2012. ヒルトン福岡シーホーク(福岡, 博多市)
- 6) 邵斌, 谷口泉. 炭素源としてショ糖を用いた  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  の合成とそのリチウム二次電池特性, 化学工学会第 44 回秋季大会, 化学工学会研究発表講演要旨集, Sep. 18<sup>th</sup>, 2012. 東北大学(宮城, 仙台市).
- 7) Bin Shao, Izumi Taniguchi. Electrochemical Properties of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  Nanocomposites Prepared by a Combination of Low Temperature Spray Pyrolysis and Wet Ball-milling with Heat Treatment, The 16th International Meeting on Lithium Batteries, Abstract of The 16th International Meeting on Lithium Batteries, Vol. 1, p. 416, Jun. 18<sup>th</sup>, 2012. ICC/Jeju,(Korea)
- 8) Bin Shao, Abe Yasuyuki, Izumi Taniguchi. Synthesis of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$  nanocompositecathode materials for lithium batteries by a novel synthesis route, The 16th International Meeting on Lithium Batteries, Abstract of The 16th International Meeting on Lithium Batteries, Vol. 1, p. 192, Jun. 18th, 2012. ICC/Jeju(Korea)
- 9) Maki Hasumi, Izumi Taniguchi. Synthesis of  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  Cathode Materials for Lithium Batteries by Spray Pyrolysis with Heat Treatment, The 16th International Meeting on Lithium Batteries, Abstract of The 16th International Meeting on Lithium

Batteries, Vol. 1, p. 581, Jun. 18<sup>th</sup>, 2012.  
ICC/Jeju(Korea)

〔図書〕(計1件)

- 1) 「リチウムイオン電池活物質の開発と電極材料技術」分担, サイエンス&テクノロジー, 谷口泉, pp.78-87(2014)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷口 泉 (Taniguchi Izumi)  
東京工業大学大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 00217126

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: