科学研究費助成事業

ॻ्राः २०१२ २२ २१ १

研究成果報告

平成 2 8 年 6 月 1 日	現住
機関番号: 32660	
研究種目: 基盤研究(C)(一般)	
研究期間: 2013~2015	
課題番号: 2 5 4 1 0 2 5 1	
研究課題名(和文)多元素系リチウムイオン二次電池正極材のコンビナトリアル高速スクリーニング	
研究課題名(英文)Combinatorial high-throughput screening for multi-element system lithium ion secondary battery cathode materials	
研究代表者	
藤本 憲次郎(FUJIMOTO, Kenjiro)	
東京理科大学・理工学部・准教授	
研究者番号:7 0 3 6 6 4 4 1	

4,100,000円

iFe1-xMnxCo0.1PO4の値が大きくなる傾向もみられた。これらの知見は、多元系新規機能材を探索する上で、大きな指

研究成果の概要(和文):リチウムイオン二次電池正極材の代替物質が探索されるなか、コンビナトリアル技術を駆使して多元系材料の探索を進め、層状岩塩構造を有するLi(Ni,Co,Ti)02では遷移金属サイトに10%のTiを含む物質群が優れたサイクル特性を有することを見出してきた。Ti置換効果は層状岩塩型に限らず、スピネル型化合物においても同様の挙動を示した。オリビン型構造ではLiFe1-x-yMackoyP04の初期放電容量において、Comの生物体にたべ、Co10%置換体L

研究成果の概要(英文): I have hitherto found that layered-type Li(Ni,Co)0.9Ti0.102 showed better cycle performance than the other Li(Ni,Co,Ti)02 using the high-through-put combinatorial materials preparation system and the conventional evaluation process for electrode property. The Ti-substitution effect was observed not only layered-type but also spinel-type oxides and so on. Also, in the exploration and characterization of olivine-type LiFe1-x-yMnxCoyP04, LiFe1-xMnxCo0.1P04 showed higher 1st discharge capacity than the other LiFe1-x-yMnxCoyP04 library. These results are promising information as guiding principle of materials design.

研究分野: 無機材料化学 コンビナトリアル化学

交付決定額(研究期間全体):(直接経費)

針になると期待する。

キーワード: リチウムイオン電池 層状岩塩型構造 オリビン型構造 オリビン型構造 多元系機能材料

1. 研究開始当初の背景

(1) リチウムイオン二次電池正極材

リチウムイオン二次電池正極材には LiCoO₂が初期から広く用いられている。 LiCoO₂は空間群 R-3mに属する層状岩塩構 造(α -NaFeO₂型)をしており、立方最密充填 した酸素(111)面の片側の八面体位置に Li+イ オンが、反対側の八面体位置に Co³⁺が交互に 配列し、c軸方向に Li 層と Co 層が交互に積 層した構造を持つ。更なる特性や安全性の向 上、コスト削減が求められ、LiCoO₂ 同型化 合物である LiNiO₂や、Coの一部または全て を Ni, Fe, Mn, Ti, Al などで置換した材料や オリビン型構造をもつ代替材料の研究が広 く行われている。

(2) コンビナトリアルケミストリー

コンビナトリアルケミストリーはノーベ ル化学賞を受賞した Merrifield により「架橋 して不溶化したポリマービーズ上に反応場 を設定し、あるアミノ酸を反応させて未反応 物を洗浄したのち、次のアミノ酸を反応させ て洗浄・分離・精製する方法を繰り返してタ ンパク質を合成する方法」を開発したことに 端を発することが知られている。実際には、 この同時期(1960年代)に Kennedy(J. Appl. Phys **36** (1965) 3808-3810.) $\stackrel{>}{\sim}$ Miller, Hanak らによってスパッタリング技術を活 用することで金属・無機材料の分野でも探索 技術として検討されてきた。しかし、当時は コンピュータや高速分析評価装置などのツ ールがなく, すぐに発展へ繋がる状況ではな かった。1986年よりこの15年間、ドライお よびウェットのそれぞれの分野で装置開発 が進み、上述(研究目的)のように申請者の グループでも装置開発そしてリチウムイオ ン二次電池正極材や酸化物熱電変換材料の 探索を行えるようになった。

(3)研究成果を踏まえ着想に至った経緯

これまでにウェットプロセスのひとつで ある静電噴霧堆積法を基盤技術としたコン ビナトリアル材料探索システムを開発し、実 際に LiCoO2 の同型多元素置換体の固溶領域 とその電極特性を調査してきた。一例として、 当該システムを用いて、擬四元系 Li-Ni-Co-Ti 系酸化物の状態図の作成と電極特性の調査 を進めてきた。状態図の作成では、層状岩塩 型構造は「リチウム」と「その他遷移金属の 総和」の元素比率が1:1で、かつ、「ニッ ケル&コバルト」と「チタン」の元素比率が 10:0~7:3の範囲で得られることがわ かり、Liuら(*Electrochemica Acta* **49** (2004) 1151)により示された研究範囲よりも広範囲 で層状岩塩型構造が得られることを見出し た。さらに電池特性評価を進めたところ、 Li(Ni,Co,Ti)O₂はLi(Ni,Co)O₂よりも良好な サイクル特性と低い初期放電容量を示した。 特に、遷移金属中の Ti 比が 10%のとき最も 良好なサイクル特性を示した。また、Ti 量の

増加に伴いカチオンミキシングの増加と結 晶子サイズの減少が確認された。

これらの結果を踏まえ、「Ti の置換量」、「遷 移金属の混合比」、それらにより左右される 「粒子特性」は電池特性と密接な関係がある ものと考えられ、その関係を詳細に見出すべ く、そして新たな代替材料を見出すべく、本 申請である「多元素系リチウムイオン二次電 池正極材のコンビナトリアル高速スクリー ニング」の着想に至った。

2. 研究の目的

LiCoO₂に代わるリチウムイオン二次電池 正極材の探索は、結晶構造制御や元素置換な どにより多くの系において検討がなされて いる。本申請では、コンビナトリアルテクノ ロジーを駆使して LiCoO2 や LiFePO4、 Li₂MnO₃ などの同型多元素置換体の固溶領 域とその電極特性を調査することを目的と する。このコンビナトリアルテクノロジーは 創薬の分野で広く用いられてきたが、この10 年で無機材料探索のための装置開発も進み、 実際に申請者の研究グループでも静電噴霧 堆積法を基盤技術として1日に100種類から なる試料群(ライブラリー)の作製を可能に してきた。これまでに LiCoO2 層状岩塩型複 合酸化物の Co サイト多元素置換体において 代替候補材料を見出してきたことから、その 知見を生かし、オリビン型結晶構造などを含 めた新規代替材料の創出を目指す

3.研究の方法

図1には本研究で用いた材料探索システム を示す。溶液プロセスのひとつである静電噴 霧堆積技術を基盤技術とした高速材料合成 システム(図右)を活用し、図左をイメージ とする反応図をコンビナトリアル高速粉末 X 線回折装置による相同定結果とICP 発光分光 分析法による組成分析結果から構築した。そ して、目的の結晶構造を有する組成について、 従来法の静電噴霧堆積法により粉体を作製 し、これを活物質として導電材および結着材 との混合から作製した正極を用いて三電極 式ビーカーセル、もしくはコイン型電池を作 製して電極評価を行った。



図1. コンビナトリアル高速材料探索概念図

(1) 層状岩塩(LiCoO₂)型:Li(NiCoFeTi)O₂ 反応図作成と電極特性

出発原料にはLiN0₃,Ni(N0₃)₂・6H₂0, Co(N0₃)₂・6H₂0,Fe(N0₃)₃・9H₂0の各硝酸塩お よびエタノール分散TiO₂ナノスラリーを用 い、これらを2-(2-n-ブトキシエトキシ)エタ ノールとエタノールの混合溶媒に溶解また は再分散させ0.2 mol/Lに調製した。これら の原料溶液を静電噴霧型コンビナトリアル システム"M-ist Combi"へ導入し、組成比 を10%ごと変化させた 66 試料からなる LiNi_{0.85}Ti_{0.15}O₂-LiFe_{0.85}Ti_{0.15}O₂ 粉末ライブラリを作製した。ライブラリは酸 素雰囲気下(150 mL/min.)、650および 700 ℃で焼成し、相同定にはコンビナトリア ルX線回折装置を、組成分析にはICP発光分 光分析法を用いた。

(2) オリビン (LiFePO₄)型: Li (Fe, Co, Mn)O₂ 反応図作成と電極特性

出発原料はLiN0₃, Fe (N0₃)₃·9H₂0, Mn (N0₃)₂· 6H₂0, Co (N0₃)₂·6H₂0 および H₃P0₄を用い、上記 混合有機溶媒中に溶解させ、0.2 mol/L に調 整した。これらを、(Li:Fe:P = 1:1:1), (Li:Mn:P = 1:1:1), (Li:Co:P = 1:1:1)の組 成になるように混合し、"M-ist Combi"シス テムへ導入した。なお、溶液混合時における 原料の凝集・偏析を抑制するため、各溶液に 1.2 mol/L の HC1を3 vol%加えた。ソフトウ ェアによる自動制御により、接地・加熱した 反応基板上に 66 種類の試料群を堆積させ、 500~700°C、Ar (97%) -H₂(3%)混合ガス雰囲気 下で2時間焼成した。試料群のX線回折パタ ーンと組成分析結果から反応図を作成した。

(3)スピネル型Li(Ni, Mn, Ti)₂0₄の探索と電極 特性

出発原料はLiNO₃, Ni (NO₃)₂・6H₂O, Mn (NO₃)₂・ 6H₂Oおよびエタノール分散 TiO₂ナノスラリー を用いた。これらを上記混合有機溶媒(体積 比 4:1)に溶解させ、各々0.2 mol/L に調整 した。そして、Li:Mn = 1:1, Li:Ni = 1:1, Li:Ti = 1:1 となる混合原料液体を^{''M-ist Combi^{''} システムへ導入した。これら混合原料液体においてLi 成分が 100%過剰(2 倍量)なのは、噴霧および焼成時における Li の飛散を考慮しているためである。ソフトウェアによる自動制御により、接地・加熱した YSZ基板上に試料群を堆積させ、酸素雰囲気下、700℃で 3 時間焼成した。}</sup>

4. 研究成果

(1) 層状岩塩(LiCoO₂)型:Li(NiCoFeTi)O₂
反応図作成と電極特性

図2には、酸素雰囲気下(150 mL/min.)、 650 および700 ℃で焼成したLiNi_{0.85}Ti_{0.15}0₂ – LiCo_{0.85}Ti_{0.15}0₂ – LiFe_{0.85}Ti_{0.15}0₂ 粉末ライブラ リの反応図を示す。焼成温度の上昇に伴い、 Feの固溶領域が拡大することが分かった。



図2. 擬三元 LiNi_{0.8}Ti_{0.2}O₂ - LiCo_{0.8}Ti_{0.2}O₂ - LiFe_{0.8}Ti_{0.2}O₂ - QC応図(700℃酸素雰囲気)

表1. LiNi_{0.425}Co_{1-y}Fe_yTi_{0.15}O₂の電極特性

650°C	Α	В	С	D
1 st Dis. Capacity/mAhg ⁻¹	135	137	146	104
Ret. Rate/% (50 cycles)	89	93	82	77
700°C	Α	В	С	D
700°C 1 st Dis. Capacity/mAhg ⁻¹	A 140	B 135	C 136	D 84

また、Fe 固溶量による電極特性の変化を観 察するために図○中の"A", "B", "C" そして "D"の組成において粉体を作製し、その電 極特性において電極特性評価を進めたとこ ろ、表1のように Fe 固溶量が遷移金属サ イトのなかで 10%以内であれば 135~140mAhg⁻¹を示し、かつ 50 サイクル 後の容量維持率も 90%を示すことがわか った。また粉体の焼成温度も 700℃が適し ていることを見出した。一方で Fe 固溶量 が遷移金属サイトに対して 10%を超える 場合、電圧降下を示すなど、構造安定性に 問題がある傾向も示され、以上の結果によ り、LiCoO2の Co サイトへの Ti や Fe の置換 量の制御が材料設計に大きく寄与する可能 性が見出された。

(2) オリビン (LiFePO₄)型: Li (Fe, Co, Mn)O₂ 反応図作成と電極特性

図3は擬三元系 LiFeP04-LiMnP04-LiCoP04 反応図を500,600,700℃の各温度域につい て作成したものである。500℃では全ての組 成で目的の構造であるオリビン型構造が得 られた。ただし、一部の組成条件ではLi3P04 の生成も見られ、これは焼成時間を増やすこ とで消滅することが確認された。600℃およ び700℃においても、全ての組成範囲でオリ ビン型構造の生成が確認された。しかし、Co リッチの組成では、分解反応が進行し、Co2P の生成も確認され、焼成温度が上がると、そ の領域は大きくなることが分かった。

図4は 600℃で焼成した LiFe_{1-x-}Mn_xCo_yPO₄ の初期放電容量を示す。Co を含まない LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ に比べ、Co を 10% 含む LiFe_{1-x}Mn_xCo_{0.1}PO₄ の初期放電容量が大きくな る傾向が見出された。それは、Kim ら[*Chem. Comm.* **46** (2010) 1305-1307.]が報告するよ うに、構造中にFe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺が存在するこ とで充放電に伴う酸化還元反応が促進され たと考えられる



図3. 擬三元 LiFePO₄-LiMnPO₄-LiCoPO₄反応図 (@500, 600, 700℃)



図4. LiFe_{1-x-},Mn_xCo_yPO₄の初期放電容量 (600℃焼成試料)

なお、従来技術である静電噴霧堆積法によ りオリビン型構造を有する試料を複数作製 した。

LiFePO₄について、静電噴霧堆積後、ペレッ ト成型した粉体をAr(97%)-H₂(3%)の混合ガス 中、熱処理温度 600℃、保持時間 2 時間で熱 処理したとき、Scherrer 法により結晶子サイ ズを算出すると58 nmの微粒子群であること が分かった。SEMによる微細構造観察でも 同様の傾向が示された。この LiFePO4の初期 放電容量は 0.1 C の充放電レートにおいて 139 mAh/g であることを示した。これは、 LiFePO4 の電池特性を見出した Padhi ら[.J. *Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1188-1194]の 容量(約0.012 Cで129 mAh/g)を凌ぐ。粒 子が微細になったことから、LiFePO4粒子内の Li⁺イオンの拡散が改善されたと考えられる。 このように、静電噴霧堆積法で微粒子を作製 することによる利点も見出すことができた。 同様のプロセスで LiFe0.9Mn0.1PO4 を作製し たところ、初期放電容量は138 mAh/g となり、 LiFePO4 と同等の容量が得られた。加えて、 Mn²⁺/Mn³⁺の酸化還元対に対応する 4 V 周辺の 高電位における充放電容量も観測された。しかし、Mn 置換量をさらに増加させると、容量は減少していく傾向が見られた。これは、LiMnPO₄の導電性(約 10⁻¹⁰ S/cm)が LiFePO₄(約 10⁻⁸ S/cm)に比べて低い[*J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1352-A1356] ためと考えられた。

LiCoPO₄を同条件において作製した結果、オ リビン型 LiCoPO₄に加えて、副生成物として 微量の Co₂P が生成した。ただし、適度な Co₂P の存在は、導電性の増加が期待される [*J. Phys. Chem.* **112** (2008) 8017-8023] ことか ら電極特性を調査したが、ほとんど放電容量 を得ることが出来なかった。

(3)スピネル型Li(Ni, Mn, Ti)₂0₄の探索と電極 特性

反応図では、遷移金属サイトに Mn が約 50% 以上含まれる領域でスピネル構造の固溶体 を得ることを確認した。

次に LiNi_{0.5}Mn_{1.5-x}Ti_x0₄の組成に着目して静 電噴霧堆積法により粉体を作製し、電極評価 を主なった結果が表 2 となる。上記(1),(2) と同様に Ti が遷移金属サイトのなかで 10% ほど固溶する条件のサイクル特性が優れて いる傾向を示した。

表2.LiNi_{0.5}Mn_{1.5-x}Ti_xO₄の電極特性(0≤x≤0.5)

x	放電容量(mAh/g)			容量維持率(%)		
	1st	20th	30th	20th	30th	
0	119	109	103	91	87	
0.1	117	114	110	97	93	
0.2	123	120	118	98	97	
0.3	110	102	99	93	90	
0.4	108	98	96	91	89	
0.5	93	80	78	86	83	

以上の(1)~(3)ように、既知の材料系におい て、さらに Ti や Fe などの遷移金属を加えた 多元素置換体では、置換量制御により特性の 向上がさらに期待でき、今後、結晶構造の詳 細な解析などを組み込むことで、より精度の 高い材料設計指針の提案が出来るようにな ると期待している。

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25件)

- Kenjiro FUJIMOTO, Mami YOSHIMURA, Yuta SHIMONISHI, Shigeki KOMINE and Yuki YAMAGUCHI, Electrode Property of Spinel-type LiNi_{0.5}Mn_{1.5-x}Ti_x0₄ (0≤x≤1.5) Prepared by Electrostatic Spray Deposition, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, in print (査読有)
- Miharu Iida, Tomoyuki Nakamura, <u>Kenjiro Fujimoto</u>, Yuki Yamaguchi, Ryuji Tamura, Tsutomu Iida and Keishi

Nishio, Thermoelectric Properties of Mg₂Si_{1-x-y}Ge_xSb_y Prepared by Spark Plasma Sintering, *MRS Advances* (2016) online (査読有)

DOI: 10.1557/adv. 2016. 332

- <u>Kenjiro FUJIMOTO</u>, Yuto ISHIDUKA and Yuki YAMAGUCHI, *In-situ* observation of nitrogen monoxide adsorption on perovskite-type *M*TiO₃ (*M* = Sr, Ba), *Journal of the Ceramic Society of Japan* 24[5] (2016) 579-583. (査読有) DOI: 10.2109/jcersj2.15281
- Kenjiro Fujimoto, Minoru Gibu, Yuki Yamaguchi and Keishi Nishio, Phase relation and thermoelectric property of Ca_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Ni_yO₃ (0≤x, y≤0.1), MRS Advances (2016) online (査読有) DOI: 10.1557/adv.2016.173
- 藤本 憲次郎, 伊佐 拓人, 櫻井 はるか, 山口 祐貴, 西尾 圭史, 伊藤 滋, 静電 噴霧熱分解法による Ca₃(Co, M) 409+8 型熱 電材料(M;A1, Cu)の作製と評価, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 62(4) (2015) 175-184. (査読有) DOI: 10.2497/jjspm. 62.175
- Kenjiro FUJIMOTO, Shogo YOSHIDA, Yuki 6. YAMAGUCHI and Shigeru ITO, Preparation and Thermoelectric Properties of Perovskite-Type $A_xCa_{1-x}B_yMn_{1-y}O_{3-}$ (a;La,Bi,Y,Sr)(b;Ni,Ti,V) thin-Films bv Electrostatic Spray, Key Engineering Materials 617 (2014)256-259. (査読有) DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM . 617. 256
- Kenjiro FUJIMOTO, Kenji TAKAMORI, Yuki YAMAGUCHI and Shigeru ITO, Single crystal growth and structure refinement of hollandite-type K_{1.98}Fe_{1.98}Sn_{6.02}O₁₆, *Journal of Crystal Growth* **390** (2014) 88-91. (査読有) **DOI:** 10.1016/j.jcrysgro.2013.12.031
- Kenjiro FUJIMOTO, Chihiro YAMAKAWA, Yuki YAMAGUCHI and Shigeru ITO, Correlativity of nitrogen oxide adsorption mechanism and crystal structure in hollandite-type compounds, *Materials for Renewable* and Sustainable Energy 3:19 (2014). (査読有)

DOI: 10.1007/s40243-013-0019-9

- Kenjiro FUJIMOTO, Toru TAGUCHI, Shogo YOSHIDA, and Shigeru ITO, Design of Seebeck coefficient measurement probe for powder library, ACS Combinatorial Science 16(2) (2014) 66-70. (査読有) DOI: 10.1021/co400030u
- 10. Kenjiro FUJIMOTO, Yosuke SHIMURA and

Shigeru ITO, Establishment of pseudo-ternary LiO_{0.5}-NiO-MnO₂ phase diagram by combinatorial wet process, *ACS Combinatorial Science* **15**(12) (2013) 626-630. (査読有)

DOI: 10. 1021/co400032p

他 15 件

〔学会発表〕(計 144 件)

- 南部公平・芳野大喜・山口祐貴・藤本憲 次郎, LiNi_{0.8}Ti_{0.2}O₂ - LiCo_{0.8}Ti_{0.2}O₂ -LiFe_{0.8}Ti_{0.2}O₂ 擬三元系反応図の作成およびLiNi_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O₂の充放電特性, 日本セラミックス協会2016年年会, 2016.3.16, 早稲田大学(東京都新宿区)
- 森明寛・山口祐貴・伊藤滋・藤本憲次郎, Li₂MP₂0₇ (M=Fe, Mn, Ni, Co)の反応図の作 成と電極評価,第 54 回セラミックス基 礎科学討論会,2016.1.7,アバンセ(佐 賀県佐賀市)
- 3. <u>Kenjiro Fujimoto</u>, Yuki Yamaguchi, Advantage Effect of Multielement Substitution in Candidate Cathode Materials Exploration for Lithium Ion Secondary Battery, 2015 MRS Fall Meeting and Exhibision, 2015.11.30, Boston (USA)
- Minoru Gibu, Yuki Yamaguchi, Keishi Nishio, <u>Kenjiro Fujimoto</u>, Improvement Study for the Electrical Conductivity Evaluation of Powder Library, 2015 MRS Fall Meeting and Exhibision, 2015. 12. 2 Boston (USA)
- 5. **藤本憲次郎**・榎修平・山口祐貴, リン酸 鉄マンガンリチウムの Co 置換効果, 無 機マテリアル学会第 131 回講演会, 2015.11.5, ウインクあいち(愛知県名古 屋市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕 〇出願状況(計 0件)

○取得状況(計 件)

[その他]

ホームページ等 http://www.rs.noda.t

http://www.rs.noda.tus.ac.jp/iflab/inde x-ja.htm

 6.研究組織
(1)研究代表者 藤本 憲次郎 (FUJIMOTO, Kenjiro)
東京理科大学・理工学部・准教授 研究者番号:70366441

他 139 件