

長岡技術科学大学 博士学位論文

リチウムイオン二次電池用ケイ酸塩系
ガラスセラミックス正極材料の創製
に関する研究

長岡技術科学大学大学院 工学研究科

エネルギー・環境工学専攻

富樫 拓也

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	
1.2	リチウムイオン二次電池(LIB)の原理・構成	
1.2.1	現行の LIB の長所ならびに短所	
1.2.2	LIB 正極材料の報告例	
1.2.2.1	LIB における結晶性正極材料の報告例	
1.2.2.2	LIB における非晶質正極材料の報告例	
1.3	溶融急冷法・結晶化ガラス(ガラス結晶化法)の特徴と利点	
1.4	本論文の目的	
1.5	参考文献	
第2章	$\text{Li}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価	19
2.1	緒言	
2.2	実験方法	
2.2.1	$\text{Li}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系における結晶化機構並びに特性評価	
2.2.1.1	$\text{Li}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系急冷固化物の作製	
2.2.1.2	アモルファス状態の確認	
2.2.1.3	熱重量-示差熱分析(TG-DTA)	
2.2.1.4	結晶化ガラスの作製と析出結晶の同定	
2.2.1.5	密度測定	
2.2.1.5.1	Archimedes 法	
2.2.1.5.2	ピクノメーター法	
2.2.1.6	電気伝導度測定(交流インピーダンス法)	
2.2.1.7	試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および元素分析	
2.2.1.8	初期充放電試験(電池性能試験)	
2.2.1.8.1	正極電極の作製	
2.2.1.8.2	試験電池(フラットセル)の作製	
2.2.1.8.3	電池性能試験(初期充放電試験)	

2.2.2 LiFeSiO₄ 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係解明

2.2.2.1 冷却固化物の作製

2.2.2.2 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)

2.2.2.3 析出結晶の同定

2.2.2.4 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による試料観察

2.2.2.5 電気伝導度測定(交流インピーダンス法)

2.2.2.6 初期充放電試験(電池性能試験)

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構並びに特性評価

2.3.1.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系急冷固化物の作製および状態の確認

2.3.1.1.1 System I : $xLi_2O - \left(\frac{100-x}{3}\right)Fe_2O_3 - 2\left(\frac{100-x}{3}\right)SiO_2$ (mol%) に関して

2.3.1.1.2 System II : $\left(\frac{100-y}{3}\right)Li_2O - yFe_2O_3 - 2\left(\frac{100-y}{3}\right)SiO_2$ (mol%) に関して

2.3.1.1.3 System III : $\left(\frac{100-z}{2}\right)Li_2O - \left(\frac{100-z}{2}\right)Fe_2O_3 - zSiO_2$ (mol%) に関して

2.3.1.1.4 System IV : $2\left(\frac{100-z'}{3}\right)Li_2O - \left(\frac{100-z'}{3}\right)Fe_2O_3 - z'SiO_2$ (mol%) に関して

2.3.1.2 結晶化ガラスの作製および析出結晶相の同定

2.3.1.3 密度測定結果

2.3.1.4 電気伝導度測定結果

2.3.1.5 試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および元素分析結果

2.3.1.6 System I : $xLi_2O - \left(\frac{100-x}{3}\right)Fe_2O_3 - 2\left(\frac{100-x}{3}\right)SiO_2$ (mol%)

における初期充放電測定結果

2.3.2 LiFeSiO₄ 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係解明

2.3.2.1 冷却固化物外観写真

2.3.2.2 冷却速度と熱的安定性の関係

2.3.2.3 冷却速度と析出結晶相の関係

2.3.2.4 冷却速度と析出相形態の関係

2.3.2.5 冷却速度と電気伝導度の関係

2.3.2.6 初期充放電試験の結果

2.4 結言

2.4.1 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系における結晶化機構並びに特性評価

2.4.2 LiFeSiO_4 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係説明

2.5 参考文献

第3章 Mn 置換 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶の創製と電気化学特性評価・・・・・・・・・・ 77

3.1 緒言

3.2 実験方法

3.2.1 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 系急冷固化物の作製

3.2.2 アモルファス状態の確認

3.2.3 熱重量・示差熱分析(TG-DTA)

3.2.4 結晶化ガラスの作製と析出結晶の同定

3.2.5 電気伝導度測定

3.2.6 初期充放電試験(電池性能試験)

3.2.7 試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および元素分析

3.3 結果と考察

3.3.1 プレス急冷による試料の作製結果

3.3.2 プレス急冷し作製した試料の熱安定性の評価

3.3.3 ガラスの熱処理による析出結晶について

3.3.4 プレス急冷試料の電気伝導度

3.3.5 初期充放電試験結果

3.3.6 充放電後試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察結果

3.4 結言

3.5 参考文献

第4章 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価・・・・・・・・・・ 101

4.1 緒言

4.2 実験方法

4.2.1 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラスの作製

4.2.1.1 $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)$ (mol%)ガラスの作製

4.2.1.2 フッ素置換 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot 2x\text{LiF}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)ガラスの作製

4.2.2 アモルファス状態の確認

4.2.3 熱重量・示差熱分析(TG-DTA)

4.2.4 作製したガラスの結晶化挙動と析出結晶の同定ならびにガラス中の Fe^{3+} の還元

4.2.4.1 結晶化挙動と析出結晶

4.2.4.2 ガラス中の Fe^{3+} の還元

4.2.5 ガラス構造の確認

4.2.5.1 X線光電子分光(XPS)スペクトル測定

4.2.5.2 顕微ラマン散乱スペクトル測定

4.2.6 密度測定

4.2.7 電気伝導度測定

4.2.8 初期充放電試験(電池性能試験)

4.2.8.1 正極電極の作製

4.2.8.2 試験電池(フラットセル、コインセル)の作製

4.2.8.3 電池性能試験

4.2.9 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による試料観察

4.2.10 走査型電子顕微鏡(SEM)による粒径観察

4.3 実験結果および考察

4.3.1 $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)(415LFS)ガラス正極の創製と評価

4.3.1.1 415LFS ガラスの結晶化挙動(T_p 以上)

4.3.1.2 415LFS ならびに 415LFB、415LFP ガラスの結晶化挙動(T_p 以下)

4.3.1.3 415LFS、415LFB、415LFP ガラスの還元熱処理の効果とガラス構造との関係

4.3.1.3.1 XPS 測定によるガラス中の Fe^{3+} 、 Fe^{2+} の割合の評価

4.3.1.3.2 Fe^{2+} への還元による諸物性(密度、電気伝導度、熱物性)への影響

4.3.1.3.3 還元熱処理とガラス構造

目次

4.3.1.4	Fe ²⁺ への還元による電池特性への影響	
4.3.1.5	充放電前後のガラス正極における結晶析出の有無と鉄価数評価	
4.3.2	フッ素置換(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%)ガラス正極の創製と評価	
4.3.2.1	(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%)ガラス化範囲と結晶化挙動	
4.3.2.1.1	急冷試料のガラス化の確認	
4.3.2.1.2	(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%, x=5-20)ガラスの結晶化挙動	
4.3.2.2	(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%, x=0-15)のガラス構造	
4.3.2.2.1	ラマン測定	
4.3.2.2.2	XPS 測定	
4.3.2.3	(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の電気伝導度評価	
4.3.2.4	(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の電池特性評価	
4.4	結言	
4.4.1	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%)(415LFS)ガラス正極の創製と評価	
4.4.2	フッ素置換(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂ (mol%)ガラス正極の創製と評価	
4.5	参考文献	

第5章 総括	157
原著論文	162
研究発表・業績等	163
謝辞	169

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 はじめに

現在、スマートフォンやノートパソコンなどの携帯電子機器の電源として、主にリチウムイオン二次電池(LIB)が使用されている。LIBは、1991年にソニー・エナジー・テックにより商品化されて以来、現在では二次電池販売総数の63%を占めている(Fig.1.1)¹⁾。このように、鉛蓄電池などの他の蓄電池に比べてLIBの普及数が多い理由としては、Fig.1.2に示す通り、他の二次電池と比較して単位重量・単位体積当たりのエネルギー密度が高い²⁾ためであると考えられる。そのため、同電池容量において他の蓄電池よりも小型化、軽量化が可能であり、携帯電子機器の普及に伴いLIB販売数も急増したと推測される。一方で、現行のLIBには可燃性有機溶媒や、熱的に不安定な LiCoO_2 正極が使用されているため、安全性やコスト面、環境調和性において潜在的な問題がある。

現在では、地球環境問題の対策として省エネルギー化が推進されてきており、電気自動車の普及やスマートグリッド社会の構築が注目されている。このような社会要求の変化に伴い、小型携帯電子機器電源としておもに使用されているLIBを、電気自動車電源やスマートグリッド社会構築において重要な大型蓄電池へ応用・利用することが提案されている。一方で、現行のLIBをそのまま大型化した場合、上記で述べた安全性・コスト・環境調和性に関する問題が顕著化すると考えられ、代替材料などの研究・開発が重要である。

本研究では、正極材料に LiCoO_2 を使用することにより生じる問題を解決するため、元素戦略上有利なケイ素を用いた新規正極材料の創製を目的とした。本研究により、全世界的なエネルギー問題の解決の一助となることを目指す。

詳細な背景などに関しては次項以降に記す。

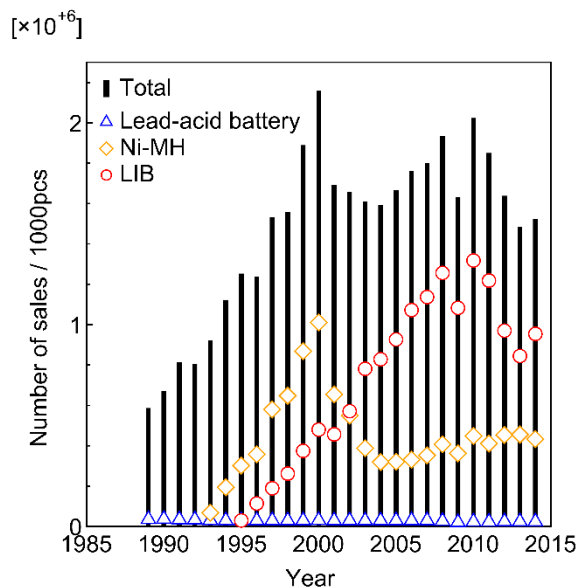


Fig.1.1 電池販売総数とその内訳(Ref.1 よりグラフ化)

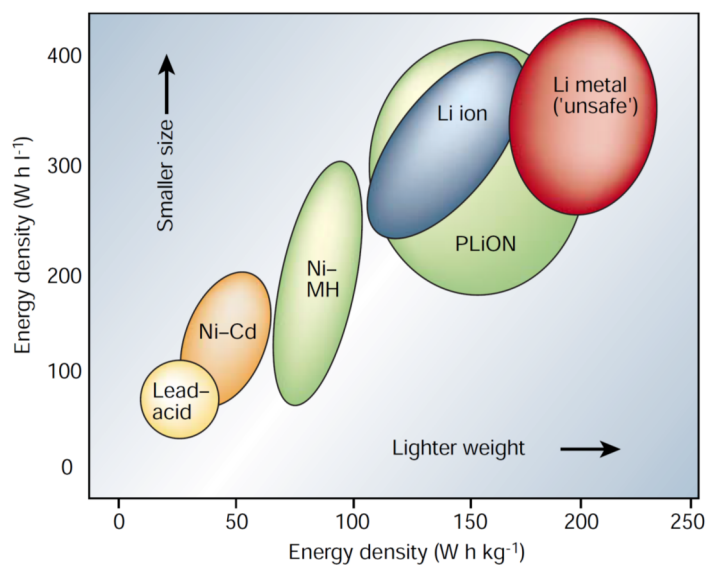
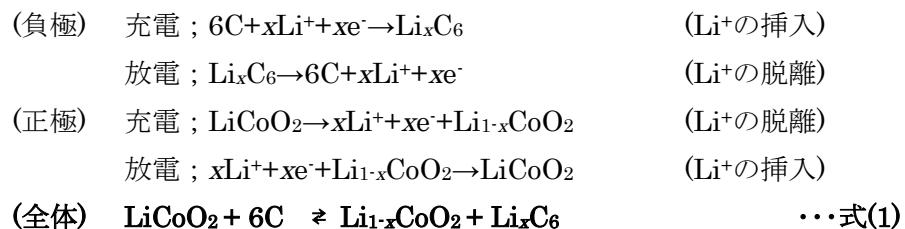


Fig.1.2 各種二次電池のエネルギー密度の関係 ²⁾

1.2 リチウムイオン二次電池(LIB)の原理・構成

現行の LIB の基本構成を、Fig.1.3 に示す。正極活物質はコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極活物質はカーボン(C)、電解液には LiPF_6 有機溶媒溶液が主に使用されている。正極/負極の間は、電子的な短絡を防ぐためにセパレータにより絶縁されている(但し、 Li^+ イオンは通過可能である)。実際に電気化学反応が行われる物質を”活物質”といい、各活物質における充放電時の電気化学反応は以下の通りである。



第1章 序論

(1)式に示す通り、充放電は Li^+ イオンの各活物質への脱挿入に伴い進行する。充電時では、外部電場の印加により、正極活物質(結晶)から Li^+ が脱離し電解液内を移動し負極中に挿入される。放電時では、逆に Li^+ が負極から正極に移動する。この充放電時に伴う電子を電池外部に通すことにより、二次電池として利用している。但し、 LiCoO_2 正極活物質においては、 0.5mol (式(1)において $x=0.5$)以上の Li^+ が結晶中から抜けてしまうと、結晶構造が不安定となるために、通常は $x=0\sim0.5$ の範囲にて使用される (§1.2.2.1)。

電解液に非水溶系の有機溶媒が使用されている理由については、LIB の作動電圧が $3\sim4\text{V}$ 程度であることに起因する。この電池に水溶系の電解液を用いると溶媒(水)の電気分解が生じてしまうこと、また Li が水に溶けると LiOH が生じ強アルカリ性溶液となるため腐食の問題が生じることなどから、二次電池としての利用が困難となる。そのため、通常の LIB には有機溶媒が用いられる。

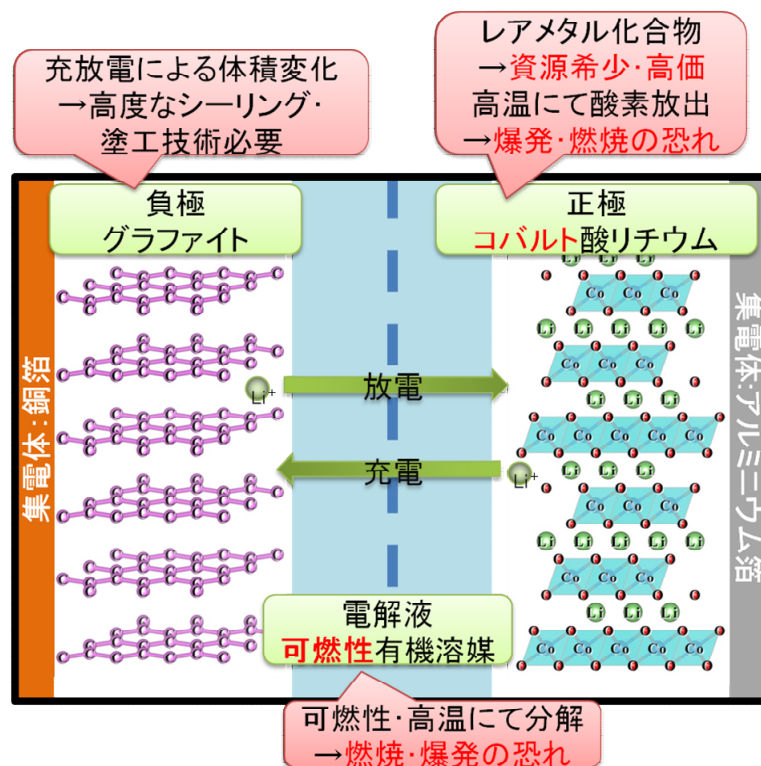


Fig.1.3 LIB の模式図と各部材における問題点

1.2.1 現行の LIB の長所ならびに短所

LiCoO₂ 正極が用いられている現行の LIB の長所は、以下の通りである³⁾。

- ① 平均放電電圧が 3.6・3.7V と高く、他の電池に比べ使用本数を減らすことが可能
- ② エネルギー密度が高く、小型化・軽量化が可能
- ③ 自己放電が少なく、充電後に放置しても容量低下が少ない
- ④ メモリー効果がないため、継ぎ足し充電の使用に問題がない
- ⑤ 使用温度が広い(一般的に-20°C~60°C)
- ⑥ 充放電サイクル寿命が長い

一方で、短所としては以下の点が考えられる。

- ① LIB は水の分解電圧よりも高電圧(~3.7V)にて動作させること、また電解質の LiPF₆ は水と反応し分解してしまうため、LIB 作製時には低湿度環境が必要
- ② 可燃性有機溶媒の使用に加え、高エネルギー密度を有しているため、安全性に懸念
- ③ 高コスト
- ④ 低環境調和性
- ⑤ キャパシタと比較して高速充放電に適さない

上記短所のうち問題点②、③、④は正極活物質に LiCoO₂ が使用されていることに関係する。§1.1 でも述べたとおり、これらの問題は電池の大型化に伴い顕著化すると考えられ、新規正極材料の開発が重要である。正極材料の研究の主流としては、①既報の正極材料の特性向上(粒子の微粉化、結晶中への元素のドーピング・置換、粒子表面のコーティングなど)、②新規正極材料の創製、③脱 LIB(ナトリウムやアルミニウムといった別の元素を利用した二次電池の開発、リチウム・空気電池のような充放電機構の異なる新型二次電池の開発)、のような 3 通りの方向性が存在する。次項において、LIB の正極材料に関して詳細に述べる。

第 1 章 序論

1.2.2 LIB 正極材料の報告例

LIB 正極は材料の観点から、無機結晶性正極材料、無機非晶質正極材料、有機正極材料の 3 つに大別される。Table 1.1 に、各材料における長所と短所を示す。

Table 1.1 材料の観点から見た各種正極材料における長所と短所と材料例⁴⁻⁹⁾

材料	長所	短所
結晶	結晶構造により種々の電気化学特性 <small>例: Li (Ni_{0.5}Mn_{1.5}) O₄ 結晶⁴⁾ 5V 級正極材料として知られている</small> 良熱的安定性 (例: LiFePO ₄ ⁵⁾) 高エネルギー密度	組成設計に制限 高い生産コスト <small>〔合成に高温や長時間、高純度な試薬が必要なため〕</small>
有機物	原材料豊富 <small>(主な構成元素は C, H, O の為, 例: ピレン化合物⁶⁾)</small> 軽量	多段階合成が必要 熱に弱い
非晶質 (ガラス)	柔軟な組成設計が可能 非常に簡便に合成が可能 大きな自由体積	構造との関係など殆ど未知 <small>〔V₂O₅, B₂O₃, P₂O₅ ガラスに関して 若干報告例があるのみ⁷⁻⁹⁾〕</small>

各材料においてそれぞれ、長所と短所が存在する。現在の正極材料開発の主流は結晶性正極材料であり、様々な新規代替正極材料(結晶)が報告されている。結晶性正極材料ならびに非晶質正極材料に関しては次項以降に記述するが、ここでは正極材料全般に対して要求される事項を以下に列挙する¹⁰⁾。

- (1) 高放電電圧(高酸化力)
- (2) 高エネルギー密度(単位体積、単位重量あたり)
- (3) 優れた可逆性
- (4) 良好な環境調和性(低毒性、豊富に存在する元素の利用)
- (5) 安全性(低毒性、熱的安定性、化学的安定性)
- (6) Li⁺イオンの脱挿入可能
- (7) Li⁺イオンの脱挿入に伴う、正極材料活物質中での電荷補償が可能(多価遷移金属イオンの存在)
- (8) Li⁺イオンや遷移金属イオンを固体として安定化できるカウンターアニオンの存在

以上 8 点の内、特に(2)、(4)、(5)に関しては近年特に重視されつつある。これらの要求こと項の達成と構造(組成、結晶構造やモルフォロジーなど)は大きく関係しており、次項に結晶性正極材料ならびに非晶質正極材料に関して記述する。

1.2.2.1 LIB における結晶性正極材料の報告例

これまでに報告されている主な結晶性正極材料の例を Table 1.2 に、VESTA²⁰⁾により描画した結晶構造模式図を Fig1.4(a)-(c)に示す¹¹⁻¹⁹⁾。

Table 1.2 無機結晶性正極材料例

結晶構造	主な無機結晶正極材料例 ¹¹⁻¹⁹⁾
層状岩塩型	LiCoO_2 , LiNiO_2
オリビン型	LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4
スピネル型	LiMn_2O_4 , LiFeSiO_4
単斜晶NASICON型	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
その他	LiFeBO_3 , $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$

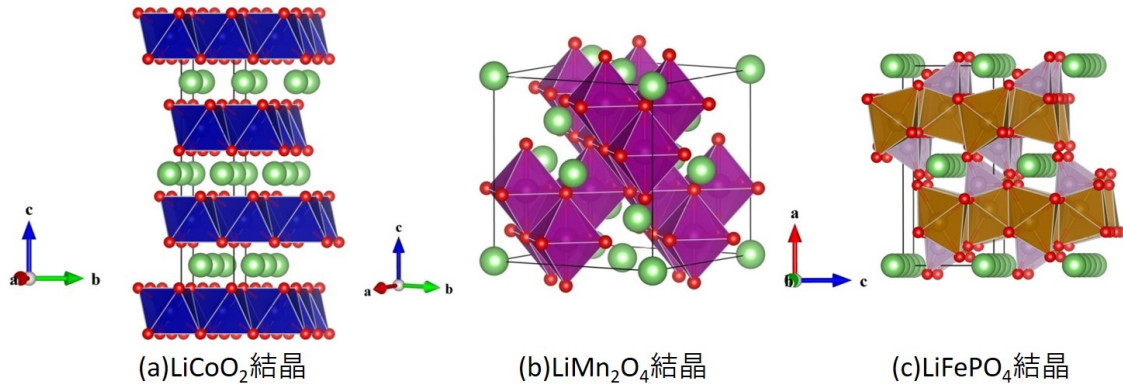


Fig.1.4 無機結晶性正極材料の結晶構造((a) LiCoO_2 結晶、(b) LiMn_2O_4 結晶、(c) LiFePO_4 結晶)、図中：緑色球は Li、赤色球は O、青色球は Co、紫色球は Mn、黄色球は Fe を意味

各結晶構造における大きな違いは、結晶構造の安定性と電気伝導度である。以下、各結晶構造について記述する。

層状岩塩型の結晶(六方晶系、空間群 $R\bar{3}m$)には、 LiCoO_2 や LiNiO_2 といった結晶が例としてあげられる。結晶構造は Fig.1.4(a)に示すとおり、 CoO_6 -8 面体により構成される 2 次元平面層間に Li が位置する結晶構造となっている。そのため、充放電に伴う電子とリチウムの移動経路が独立に確保されている。さらに、層状岩塩構造型のためリチウムの移動経路は 2 次元方向に存在し、他の結晶に比べて比較的高い電気伝導(10^{-4}Scm^{-1})²¹⁾を有する。充電に伴い Li が脱離した際には、酸化物イオン間のファンデルワールス力により結晶構造は維持されるが、熱的に不安定な状態となる。そのため、この状態(充電状態)のまま加熱

第1章 序論

されると、結晶構造が破壊し O_2 ガスが発生するため²²⁾、安全性の観点から問題のある構造といえる。現在主に利用されている Li_xCoO_2 結晶においては、室温状態でおよそ $x=1-0.7, 0.3-0$ の範囲では六方晶系であるが、 $x=0.7-0.3$ 組成においては結晶構造が六方晶系から単斜晶系に転移することが知られている²³⁾。そのため、100%の充放電($x=0-1$)を繰り返してしまうと、 $x=0.5$ 付近で生じる結晶相転移によるエネルギー損失、および体積変化に伴う結晶の破壊により充放電容量の劣化が生じてしまう。このことはサイクル特性の劣化につながるため、現行の LIB では理論容量の半分程度(50%の充放電, $x=1-0.5$)でできるように充放電が制御されている。このことは実際に利用しない Li が結晶中に 0.5mol 存在することを意味し、放電容量やコストの面から不利である。

オリビン型構造(斜方晶系、空間群 $Pmna$)の一般表式は M_2XO_4 であるが、LIB においては $MM'XO_4$ の形式をとる結晶が用いられる。Fig.1.4(c)に示すとおり、 $MO_6 \cdot 8$ 面体と $PO_4 \cdot 4$ 面体の頂点あるいは稜共有による結合が基本骨格となっているため、熱的・構造的に安定な結晶となっている。Li の拡散は b 軸への 1 軸方向のみであることが知られている。また、各々の多面体は強固な共有結合性を有しているため、電子の伝導も低い。これらのことから、この結晶の電気伝導性は他の結晶構造に比べて低い($\sim 10^{-9} S cm^{-1}$)²¹⁾という欠点が存在する。この結晶構造においては、 $LiFePO_4$ 結晶が特に注目されている。この結晶は 1997 年に Padahi らにより報告された結晶であり¹⁴⁾、遷移金属として鉄を利用した結晶のため環境調和性・コストの面において非常に有利である。その反面、前述の通り電気伝導度が $10^{-9} S cm^{-1}$ と低いことが報告されている^{21,24)}。この低電気伝導性は粒子の炭素被覆(カーボンコーティング)、微粒子化、多価イオンドープにより改善することが知られている^{24,25)}。一方で、 $LiFePO_4$ に含まれる P は、地殻中の存在割合が鉄などに比べて圧倒的に存在量が少ない(Fig.1.5)²⁶⁾。

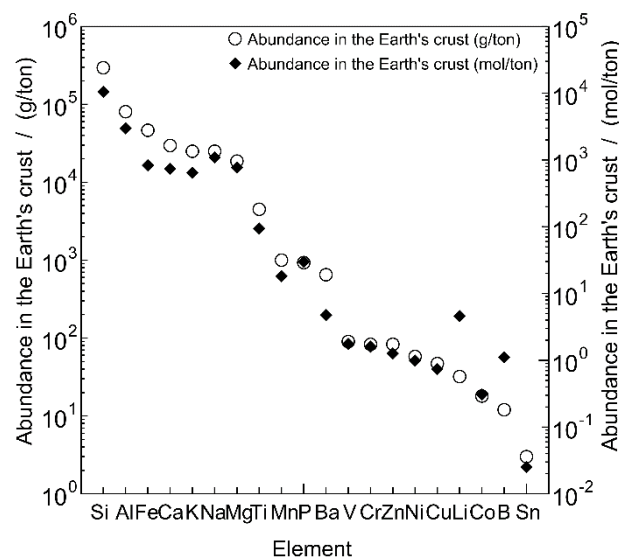


Fig.1.5 各元素の地殻中の存在量(Ref.26 よりグラフ化)

第1章 序論

なお、Li に関しても地殻中での存在量は少ないものの、Li は海水や地熱水(温泉水)などに微量成分として含まれているため、地球上での存在量を考えると十分量存在していると考えられる。それに対し P は地殻中以外からの回収はほとんど見込めないことや、肥料原料などとして需要があることから、 LiFePO_4 が普及した場合には P 資源の枯渇や価格上昇する可能性が高く、オリビン型構造を有する他のポリアニオン化合物(LiFeBO_x , LiFeSiO_x)の開発が求められている。しかしながら、現在のところ、これらのオリビン型化合物の合成には成功していないのが事実である。以上のことより、電気伝導性がオリビン型構造よりも比較的高くなると考えられるスピネル型構造において、元素戦略上有利な、ケイ素系ポリアニオン化合物(LiFeSiO_4)の創製に関する研究が行われた¹⁶⁾。

スピネル型構造(立方晶系、空間群 $Fd\bar{3}m$)は Fig.1.4(b)に示すとおりである。構造中に MO_6 ・8 面体の強固な 3 次元ネットワークが存在しており、ここを電子が移動する。Li は基本的に 4 配位サイトに存在しており、空の 6 配位サイトを介した 3 次元の拡散経路が存在する。そのため、オリビン型よりも電気伝導性の向上が見込め(LiMn_2O_4 結晶において 10^{-6}Scm^{-1})²¹⁾、かつ層状岩塩型よりも熱的に安定な構造といえる。また、この結晶構造においては、遷移金属の一部を他の遷移金属で置換することにより高電圧化が可能であるということが報告されている²⁷⁾。この結晶構造において最も有名な結晶は LiMn_2O_4 であるが、Mn 系の正極材料は充放電時での Mn 溶出によるサイクル劣化が激しいこと、Mn に近い原子番号を有する Fe に関して、スピネル型の Fe 系結晶(LiFe_2O_4 など)は報告されておらず、元素戦略・性能改善の観点からスピネル型 Fe 系結晶の開発は重要であるといえる。この点に関して、2012 年 Honma らによりスピネル型新規結晶 LiFeSiO_4 が報告された¹⁶⁾。この結晶に関して、以下に記述する。

LiFeSiO_4 結晶は 2012 年 Honma らにより報告¹⁶⁾された新規結晶である。この結晶は結晶量論組成($25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$)の融液を熔融急冷することで、結晶ガラス複合体として得られる。この電気伝導度は室温において $2.5\times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ 、LIB としての放電容量は $95\text{mAhg}^{-1}(0.1\text{C}, 4.5\text{V}\cdot 1.0\text{Vcutoff})$ である¹⁶⁾。通常の工業ガラス(窓ガラスなど)は、不純物成分(Fe, Cu など)の混入をできる限りなくすよう努力している。そのため、この組成域近傍の高鉄含有ガラス組成におけるガラス作製例や、析出結晶相調査などは行われていない。また、この結晶の析出挙動などについても詳細には調査されていない。Fig.1.6 に、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 三元系における既知の正極活物質を示す。鉄ケイ酸塩系結晶では、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiFeSiO_4 、 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 結晶が知られているのみである。 $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ 結晶は鉄ケイ酸塩正極材料としてよく知られており、理論容量は $167\text{mAhg}^{-1}(1\text{mol}\cdot \text{Li 当量})$ 、放電電位は $2.8\text{V}(x=2\cdot 1 \text{ の範囲において})$ であるが、電気伝導が 10^{-14}Scm^{-1} と非常に悪く、実測放電容量も約 120mAhg^{-1} (理論容量の 72%)と低い^{28,30)}。正極活物質としての $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 結晶に関しては 2011 年に特許公開された後²⁹⁾、2014 年 Zhou らにより充放電の結果が学術論文として報告されたのみである³¹⁾。 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ の理論容量は 125mAhg^{-1} であるものの、

第1章 序論

結晶中を Li イオンが移動しにくい(低電気伝導の)ため、実測放電容量は最大でも理論容量の約 60%(放電電位は約 2.2V)である³¹⁾。以上の様に、Si は地殻中に多量に存在するため、元素戦略上非常に有利ではあるものの正極材料としての報告例は限られており、リチウム鉄ケイ酸塩系は LIB 正極として未だ大きな可能性を秘めていると考えられる。

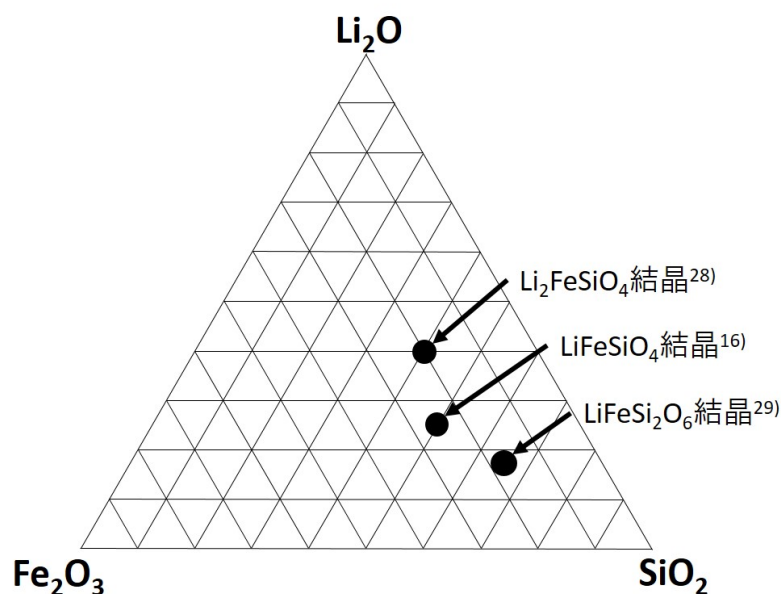


Fig.1.6 Li_2O - Fe_2O_3 - SiO_2 系における既知の正極活物質

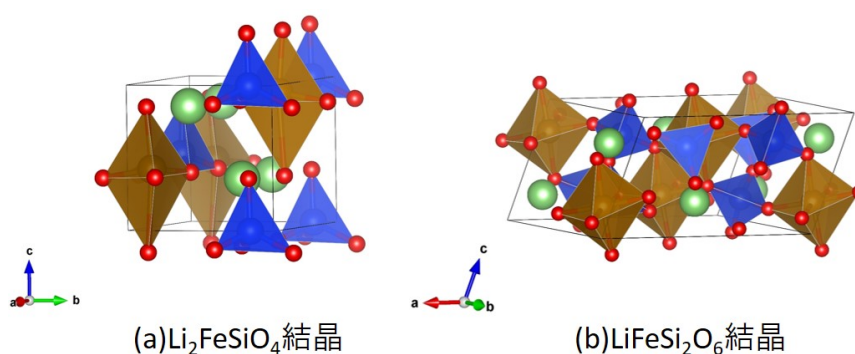


Fig.1.7 無機結晶性正極材料の結晶構造((a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 結晶、(b) $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 結晶)、
図中：緑色球は Li、赤色球は O、青色球は Si、黄色球は Fe を意味

本項で述べたように、結晶性正極活物質の熱的安定性や電気化学特性、電池性能は結晶構造に大きく左右される。一方で、非晶質正極活物質に関してわずかながら研究報告例があり、次項にて紹介する。

1.2.2.2 LIB における非晶質正極材料の報告例

LIB における非晶質正極材料の報告例としては、1985 年 Sakurai らにより V_2O_5 - P_2O_5 ガラスについて初めて報告された⁷⁾。Sakurai らは $95V_2O_5$ - $5P_2O_5$ (mol%)ガラスについて LIB 正極としての動作試験を行い、比較的安定的に充放電可能であることを明らかにした(Fig1.8)⁷⁾。Sakurai らの V_2O_5 ガラス系に関する報告の後、 V - Mo - P - O 系³²⁾、 Li - V - O 系³³⁾、 Li - Fe - B - P - O 系⁸⁾、 Li - V - P - O 系⁹⁾についても同様に LIB 正極として動作することが確認された。Pistoia らは、 Li - V - O 系ガラスにおいて結晶と非晶質との正極特性の比較を行っており、当該組成においては結晶性正極よりも非晶質正極の方が電池特性に優れていることを明らかにしている(Fig.1.9)³³⁾。しかしいずれの報告例においても、ガラス構造と電気化学特性(電池特性)との関係を明らかにしておらず、正極動作報告のみに留まっている。加えて、非晶質正極活物質として報告されている組成は、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 B_2O_3 ガラス系のみである。

ガラスは結晶と比較して以下の点で有利であると考えられる。

- ① 自由体積が大きく、充放電に伴う Li^+ イオンの移動が有利(電気伝導度の向上の可能性)
- ② また、自由体積が大きいため、充放電に伴う(Li^+ イオンの脱挿入による)体積変化を吸収することができ、サイクル劣化(体積変化による活物質の微粉化、電極構造の破壊)を防ぐことが可能
- ③ 結晶と比較して柔軟な組成設計が可能

以上の様にガラス正極は様々な利点を有することが考えられ、ガラス構造と電気化学特性の関係性が明らかにすることで、結晶性正極活物質に負けないガラス正極の開発が可能であると考えられる。また、ケイ酸塩系ガラスの正極特性に関する報告例は存在しておらず、ケイ酸塩系ガラスが正極に応用可能であれば、元素戦略上の観点からもそのインパクトは計り知れない。

ここでは、結晶性正極材料と非晶質正極材料に関して材料の観点から比較を行ったが、次項にて正極活物質の合成法、特にガラス結晶化法・熔融急冷法の特徴について記述する。

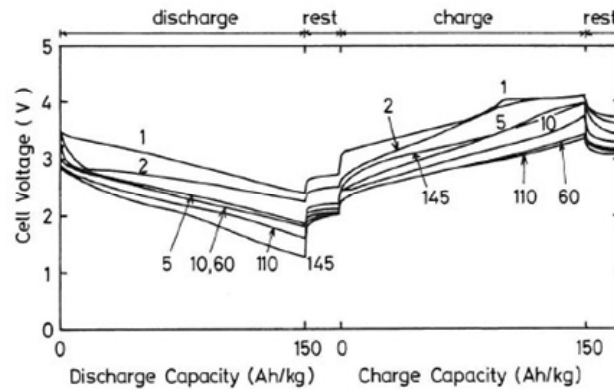


Fig.1.8 95V₂O₅-5P₂O₅(mol%)ガラスの充放電プロファイル(充放電速度 1mA/cm²)⁷⁾

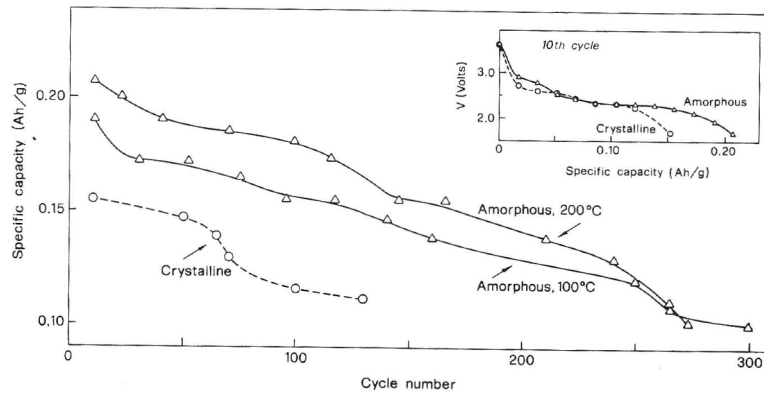


Fig.1.9 結晶性 Li_{1+x}V₃O₈ ならびに非晶質 Li_{1+x}V₃O₈ における長期サイクル特性 ³³⁾

1.3 熔融急冷法・結晶化ガラス(ガラス結晶化法)の特徴と利点

ガラスとは、①原子配列がX線的に不規則な構造を有し、②ガラス転移現象を有する、③室温において固体のものをいう。ガラスは結晶に比べて熱力学的に不安定な状態のため、原子の再配列による結晶化が起こる可能性を有している(Fig.1.10)。通常の工業ガラス(窓ガラスなどの酸化ガラス)は、使用温度(室温)がガラス転移温度 T_g よりも低いため原子の移動が起こりにくく結晶化(原子の移動・再配列)は生じない。ゆえに、結晶化がおこるのは T_g 領域か、それ以上の温度の熱力学的に過冷却液体状態にある場合である(Fig.1.11)。窓ガラスなどの安定なガラスは冷却速度が遅くてもガラス化するが、本研究室で行っているガラス系(Li₂O-Fe₂O₃-P₂O₅ など)の多くは、冷却速度が遅い場合急冷中に結晶が析出してしまふ。このような不安定なガラスは、融液のプレス急冷を用いた熔融急冷法により作製される。つまり、急冷速度を早くし、結晶析出を生じさせずに固体化(原子の流動の凍結)する方法である。熔融急冷法は、広い組成範囲において簡便な手段によりガラスを得られるという利点を有する。

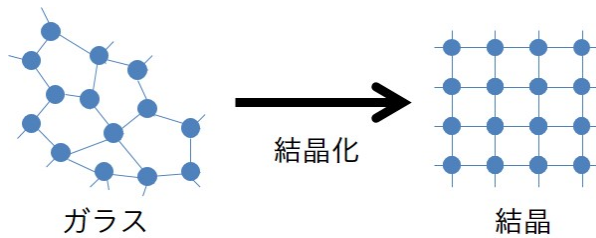


Fig.1.10 ガラスと結晶の模式図

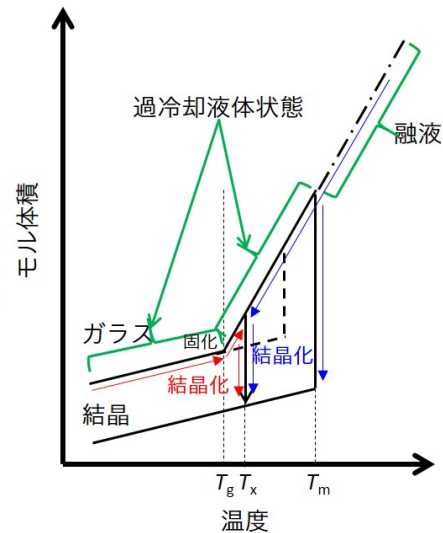


Fig.1.11 ガラスおよび結晶におけるモル体積の温度依存性(赤矢印:ガラスの再加熱による結晶化、青矢印:融液からの結晶化)

ガラスを再加熱して結晶を析出させて作った材料を結晶化ガラスと呼び、その作製方法をガラス結晶化法と呼ぶ。このときに、ガラスの組成や熱処理条件などを制御することにより、透明ナノ結晶化や高配向結晶化などを実現することができる。また、ガラスに結晶を析出させることにより、光機能性をはじめとした様々な機能性の付与や、低熱膨張材料・高強度材料の作製が可能となる。ガラス結晶化法における利点は以下の通りである。

- ① 原料に安価な試薬(酸化物など)を使用可能
- ② (不)均質ガラスからの結晶化のため、結晶の短時間合成が可能
- ③ ガラス作製時に形態の付与が可能のため、例えばファイバー結晶化ガラスなどが作製可能
- ④ 固相法、ゾルゲル法などに比べて、短時間、簡便に結晶合成が可能
- ⑤ 前駆体ガラスの組成を変化させることができるので、例えば結晶中の一部の元素を他の元素に置換した結晶の創造が可能
- ⑥ 析出結晶は前駆体ガラスの構造とも関係するため、通常の固相法などでは析出しない結晶の創製が可能
- ⑦ 結晶析出条件の制御により結晶析出形態の制御が可能
- ⑧ レーザー照射により位置選択的高配向結晶の析出が可能
- ⑨ 結晶化ガラスは析出結晶と残存ガラス相の複合体のため、特性が向上する可能性

加えて、ガラス結晶化法(熔融急冷法)では、固相法では合成できない準安定相や新規結晶が析出する可能性がある^{16,34,35}。

以上のように、ガラス結晶化法では様々な利点が存在する。LIB 用正極材料の開発において、簡便性、低コスト、新規結晶の創製に関して(上記利点①、②、④、⑤、⑥、⑦、⑨)は特に重要条件であり、ガラス結晶化法はこれらの条件をクリアしている大変魅力的な方法である。これまでに、本研究室でもガラス結晶化法により LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeSiO_4 など様々な結晶性正極を合成・創製しており^{9,16,36}、結晶化後の粒子中にガラス相が残存することや通常の固相法よりも電池性能が良好であることを報告している(Fig.1.12)³⁶。このことは、基本的に電気伝導度が低いケイ酸塩系において、ガラス結晶化法による改善の可能性が特に高いと考えられる。

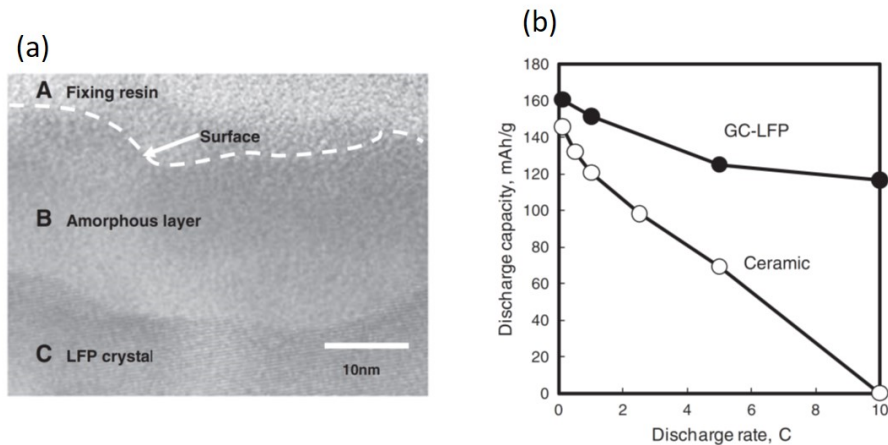


Fig.1.12 LiFePO_4 結晶化ガラス(GC-LFP)の(a)粒子表面近傍の TEM 像、ならびに(b)実測充放電容量³⁶⁾

(表面に非晶質相が存在することや、固相法よりも高容量であることが確認できる)

1.4 本論文の目的

これまでに述べたように、現行の LIB に使用されている LiCoO_2 は種々の問題を有しており、代替正極材料の開発が重要となっている。特に、今後 LIB は大型化や需要の増加が見込まれるため元素戦略上有利な鉄ケイ酸塩材料が注目を浴びており、私が所属した研究室においても、新規正極材料 LiFeSiO_4 結晶の創製に成功している¹⁶⁾。

しかしながら、 LiFeSiO_4 結晶の合成手法はガラス結晶化法(熔融急冷法)であるために残存ガラス相が存在すると考えられ、正極材料の観点から残存ガラス相の割合は正極活物質(=結晶化ガラス)あたりの充放電容量に直結するために非常に重要な問題である。以上より、 LiFeSiO_4 結晶量論組成におけるガラスの結晶化挙動を明らかにすることは、非常に重要であると考えられる。また、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 組成における正極活物質報告例は少なく(Fig.1.6)、

第 1 章 序論

種々の組成における析出結晶は調査されていない。前述の通り、ガラス結晶化法(溶融急冷法)は新規結晶(未知結晶)が析出する可能性を秘めている。ゆえに、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 組成における結晶化挙動は非常に興味深い。一方で、 LiFeSiO_4 結晶の放電電位は 2.2V-1.4V と、現行の正極材料 LiCoO_2 と比較して非常に低い¹⁶⁾。エネルギー密度(W)は放電電位(V)と放電容量(mAh)の積で表され、高性能正極材料の条件には、高放電電位、高放電容量が含まれる。そこで、 LiFeSiO_4 結晶の電池特性向上のため、Fe 一部を Mn に置換した Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製を試みる。Mn は Fe とイオン半径が同程度であり、加えて地殻存在量も遷移金属では Fe に次いで 2 番目であることから、Mn に着目した。

結晶性正極材料は、その結晶構造により特性がある程度限られてしまう。そこで、結晶よりも自由体積が大きく、柔軟な組成設計が可能なガラスを正極に応用することを考えた。ガラス正極の報告例は少なく、またいずれもガラス構造との関係を明らかにしていない。加えてケイ酸塩系ガラスにおける正極動作の報告例は存在しない。以上より、リチウム鉄ケイ酸ガラスに着目し、ガラス構造と電気化学特性の関係を明らかにすることを試みる。

上記の内容はこれまでに前例のない研究であり、リチウム鉄ケイ酸ガラスセラミックスの結晶化挙動や、ガラス構造と電気化学特性を明らかにすることは、ガラス結晶化法(溶融急冷法)やガラス材料の正極材料への応用を確立する上で非常に重要である。よって本論文では、「リチウム鉄(マンガン)ケイ酸ガラスセラミックスにおける結晶化挙動の調査ならびに電気化学特性評価」、および「リチウム鉄(マンガン)ケイ酸ガラス正極の創製とガラス構造との関係解明」を目的に以下の研究を行った。

- 第 2 章では、リチウム鉄ケイ酸ガラスセラミックスの結晶化挙動ならびに電気化学特性に注目した。まず、 LiFeSiO_4 結晶量論組成における時間-温度-変態(TTT, Time-Temperature-Transformation)図の提案、ならびに結晶析出形態制御による電気化学特性制御を試みた。加えて、 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$ ($x=0\sim 3$, $y=0\sim 2$, $z=0\sim 3$)での析出結晶相および電気化学特性を調査し、本系におけるガラス化範囲と結晶化機構の解明を試みた。
- 第 3 章では、電気化学特性の向上を目的に、Mn を置換したスピネル型 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製とリチウムイオン二次電池正極材料としての評価を試みた。
- 第 4 章では、リチウム鉄ケイ酸ガラス正極材料の創製を試みた。また、ガラス構造との関係を明らかにするため、ガラスを 5% H_2 /Ar 雰囲気にて熱処理し、ガラス中の鉄の還元を施した。加えて、電気化学特性向上を目的にフッ素置換リチウム鉄ケイ酸ガラス正極材料を創製し、電池特性評価を試みた。
- 第 5 章では、各章の結果をまとめた。

1.5 参考文献

- 1) 経済産業省生産動態統計年報 機械統計編(2014~1989 年) 項目名：電池
- 2) J. M. Tarascon, M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”, *Nature*, **414** (2001) pp359-367.
- 3) 小久見善八, 西尾晃治 共著, OHM2008 年 1 月号付録 “2 次電池 Q&A”, OHM 社出版 (2008), pp42-43.
- 4) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, “Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ”, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) pp205-213
- 5) A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska, L. Häggström, “Thermal Stability of LiFePO_4 – Based Cathodes”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3** (2000) pp66-68.
- 6) T. Nokami, T. Matuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuromoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida, “Polymer-Bound Pyrene-4,5,9,10-tetraone for Fast-Charge and Discharge Lithium-Ion Batteries with High Capacity”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) pp19694-19700.
- 7) Y. Sakurai, J. Yamaki, “ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses as Cathode for Lithium Secondary Battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) pp512-513.
- 8) M. Isono, S. Okada, J. Yamaki, “Synthesis and electrochemical characterization of amorphous Li-Fe-P-B-O cathode materials for lithium batteries”, *J. Power Sources*, **195** (2010) pp593-598.
- 9) K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, “A fast synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ crystals via glass-ceramic processing and their battery performance”, *J. Power Sources*, **196** (2011) pp9618-9624.
- 10) 金村聖志 編著, “自動車リチウムイオン電池”, 日刊工業新聞社(2010), pp58-81.
- 11) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, “ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density”, *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980) pp783-789.
- 12) M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, “Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 ”, *Mat. Res. Bull.*, **19** (1984) pp179-187.
- 13) M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, P. Groves, “Synthesis and structural characterization of the normal spinel $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ ”, *Mat. Res. Bull.*, **20** (1985) pp1137-1146.
- 14) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) pp1188-1194.

- 15) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, "Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphate", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) pp1609-1613.
- 16) T. Honma, T. Togashi, T. Komatsu, "Spinel-Type crystals based on LiFeSiO_4 with high electrical conductivity for lithium ion battery formed by melt-quenching method", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120** (2012) pp93-97.
- 17) H. Huang, S.-C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, "Nanostructured composites: A High Capacity, Fast Rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries", *Adv. Mater.*, **14** (2002) pp1525-1528.
- 18) V. Legagneur, Y. An, A. Mosbah, R. Portal, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, D. Guyomard, Y. Piffard, " LiMBO_3 (M=Mn, Fe, Co) synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties", *Solid State Ionics*, **139** (2001) pp37-46.
- 19) S. Nishimura, M. Nakamura, R. Natsui, A. Yamada, "New Lithium Iron Pyrophosphate as 3.5V Class Cathode Material for Lithium Ion Battery", *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) pp13596-13597.
- 20) K. Momma, F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011) pp1272-1276.
- 21) M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **195** (2010) pp7904-7929.
- 22) H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, "Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components", *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) pp3224-3229.
- 23) T. Ohzuku, A. Ueda, "Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) pp2972-2977.
- 24) S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, "Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes", *Nature Materials*, **1** (2002) pp123-128.
- 25) H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, "Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rate", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (2001) ppA170-A172.
- 26) V. Alekseenko, A. Alekseenko, "The abundances of chemical elements in urban soils", *J. Geochem. Explor.*, **147** (2014) pp245-249.
- 27) T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Yamamoto, Y. Makimura, "A3-Volt Lithium-Ion Cell with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$: A Method to Prepare Stable Positive-Electrode Material of Highly Crystallized $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ ", *Chem. Lett.*, **30** (2001) pp1270-1271.

- 28) A. Nytén, S. Kamali, L. Häggström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, “The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ”, *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) pp2266-2272.
- 29) 小峰重樹、稲熊宣之、森大輔、”新規リチウム二次電池用正極活物質およびそれを用いたリチウム二次電池”、特開 2011-108594.
- 30) R. Dominko, “ Li_2MSiO_4 (M= Fe and/or Mn) cathode materials”, *J. Power Sources*, **184** (2008) pp462-468.
- 31) S. Zhou, G. King, D. O. Scanlon, M. T. Sougrati, B. C. Melot, “Low Temperature Preparation and Electrochemical Properties of $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ ”, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) ppA1642-A1647.
- 32) M. Uchiyama, S. Slane, E. Plichta, M. Salomon, “Vanadium-Molybdenum Oxides and Their P_2O_5 Glasses as Intercalation Cathodes for Rechargeable Lithium Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) pp36-42.
- 33) G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang, L. Li, “ $\text{Li/Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ Secondary Batteries - Synthesis and Characterization of an Amorphous Form of the Cathode”, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) pp2365-2370.
- 34) H. Tanaka, M. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, “Crystalline phase and second harmonic intensities in potassium niobium silicate crystallized glasses”, *Opt. Mater.*, **22** (2003) pp71-79.
- 35) R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, “Second-order optical nonlinearities of metastable BiBO_3 phase in crystallized glasses”, *Opt. Mater.*, **27** (2004) pp403-408.
- 36) T. Nagakane, H. Yamauchi, K. Yuki, A. Sakamoto, T. Komatsu, T. Honma, M. Zou, G. Park, T. Sakai, “Glass-ceramic LiFePO_4 for lithium-ion rechargeable battery”, *Solid State Ionics*, **206** (2012) pp78-83.

第 2 章

Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラス セラミックスの結晶化機構の 解明と評価

第 2 章 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

2.1 緒言

現在、元素戦略上有利なリチウム鉄ケイ酸塩系正極材料が注目されている。しかしながら、この組成系において知られている結晶は Li₂FeSiO₄、LiFeSi₂O₆、LiFeSiO₄ のみであり、Li₂FeSiO₄ と LiFeSi₂O₆ は電気伝導度が低いと電池特性が良好では無い¹⁻²⁾。LiFeSiO₄ はガラス結晶化法(熔融急冷法)により合成された新規スピネル型結晶であり³⁾、スピネル型結晶構造は空サイトが複数存在する構造のため、組成を制御することにより電気伝導度などの諸物性を制御できる可能性がある。加えて、LiFeSiO₄ 結晶の合成法は熔融急冷法(ガラス結晶化法)のため、得られる試料は結晶・残存ガラス複合体である。ゆえに、LiFeSiO₄ 組成における結晶化機構を解明することは、物性の向上の観点からも非常に興味深い。電池特性は、一般的に充放電容量が注目され、充放電容量は電気化学的に活性な結晶の割合、より詳しく述べると結晶中の脱挿入可能な Li 量(=結晶中に存在する遷移金属イオンの量)に依存する。以上より、電池特性の観点において、結晶組成中の Li(Fe)含有量や結晶化度が重要となる。また、一般的に電気伝導度 σ は下式(2.1)の通り表現することができる。

$$\sigma = n(Ze)\mu \quad \cdots (2.1)$$

ここで、 n はキャリア(電荷担体)濃度、 (Ze) は電荷、 μ はキャリアの移動度に相当する。(2.1) 式より、キャリア種の価数が同一の場合(本研究ではキャリア種は Li⁺ イオンと e⁻)、電気伝導度は n と μ に依存することがわかる。以上より、作製試料の組成の制御ならびに結晶化挙動は電気化学特性に大きく影響を与えると考えた。

一方で、Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系に関しては、ガラスの物性(密度、メスバウアー、電気伝導度)や、微量鉄含有ガラスの結晶化挙動について僅かの報告例³⁻⁶⁾が存在するのみである(Fig.2.1)。序論にて述べたとおり、ガラス結晶化法では新規結晶が析出する可能性があり、LiFeSiO₄ 結晶組成周辺(高鉄含有組成)における析出結晶の調査も興味深い。

以上より、本章では Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系の結晶化機構ならびに電気化学特性の解明に注目し、LiFeSiO₄ 結晶量論組成における時間・温度・変態(TTT, Time-Temperature-Transformation)図の提案と結晶析出形態制御による電気化学特性制御を試みた。加えて、 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ ($x=0\text{--}3$, $y=0\text{--}2$, $z=0\text{--}3$) での析出結晶相および電気化学特性を調査し、本系におけるガラス化範囲と結晶化機構の解明を試みた。

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

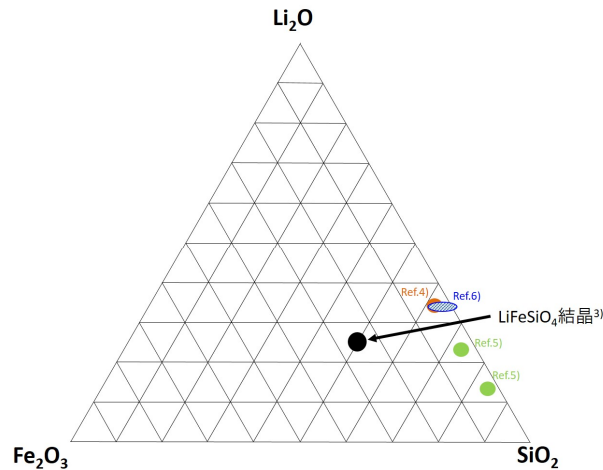


Fig.2.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構(析出結晶)報告組成

2.2 実験方法

実験方法は§2.2.1「Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構並びに特性評価」、§2.2.2「LiFeSiO₄ 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係解明」と分けて記す。

2.2.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構並びに特性評価

実験は Fig.2.2 の通りに実施した。調査組成は LiFeSiO₄ 結晶量論組成(25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%))を中心に、Table 2.1 ならびに Fig.2.3 に示す 4 系統について行った。系統 IV は、非スピネル型正極結晶 Li₂FeSiO₄ 組成¹⁾(40Li₂O-20Fe₂O₃-40SiO₂ (mol%))を基とした組成である。この結晶の熔融急冷法による合成は報告されていなかったため、合成できるかどうかの確認を含めて系統 IV に関して調査を行った。

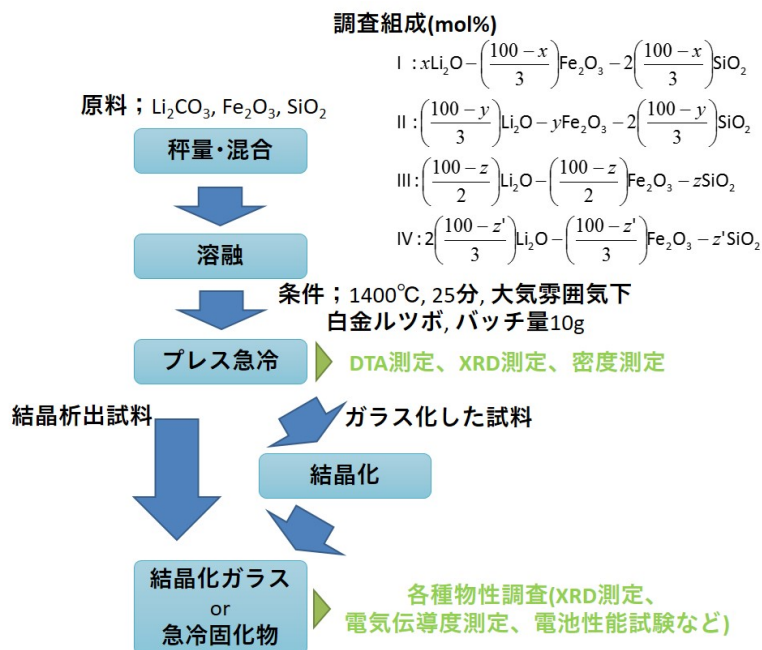


Fig.2.2 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構調査の流れ

Table 2.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構調査組成系統

系統	組成 (mol%)	調査範囲 (mol%)
I	$x\text{Li}_2\text{O} - \left(\frac{100-x}{3}\right)\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\left(\frac{100-x}{3}\right)\text{SiO}_2$	$x=0-50$
II	$\left(\frac{100-y}{3}\right)\text{Li}_2\text{O} - y\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\left(\frac{100-y}{3}\right)\text{SiO}_2$	$y=0-40$
III	$\left(\frac{100-z}{2}\right)\text{Li}_2\text{O} - \left(\frac{100-z}{2}\right)\text{Fe}_2\text{O}_3 - z\text{SiO}_2$	$z=0-60$
IV	$2\left(\frac{100-z'}{3}\right)\text{Li}_2\text{O} - \left(\frac{100-z'}{3}\right)\text{Fe}_2\text{O}_3 - z'\text{SiO}_2$	$z'=25-50$

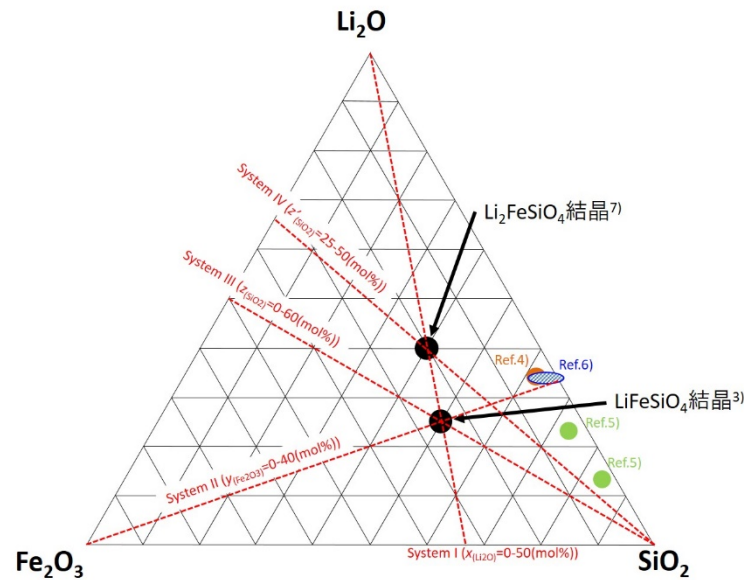


Fig.2.3 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における調査系(図中赤点線)

2.2.1.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系急冷固化物の作製

Table 2.2 に示す組成について、急冷固化物を熔融急冷法にて作製した。Li₂CO₃(ナカライテスク社製、GR、粉末)、α-Fe₂O₃(高純度化学社製、99.9%、粉末 1μm ca.)、SiO₂(ナカライテスク社製、GR、粉末)を Table 2.2 で示した組成となるように秤量・混合した。バッチ量は溶融物換算で 10g となるようにした。原料混合物を白金るつぼに入れ、大気雰囲気下 1400°C、25 分間溶融した。融液を氷水冷した鉄板上に流し出し、更に別の鉄板でプレス急冷することにより、急冷固化物を作製した。

第2章

Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

Table 2.2 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系において作製した組成と略称

組成No.	結晶量論式	x,y,z,z'(mol%)	組成(mol%)	略称
System I : xLi₂O-{(100-x)/3}Fe₂O₃-{2(100-x)/3}SiO₂ 系				
1	FeSiO ₄	x= 0	0Li ₂ O-33.3Fe ₂ O ₃ -66.7SiO ₂	0.0LFS
2	Li _{0.5} FeSiO ₄	14.3	14.3Li ₂ O-28.6Fe ₂ O ₃ -57.1SiO ₂	0.5LFS
3	Li _{1.0} FeSiO ₄	25	25Li ₂ O-25Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	1.0LFS
4	Li _{1.1} FeSiO ₄	26.8	26.8Li ₂ O-24.4Fe ₂ O ₃ -48.8SiO ₂	1.1LFS
5	Li _{1.2} FeSiO ₄	28.6	28.6Li ₂ O-23.8Fe ₂ O ₃ -47.6SiO ₂	1.2LFS
6	Li _{1.3} FeSiO ₄	30.2	30.2Li ₂ O-23.3Fe ₂ O ₃ -46.5SiO ₂	1.3LFS
7	Li _{1.4} FeSiO ₄	31.8	31.8Li ₂ O-22.7Fe ₂ O ₃ -45.5SiO ₂	1.4LFS
8	Li _{1.5} FeSiO ₄	33.3	33.3Li ₂ O-22.2Fe ₂ O ₃ -44.4SiO ₂	1.5LFS
9	Li _{1.6} FeSiO ₄	34.8	34.8Li ₂ O-21.7Fe ₂ O ₃ -43.5SiO ₂	1.6LFS
10	Li _{1.7} FeSiO ₄	36.2	36.2Li ₂ O-21.3Fe ₂ O ₃ -42.6SiO ₂	1.7LFS
11	Li _{1.8} FeSiO ₄	37.5	37.5Li ₂ O-20.8Fe ₂ O ₃ -41.7SiO ₂	1.8LFS
12	Li _{1.9} FeSiO ₄	38.8	38.8Li ₂ O-20.4Fe ₂ O ₃ -40.8SiO ₂	1.9LFS
13	Li _{2.0} FeSiO ₄	40	40Li ₂ O-20Fe ₂ O ₃ -40SiO ₂	2.0LFS
14	Li _{3.0} FeSiO ₄	50	50Li ₂ O-16.7Fe ₂ O ₃ -33.3SiO ₂	3.0LFS
System II : {(100-y)/3}Li₂O-yFe₂O₃-{2(100-y)/3}SiO₂ 系				
15	Li ₂ Si ₂ O ₅	y= 0	33.3Li ₂ O-0Fe ₂ O ₃ -66.7SiO ₂	L0.0FS
16	LiFe _{0.33} SiO ₄	9.9	30Li ₂ O-9.9Fe ₂ O ₃ -60.1SiO ₂	L0.3FS
17	LiFe _{1.0} SiO ₄	25	25Li ₂ O-25Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	L1.0FS
18	LiFe _{2.0} SiO ₄	40	20Li ₂ O-40Fe ₂ O ₃ -40SiO ₂	L2.0FS
System III : {(100-z)/2}Li₂O-{(100-z)/2}Fe₂O₃-zSiO₂ 系				
19	LiFeO ₂	z= 0	50Li ₂ O-50Fe ₂ O ₃ -0SiO ₂	LF0.0S
20	LiFeSi _{1.0} O ₄	33.3	33.3Li ₂ O-33.3Fe ₂ O ₃ -33.3SiO ₂	LF0.5S
21	LiFeSi _{1.3} O ₄	39.4	30.3Li ₂ O-30.3Fe ₂ O ₃ -39.4SiO ₂	LF0.6S
22	LiFeSi _{2.0} O ₄	50	25Li ₂ O-25Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	LF1.0S
23	LiFeSi _{3.0} O ₄	60	20Li ₂ O-20Fe ₂ O ₃ -60SiO ₂	LF1.5S
System IV : {2(100-z')/3}Li₂O-{(100-z')/3}Fe₂O₃-z'SiO₂ 系				
24	Li ₂ FeSi _{0.5} O ₄	z'= 25	50Li ₂ O-25Fe ₂ O ₃ -25SiO ₂	2LF0.5S
25	Li ₂ FeSi _{1.0} O ₄	40	40Li ₂ O-20Fe ₂ O ₃ -40SiO ₂	2LF1.0S
26	Li ₂ FeSi _{1.5} O ₄	50	33.3Li ₂ O-16.7Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	2LF1.5S

2.2.1.2 アモルファス状態の確認

得られた試料がアモルファス状態であるかどうかの確認を、X 線回折(XRD)測定により行った。XRD 測定装置には、Rigaku 社製 ULTIMA IV を使用し、Table 2.3 に示す条件にて測定した。測定試料はバルク状態、およびバルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末試料を使用した。

Table 2.3 X 線回折測定基本条件

項目名	設定値など
X線	Cu K _α (1.54056 Å)
管電圧	40kV
管電流	40 mA
スキャン方法	連続スキャン
スキャン範囲(2θ)	10° – 70°
スキャン速度	2 °/min
サンプリング間隔	0.02 °
発散スリット	1.00 °
散乱スリット	1.00 °
受光スリット	0.15 mm
測定温度	室温

2.2.1.3 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)

得られた急冷固化物について、TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 測定装置は Rigaku 社製 Thermo plus TG8120 を用い、Table 2.4 に示す条件にて測定した。測定試料形態は、バルク状態、およびバルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末とし、白金パンに入れてそれぞれ測定を行った。得られた DTA 曲線から、ガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p 、融点 T_m を決定した。

Table 2.4 TG-DTA 測定基本条件

項目名	条件
温度範囲	室温 – 1000°C
昇温速度	10 °C/min
雰囲気	大気
参照試料	Al ₂ O ₃ 粉末
使用パン	白金(Pt)

2.2.1.4 結晶化ガラスの作製と析出結晶の同定

得られた急冷固化物がガラスだったものは、 T_p にて結晶化を施し結晶化機構について調査した。結晶化のための熱処理プログラムを Fig.2.4 に示す。昇温初期段階(室温 $T_{RT} \rightarrow T_{HT-30^\circ C}$)は $10Kmin^{-1}$ にて昇温し、昇温後期段階($T_{HT-30^\circ C} \rightarrow T_{HT}$)は $1Kmin^{-1}$ にて昇温した。Fig.2.4 中の T_{HT} は DTA 測定により決定した T_p に相当し、熱処理時間 t_{HT} は 3 時間を基本とした。今回の系の構成成分である Fe は 2 価、3 価をとることが可能である。このことより、熱処理雰囲気の違いによる析出結晶の違いを確認するため、熱処理雰囲気は大気雰囲気および還元雰囲気(3%H₂/Ar)の 2 つの条件にて行った。還元雰囲気下熱処理は管状炉を用いて行い、炉内を 3%H₂/Ar ガスに置換した後に、3%H₂/Ar ガスを 100 mLmin⁻¹で導入しながら熱処理を行った。

熱処理後試料について XRD 測定を行い、ICDD (International Center for Diffraction Data)を用いて析出結晶の同定を行った。XRD 測定は§2.2.1.2 -Table 2.3 と同様の条件とした。

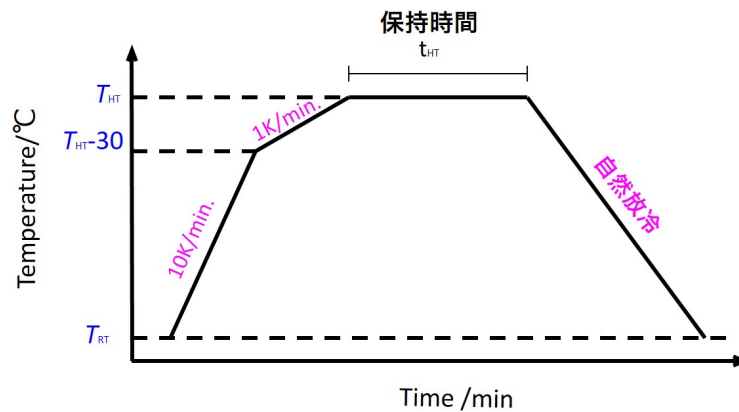


Fig.2.4 熱処理時の温度プログラム例

2.2.1.5 密度測定

2.2.1.5.1 Archimedes 法

作製した急冷固化物の密度 d_{sample} を Archimedes 法により測定した。浸液にはクロシン (ナカライテスク社製、Reagent、クロシン)を用いた。装置は METTLER TOLEDO (株) 製 XS205 Dual Range 分析天秤を使用した。密度の算出は式(2.2)に従って行った。なお、測定温度におけるクロシンの密度 d_{kero} は、標準物質(アズワン社製スライドガラス、モデル 10127101P)を用いて、(2.3)式より算出した。標準物質の密度 d_{std} は、浸液に水を用いて装置内蔵の密度測定プログラムに従って測定したものをを用いた。なお、各式中の文字の意味は、Table 2.5 に示す通りである。

$$d_{sample}[gcm^{-3}] = \frac{W_{sample,air}[g]}{W_{sample,air}[g]-W_{sample,kero}[g]} \times \rho_{kero}[gcm^{-3}] \quad \dots(2.2)$$

$$\rho_{kero}[gcm^{-3}] = \frac{W_{std,air}[g]-W_{std,kero}[g]}{W_{std,air}[g]} \times d_{std}[gcm^{-3}] \quad \dots(2.3)$$

Table 2.5 式(2.2)および式(2.3)中で使用している文字の意味

文字	意味
d_{sample}	測定試料の密度
d_{std}	標準物質の密度
ρ_{kero}	ケロシンの密度
$W_{sample,air}$	測定試料の大気中での重量
$W_{sample,kero}$	測定試料のケロシン中での重量
$W_{std,air}$	標準物質の大気中での重量
$W_{std,kero}$	標準物質のケロシン中での重量

2.2.1.5.2 ピクノメーター法

作製したバルク体に気孔が存在するものについては、粉碎後ピクノメーター法により密度測定を行った。浸液、装置は§2.2.1.5.1 と同様のものを用い、式(2.4)、式(2.5)中の各重量を測定することにより、測定試料の密度を算出した。式中の各文字の意味を、Table 2.6 に示す。 W_2 、 W_3 、 W_5 の測定は液体を比重瓶に入れ栓を閉め、室温近傍に設定した恒温槽に 15 分浸して恒温状態にしてから、測定を行った。また、 W_5 の測定においては、恒温槽に浸す前に、内部の気泡をなくすために真空引きをし、脱気を行った。

$$\rho_{kero}[gcm^{-3}] = \frac{W_2[g]-W_1[g]}{W_3[g]-W_1[g]} \times \rho_{water}[gcm^{-3}] \quad \dots(2.4)$$

$$d_{sample}[gcm^{-3}] = \frac{W_4[g]-W_1[g]}{(W_4[g]-W_1[g])-(W_5[g]-W_2[g])} \times \rho_{kero}[gcm^{-3}] \quad \dots(2.5)$$

Table 2.6 式(2.4)および式(2.5) 中で使用している文字の意味

文字	意味
d_{sample}	測定試料の密度
ρ_{kero}	ケロシンの密度
ρ_{water}	水の密度
W_1	比重瓶の重量
W_2	比重瓶+ケロシンの重量
W_3	比重瓶+水の重量
W_4	比重瓶+試料の重量
W_5	比重瓶+試料+ケロシンの重量

2.2.1.6 電気伝導度測定(交流インピーダンス法)

得られた急冷固化物について、交流インピーダンス法により電気伝導度測定を行った。測定試料は、得られた急冷固化物(バルク)の表面を研磨し、試料表面に金スパッタを施した試料を用いた。なお、金スパッタは Fig.2.5 に示すとおり、片面(裏面)には全面に金スパッタ、反対側(表面)にはワッシャーをマスクとして用いることで直径 3.3 mm の金スパッタを施した。金スパッタは ULVAC 社製 QUICK COATER VPS-020 を用い、Ar 流通下、電流値 5mA にて、10 分間スパッタリングを行った。金スパッタを施した試料について、HIOKI 製 LCR HiTESTER 3522-50 を用いて交流インピーダンス測定を行った。測定条件は Table 2.7 に示すとおりとした。

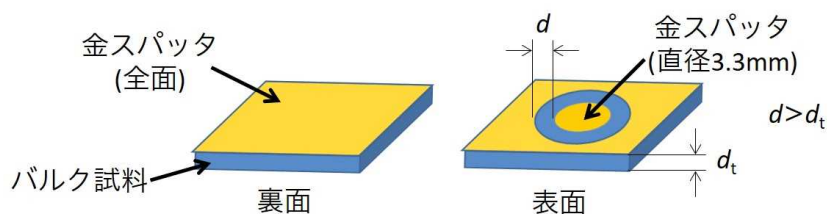


Fig.2.5 金スパッタ模式図

Table 2.7 交流インピーダンス測定設定条件

項目	設定
回路モード	並列等価回路
測定方法	交流 2 端子法
掃引周波数	0.4Hz-100kHz
掃引形式	対数掃引(測定点数100点)
OSCレベル	± 5V
測定温度	室温 – 300°C

測定により得られたデータについて、Cole-Cole プロットを行い実軸と半円の交点(バルク成分の抵抗値)および試料厚さ、電極直径より試料の抵抗 R [Ωcm] を求めた。求めた抵抗 R の逆数をとることで電気伝導度 σ [Scm^{-1}] とし、 σ の対数と温度の逆数 ($1000/T[\text{K}^{-1}]$) をプロット(Arrhenius プロット)して、式(2.9)を基に活性化エネルギー E_a を算出した。ここで、 σ_0 は前指数因子、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。式(2.9)は式(2.6)を変形し導出した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \cdots(2.6)$$

$$\log \sigma = 0.434 \left(-\frac{E_a}{kT}\right) + \log \sigma_0 \quad \cdots(2.7)$$

ここで、電気伝導度の Arrhenius プロット($\log \sigma$ vs. $(1000/T)$)は基本的に直線であり、式(2.7)式において σ_0 は定数と見なすことで、一次方程式 $y=ax+b$ と同型であることが分かる。以上より、Arrhenius プロットの傾き m と式(2.7)の右辺第 1 項係数の比較により、式(2.8)を得る。ただし Arrhenius プロットにおいて横軸は $(1000/T)$ としているため、式の中に $(1/1000)$ が含まれている。式(2.8)を変形して式(2.9)が得られる。

$$m = 0.434 \left(-\frac{E_a}{k}\right) \left(\frac{1}{1000}\right) \quad \cdots(2.8)$$

$$E_a = -m \left(\frac{1000}{0.434}\right) k \quad \cdots(2.9)$$

2.2.1.7 試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および元素分析

得られた急冷固化物について、JEOL 製 JEM-2100F を用いて、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)観察、およびエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)による元素分析を行った。急冷固化物についてメノウ乳鉢を用いて粉砕したものに、メタノールを加え懸濁液とし、この懸濁液をモリブデンマイクログリッド上に滴下、乾燥したものを観察試料とした。TEM は磁性を有する試料の観察は、TEM 装置保護のため行えない。今回、研究途中で急冷試料が磁性を有していることが判明したため、全ての作製試料について観察は行えなかった。

2.2.1.8 初期充放電試験(電池性能試験)

2.2.1.8.1 正極電極の作製

正極電極は Fig.2.6 の通り作製した。冷却固化試料(粉末)を 80wt%、あらかじめ真空終夜 100°C 乾燥を行ったグラファイトパウダー(GRADE SCB)を 10wt%、ポリフッ化ビニリデン(キシダ化学株式会社、PVdF#1100、試験研究用)を 10wt%となるように各種試薬を秤量・混合した。冷却固化試料粉末は、Al₂O₃ るつぼと固化試料を剥離させたものを粉砕し、38μm メッシュのふるいにて分級を行ったもの(D<38μm)を使用した。これらの混合粉に N-メチル-2-ピロリジノン(NMP, 関東化学株式会社、鹿特級)を徐々に加え、適度な粘性(12wt%ポリフッ化ビニリデン-NMP 溶液程度の粘性程度)のスラリーを作製した。作製したスラリーについて、バーコーターを用いて、アルミニウム箔(日本製箔株式会社、ニッパクホイル(家庭用アルミ箔)、箔厚 15μm)上に厚さ 3.0mil で塗工を行った。この電極について 80°C 常圧乾燥を 1 時間行い、正極電極とした。

第2章
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

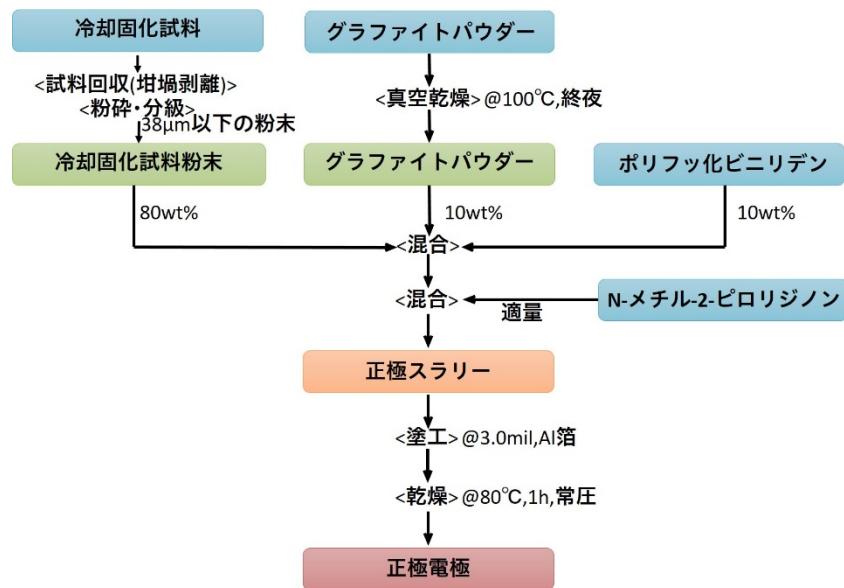


Fig.2.6 正極作製の流れ



Fig.2.7 塗工乾燥後の正極電極およびバーコーター写真(中央銀色が Al 箔であり、この Al 箔中央部分の濃い灰色部分が正極スラリー塗布部分である。充放電試験では、この塗工部分を打ち抜き試験を行った。尚、Al 箔上部の円柱状のものがバーコーターである。)

2.2.1.8.2 試験電池(フラットセル)の作製

§2.2.1.8.1 で作製した正極電極を直径 15.95mm に打ち抜き、ガラスファイバー製セパレータ(GLASS FIBER FILTER ADVANTEC® GA-100, Toyo Roshi Kaisha, Ltd.)および負極として Li 金属を用いて、湿度管理されているグローブボックス(Ar ガス雰囲気,<0.01rh%(21°C))内で、Fig.2.8 のようになるように組み立てた。但し、正極電極は打ち抜いた後に、400kgcm⁻²の圧力で1軸プレスしたものをコインセル部品と共に100 °C 真空終夜乾燥し、グローブボックス内に最低1時間放置したものを使用した。打ち抜いたセパレータはグローブボックス内に1終夜以上放置しておいたものを使用した。セパレータ、正極電極は電解液 1mol/L(EC:DEC=1:1wt%)-LiPF₆(キシダ化学株式会社、試験研究用)で真空含浸(サイドボックス内で-0.08MPa まで徐々に減圧し圧力が安定してから、-0.1MPa まで更に減圧し、Ar ガスを用いて常圧に戻した)を行ってから組み立てた。これによりコインセルの完成とした。

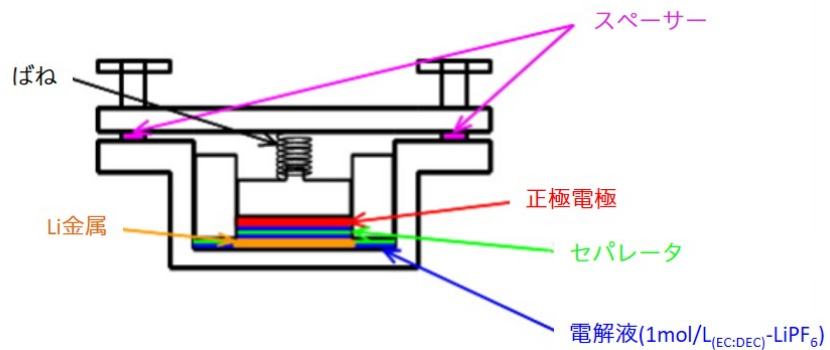


Fig.2.8 フラットセル組立概略図

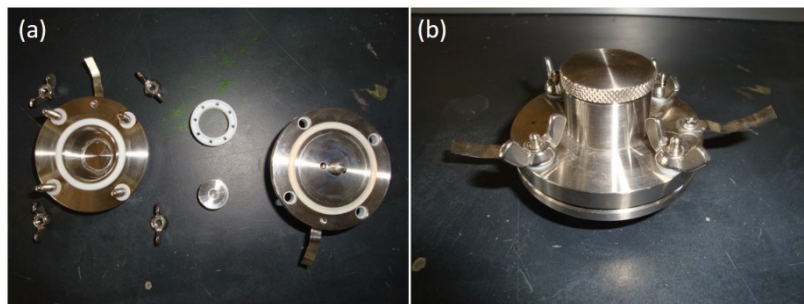


Fig.2.9 フラットセル(a)分解時写真、(b)組立時外観写真

(Fig.2.8 のフラットセルと形状は違うが、内部構成は同じである。本研究では2種類のフラットセルを併用しながら実験を行ったためこのような違いが生じただけである。)

2.2.1.8.3 電池性能試験(初期充放電試験)

作製したコイン型試験電池を、充放電装置(北斗電工株式会社製、HJ1001SM8A)に接続し、充放電レート 0.01C、サイクル数 3cycle、定電流定電圧充電-定電流放電(4.9V-1V カットオフ)として初期充放電試験を行った。充放電レートとは、電池の定格容量を 1 時間で放電する電流値を「1 時間率」といい、「C」という記号を用いて「1C」と表すものである。この場合 0.01C なので、作製した電池容量を 100 時間で放電する電流値(すなわち 1/100 の電流値)となる。電池の作製において、電極重量が作製毎に異なる可能性があり、充放電電流値の規格化のため通常この様に表現される。

2.2.2 LiFeSiO₄ 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係解明

25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂(mol%)組成は、本研究室によって創製された新規スピネル型結晶 LiFeSiO₄³⁾の結晶量論組成である。この結晶は、通常の固相反応法では合成できず、熔融急冷法のみでの合成が可能である。熔融急冷法では、急冷固化物の特性が析出結晶相の種類や割合(結晶化度)に依存すると考えられ、その結晶化機構(TTT 図)を明らかにすることは非常に重要である。そこで融液の冷却速度に注目し、結晶化機構を調査した。

2.2.2.1 冷却固化物の作製

実験は Fig.2.10 の通りに実施した。調査組成は LiFeSiO₄ 結晶量論組成(25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂(mol%))とした。この組成になるように Li₂CO₃(ナカライテスク社製、GR、粉末)、α-Fe₂O₃(高純度化学社製、99.9%、粉末 1μm ca.)、SiO₂(ナカライテスク社製、GR、粉末)を秤量・混合した。バッチ量は熔融物換算で 10g となるようにした。原料混合物を Al₂O₃ りつぽ(ニッカトー社製、SSA-H、B1 型)に入れ、大気雰囲気下 1400°C、25 分間熔融した。熔融物を Table 2.8 で示した速度・条件で冷却し、固化物を得た。炉内冷却速度は 1400°C(熔融温度)~800°C までの平均冷却速度である。また、プレス急冷、氷水浴急冷、大気中放冷における冷却速度は、参考文献^{8,9)}および試料が室温になるまでの時間から推測した値である。尚、炉は新型スーパーバーン(モトヤマ社製、高速昇温電気炉 NH シリーズ)を用いた。

Table 2.8 冷却条件と冷却速度

冷却条件No.	冷却条件	冷却速度/Kmin ⁻¹	備考
1	プレス急冷	10 ⁶ Ref.8,9)	鉄板は氷水にて冷却
2	氷水浴急冷	10 ⁴ Ref.8,9)	坩堝ごと冷却
3	大気中放冷	10 ³ Ref.8,9)	無風状態、耐熱レンガ上で放冷
4	炉内冷却	15	炉体最大冷却速度
5	炉内冷却	10	プログラム制御
6	炉内冷却	5	プログラム制御
7	炉内冷却	2	プログラム制御
8	炉内冷却	1	プログラム制御

第2章

Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

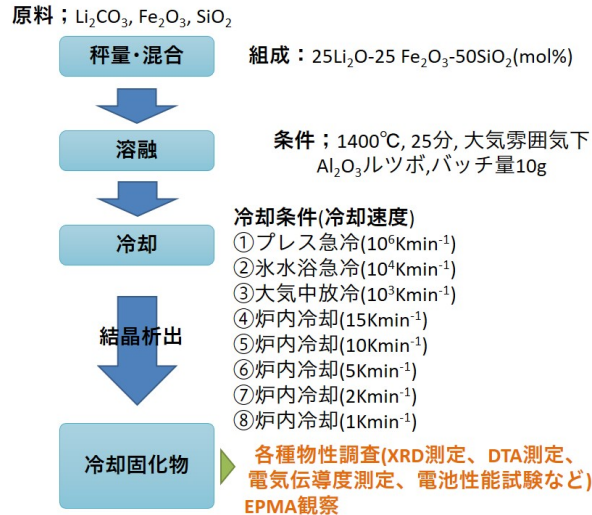


Fig.2.10 実験の流れ

2.2.2.2 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)

得られた冷却固化物について、TG-DTA 測定を行った。Al₂O₃ るつぽごと冷却した固化物については、Al₂O₃ るつぽから試料を剥離し測定試料とした。TG-DTA 測定装置は Rigaku 社製 Thermo plus TG8120 を用い、§2.2.1.3-Table 2.4 と同様の条件にて測定した。測定試料形態は、バルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末とし、白金パンに入れてそれぞれ測定を行った。得られた DTA 曲線から、ガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p 、融点 T_m を決定した。

2.2.2.3 析出結晶の同定

冷却固化物の析出結晶相の確認を、X 線回折(XRD)測定により行った。XRD 測定装置には、Rigaku 社製 ULTIMA IV を使用し、§2.2.1.2 -Table 2.3 に示す条件と同様の条件にて測定した。測定試料は、バルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末試料を使用した。XRD 測定結果を基に、ICDD (International Center for Diffraction Data)を用いて析出結晶の同定を行った。

2.2.2.4 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による試料観察

得られた冷却固化物について、電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)(SHIMADZU 製電子線プローブ微小部分分析装置 EPMA-1600)を用いて試料断面の観察を行った。観察試料は、得られた冷却固化物を樹脂埋め(Kulzer 製、テクノビット 4004)後、ミリオンカッター(MARUTO 製、Million-Cutter2)にて切り出し、切断面を乾式研磨したものを観察試料とした。EPMA による試料観察時に、元素マッピングを行い、試料内部の元素分布を確認した。

2.2.2.5 電気伝導度測定(交流インピーダンス法)

得られた冷却固化物について、交流インピーダンス法により§2.2.1.6 と同様に電気伝導度測定を行った。測定試料は、切り出した急冷固化物(バルク)の切断面を研磨し、表面に金スパッタを施した試料を用いた。但し、プレス急冷した試料については、§2.2.1.6 と同様に測定試料準備を行った。

2.2.2.6 初期充放電試験(電池性能試験)

得られた冷却固化物について、初期充放電試験を実施した。正極電極の作製、ならびに試験電池の作製、充放電試験は§2.2.1.8 と同様に行った。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構並びに特性評価

2.3.1.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系急冷固化物の作製および状態の確認

Table 2.2 に示した組成系 I、II、III、IV に関して急冷固化物を作製した。作製した試料のうち鉄が含まれる組成は黒色の急冷固化物が得られた。

得られた固化物をメノウ乳鉢にてメタノール湿式粉砕し、粉末状態にして XRD 測定、TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 測定は、ガラス質が残存している試料(ガラス質光沢を有していた試料)についてのみ行った。得られた XRD パターンを Fig.2.11-2.14 に、DTA 曲線を Fig.2.15-2.18 に、粉末試料の DTA 曲線より決定したガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p を Table 2.9 に示す。また、これらの測定により明らかにしたガラス化範囲、および急冷中に析出した結晶などに関する情報を含めて簡略的に示した三角図を Fig.2.19 に示す。

Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系におけるガラス化範囲・急冷時析出結晶相の傾向を総括すると、Fig.2.19 に示したとおり、目的結晶であるスピネル型 LiFeSiO₄(立方晶)単相析出範囲は結晶量論組成(25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%))中心とした範囲であることを明らかにした。シェラー式により、これらの結晶径は数十 nm オーダーであった。また、SiO₂ 成分の増加に伴い急冷中に結晶は析出せずにガラス化し、SiO₂ 成分が減少すると LiFeSiO₄(立方晶)、Li₂SiO₃(斜方晶、ICDD#00-029-0828)、LiFeO₂(立方晶、ICDD#01-070-2711)結晶が混相析出する傾向にあることを確認した。なお、LiFeSiO₄ と LiFeO₂ は同じ晶系のため、XRD 測定時に回折ピークが重なるものがあるが、 $2\theta = 35^\circ$ 付近の LiFeSiO₄ に起因する最大回折強度により、どちらの結晶が析出しているか判断可能である。この混相析出領域よりも Li₂O に富む組成では、目的結晶である LiFeSiO₄ は析出せずに、Li₂SiO₃、LiFeO₂ のみが混相析出した。以上より、LiFeSiO₄ の析出には Fe₂O₃ 成分に比べて、Li₂O 成分、SiO₂ 成分による影響が大きいことが推測される。ガラスの構成成分において、Li₂O は網目修飾酸化物、SiO₂ は網目形成酸化物に分類され、これら酸化物の割合はガラスの基礎物性(熔融温度、液体の粘度、ガラス転移温度、密度など)に強く影響を与えることが知られている。このことより、目的相 LiFeSiO₄ の析出挙動は、仕込み組成の他に、融液・ガラスのガラス構造(粘性、密度)にも依存していることが推測される。Fig.2.15-2.18 に示した DTA 曲線において、急冷中に結晶析出が確認された固化物においても T_g が存在しているものもあり、結晶-ガラス複合体として得られているものもあると考えられる。この点に関しては、§2.3.1.5 にて議論する。以下、組成系統ごとに結果をまとめる。

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

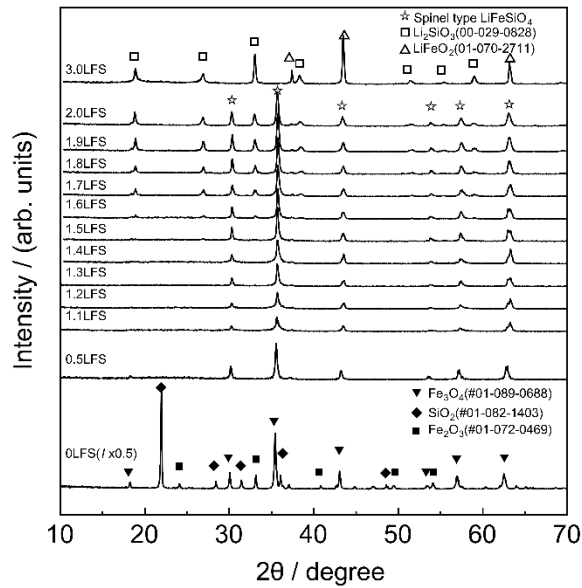


Fig.2.11 System Iにおける急冷固化物のXRDパターン

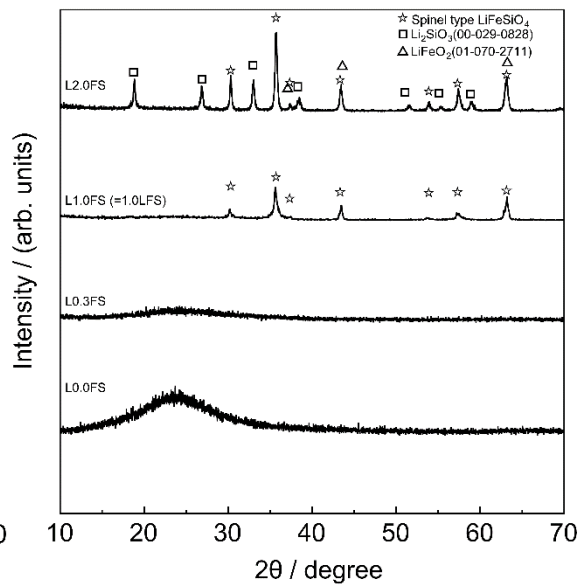


Fig.2.12 System IIにおける急冷固化物のXRDパターン

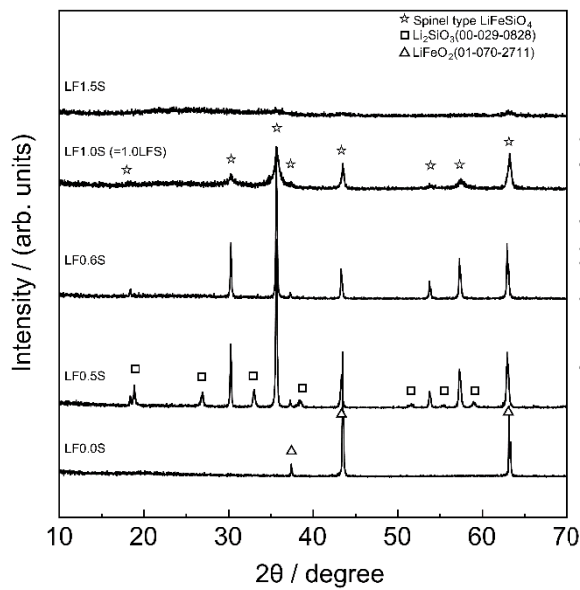


Fig.2.13 System IIIにおける急冷固化物のXRDパターン

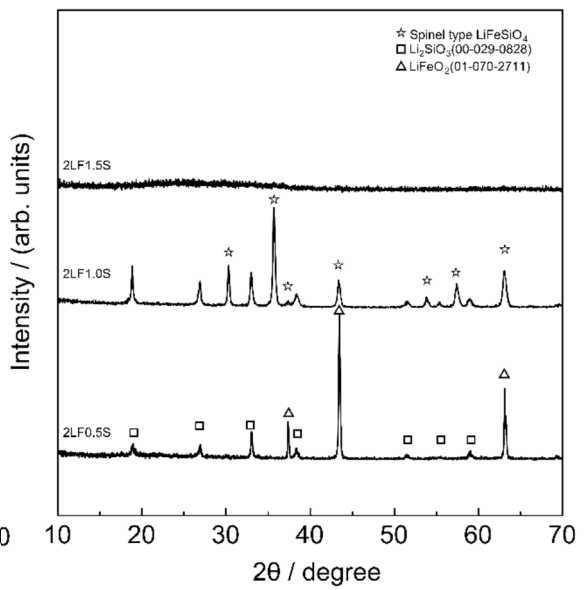


Fig.2.14 System IVにおける急冷固化物のXRDパターン

第 2 章
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

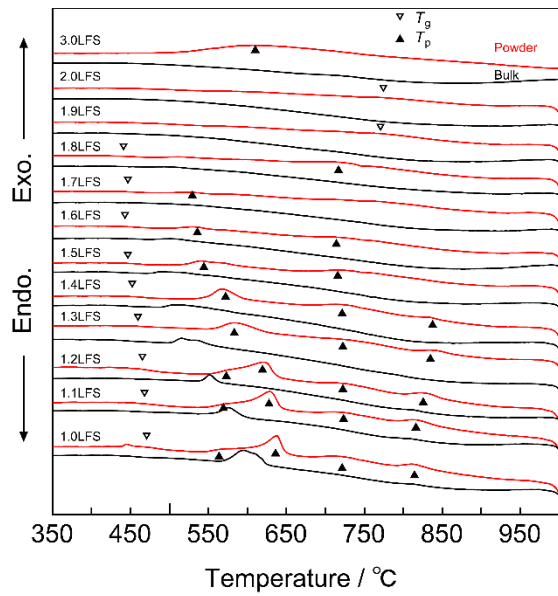


Fig.2.15 System I における急冷固化物の DTA 曲線

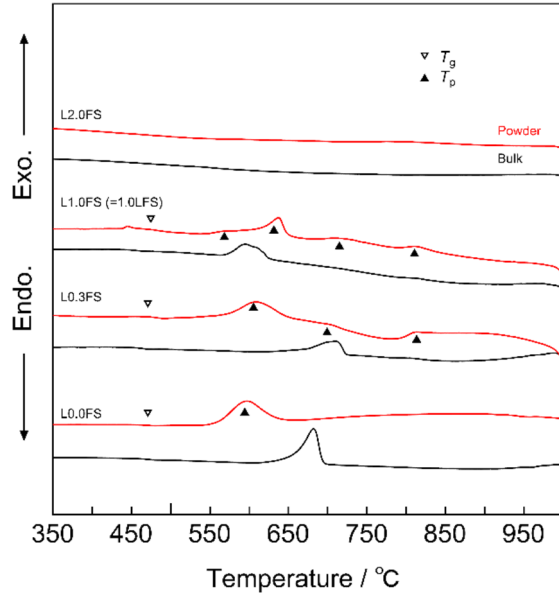


Fig.2.16 System II における急冷固化物の DTA 曲線

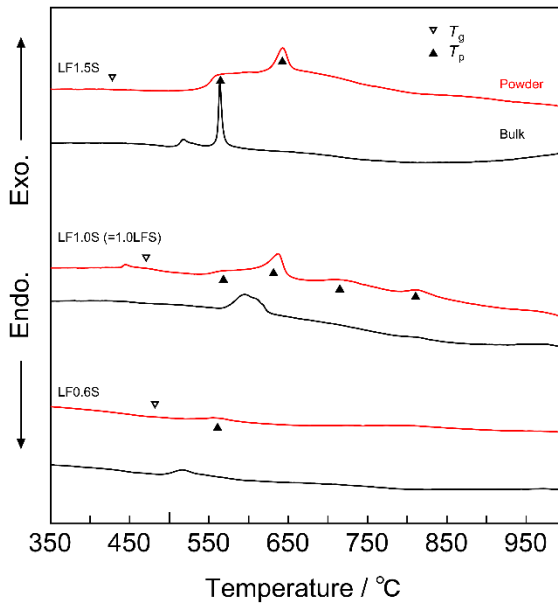


Fig.2.17 System III における急冷固化物の DTA 曲線

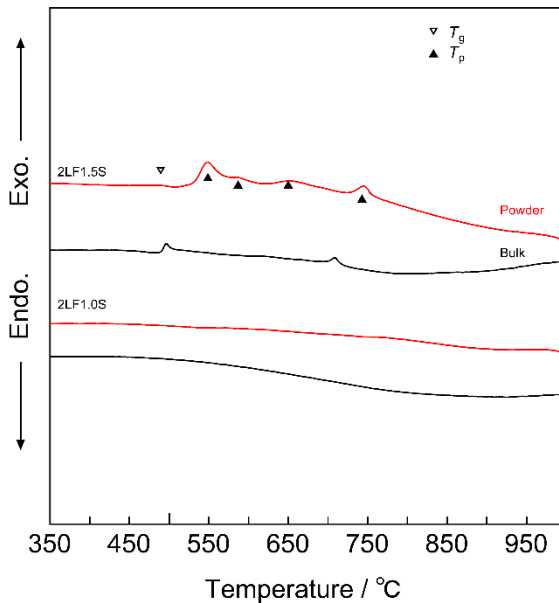


Fig.2.18 System IV における急冷固化物の DTA 曲線

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

Table 2.9 作製した急冷固化物粉末の熱物性値

組成No.	$x, y, z, z' / \text{mol\%}$	略称	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{p1} / ^\circ\text{C}$	$T_{p2} / ^\circ\text{C}$	$T_{p3} / ^\circ\text{C}$	$T_{p4} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T = (T_{p1} - T_g) / ^\circ\text{C}$
System I : $x\text{Li}_2\text{O} - \{(100-x)/3\}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \{2(100-x)/3\}\text{SiO}_2$ 系								
1	$x = 0$	0.0LFS	-	-	-	-	-	-
2	14.3	0.5LFS	-	-	-	-	-	-
3	25	1.0LFS	472	565	638	712	812	93
4	26.8	1.1LFS	454	575	629	719	813	121
5	28.6	1.2LFS	453	576	621	722	824	123
6	30.2	1.3LFS	458	583	729	840	-	125
7	31.8	1.4LFS	452	568	718	834	-	116
8	33.3	1.5LFS	445	540	723	-	-	95
9	34.8	1.6LFS	439	529	713	-	-	90
10	36.2	1.7LFS	436	526	573	-	-	90
11	37.5	1.8LFS	430	511	-	-	-	81
12	38.8	1.9LFS	-	-	-	-	-	-
13	40	2.0LFS	-	-	-	-	-	-
14	50	3.0LFS	-	617	-	-	-	-
System II : $\{(100-y)/3\}\text{Li}_2\text{O} - y\text{Fe}_2\text{O}_3 - \{2(100-y)/3\}\text{SiO}_2$ 系								
15	$y = 0$	L0.0FS	463	597	-	-	-	134
16	9.9	L0.3FS	473	609	703	814	-	136
17	25	L1.0FS	472	565	638	712	812	93
18	40	L2.0FS	-	-	-	-	-	-
System III : $\{(100-z)/2\}\text{Li}_2\text{O} - \{(100-z)/2\}\text{Fe}_2\text{O}_3 - z\text{SiO}_2$ 系								
19	$z = 0$	LF0.0S	-	-	-	-	-	-
20	33.3	LF0.5S	-	-	-	-	-	-
21	39.4	LF0.6S	495	556	-	-	-	61
22	50	LF1.0S	472	565	638	712	812	93
23	60	LF1.5S	417	567	644	-	-	150
System IV : $\{2(100-z')/3\}\text{Li}_2\text{O} - \{(100-z')/3\}\text{Fe}_2\text{O}_3 - z'\text{SiO}_2$ 系								
24	$z' = 25$	2LF0.5S	-	-	-	-	-	-
25	40	2LF1.0S	-	-	-	-	-	-
26	50	2LF1.5S	485	548	586	651	746	63

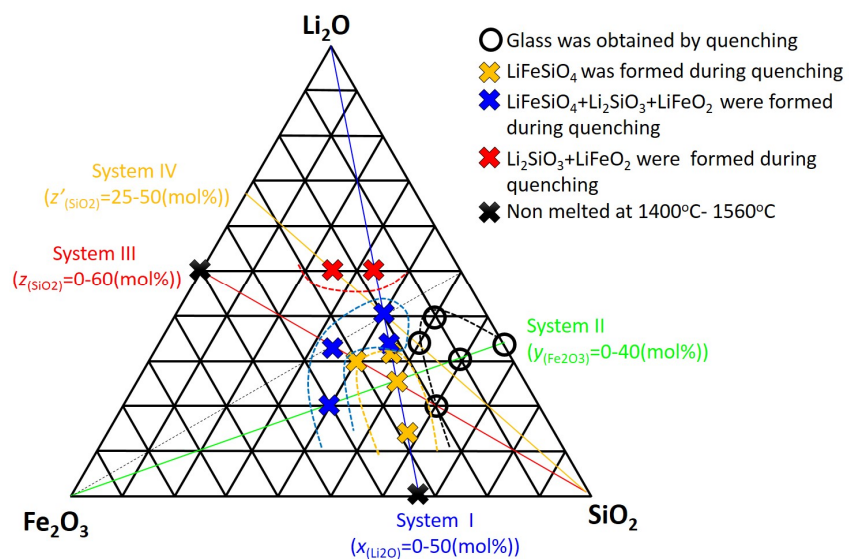


Fig.2.19 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系におけるガラス化範囲と析出結晶概略図

2.3.1.1.1 System I: $x\text{Li}_2\text{O} - \left(\frac{100-x}{3}\right)\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\left(\frac{100-x}{3}\right)\text{SiO}_2$ (mol%) に関して

この系では、Fe₂O₃、SiO₂ 比を一定とし、Li₂O 量を変化させた際(Li_xFeSiO₄ 量論組成系)の析出相変化について調査を行った。得られた急冷固化物の XRD 測定結果を Fig.2.11 に、DTA 測定結果を Fig.2.15 に示す。Li₂O 成分がない場合(0.0LFS)においては、原料混合粉末は熔融せず(~1560°C)、目的結晶 LiFeSiO₄ は析出しなかった。Li₂O を添加した組成 0.5LFS-2.0LFS においては LiFeSiO₄ 結晶が析出しており、0.5LFS-1.4LFS は LiFeSiO₄ 単相析出、1.5LFS-2.0LFS では LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeO₂ が混相析出していた。このことより本合成法において、Li₂O の存在は析出結晶相の種類に影響を与えることを確認した。LiFeSiO₄ の回折ピーク位置より算出した格子定数と組成との関係を Fig.2.20 に示す。Fig.2.20 より、Li₂O が増加するにつれて格子定数は減少傾向にあった。

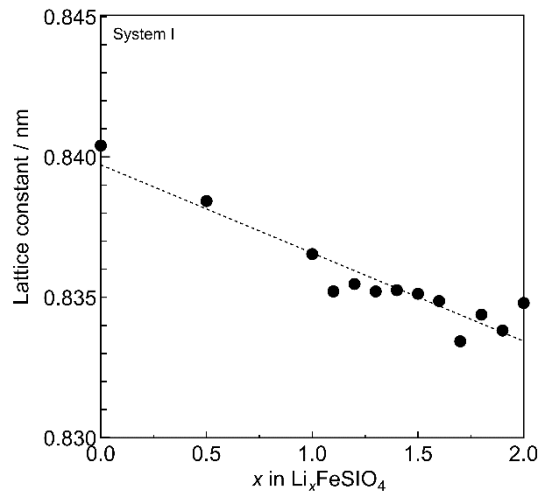


Fig.2.20 スピネル型 LiFeSiO₄ 結晶の格子定数と Li 量との関係

Table 2.10 スピネル型 LiFeSiO₄ 結晶の格子定数の値

組成(略称)	x / mol%	格子定数 a / nm	標準偏差
0.0LFS	0	0.84040	0.00004
0.5LFS	14.3	0.83843	0.00004
1.0LFS	25.0	0.83654	0.00030
1.1LFS	26.8	0.83521	0.00020
1.2LFS	28.6	0.83547	0.00014
1.3LFS	30.2	0.83521	0.00010
1.4LFS	31.8	0.83526	0.00010
1.5LFS	33.3	0.83513	0.00005
1.6LFS	34.8	0.83487	0.00014
1.7LFS	36.2	0.83343	0.00009
1.8LFS	37.5	0.83438	0.00008
1.9LFS	38.8	0.83382	0.00004
2.0LFS	40.0	0.83480	0.00006

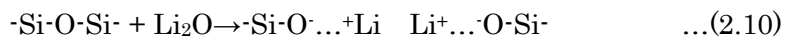
第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

スピネル型 LiFeSiO₄ は、Li が存在するサイト(8*a*,16*d*)においてディスオーダー(無秩序性)を有することが確認されている³⁾。また、この結晶は磁性を有していることから、結晶内に Fe³⁺と Fe²⁺イオンが共存していると考えられ、酸素欠損による電荷補償がない場合、実際の結晶式は Li_{1+x}Fe³⁺_{1-x}Fe²⁺_xSiO₄ であると推測される。8*a*、16*d* サイトは、Li の他に Fe、Si が占有する可能性(無秩序性)があることから、今回 Li 量を増加させることにより結晶内において Li、Fe^{3+,2+}、Si の占有確率割合が変化し、結果として格子定数の減少に繋がったと考えられる。これは Li⁺や Fe²⁺は Fe³⁺よりもイオン半径が大きいため(Table 2.11)^{10,11)}、Li の増加に伴い格子定数が減少する傾向は、単純に結晶中の Li が増加したわけではないと推測されるためである。

Table 2.11 結晶構成イオンのイオン半径(表中 HS はハイスピン状態を意味する)^{10,11)}

イオン名	配位数	イオン半径 <i>r</i> / nm	備考
Li ⁺	4	0.059	8 <i>a</i> site
	6	0.076	16 <i>d</i> site
Fe ²⁺	4HS	0.063	
	6HS	0.078	
Fe ³⁺	4	0.049	
	6HS	0.065	
Si ⁴⁺	4	0.026	
	6	0.040	
O ²⁻	5	0.138	

2.0LFS 組成は、Nytén らにより報告された新規正極材料 Li₂FeSiO₄(*Pmn*2₁、斜方晶系)¹⁾と同じ組成であるが、この結晶の析出は確認されなかった。Fig.2.15 より、この組成系において得られた急冷固化物は *T_g* を有することから、結晶・ガラス複合体である。また、Li₂O の含有量の増加に伴う結晶化ピーク *T_p* の低温側へのシフト、ならびに *T_g* や *T_p* が不明瞭化していることが確認できた。このことより、残存ガラス相の割合が減少(急冷試料の結晶化度が向上)していることが示唆される。また、ガラスの熱的安定性の指標である $\Delta T (=T_p - T_g)$ が、Li₂O の増加に伴い減少する傾向が確認できた。Li₂O は網目修飾酸化物であり、網目修飾酸化物はケイ酸ガラスにおいて下式のようにガラス構造を切断する。ガラス構造が切断されると、 ΔT 値、粘性、熱膨張率など様々な物性が変化することが知られている。



今回の研究では、リチウム増加に伴い残存ガラス相に含まれる Li₂O 分量も増加し、熱的に不安定なガラス相が残存したため ΔT 値がこのような変化を示したと結論づけられる。

2.3.1.1.2 System II : $\left(\frac{100-y}{3}\right) \text{Li}_2\text{O} - y\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\left(\frac{100-y}{3}\right) \text{SiO}_2$ (mol%) に関して

この系では、Li₂O、SiO₂の比を一定とし、Fe₂O₃量を変化させた際(LiFe_ySiO₄量論組成系統)の析出相変化について調査を行った。得られた急冷固化物のXRD測定結果をFig.2.12に、DTA測定結果をFig.2.16に示す。基本組成L1.0FS(y=25mol%)よりもFe₂O₃量を少なくするとガラス化し(L0.33FS-L0FS)、基本組成よりもFe₂O₃量が多い組成(L2.0FS)においてはLiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeO₂の混相析出となっていた。LiFeSiO₄結晶に由来する回折ピークの位置(2θ)は、Fe₂O₃量の違いにより変化しなかった。スピネル型LiFeSiO₄の結晶模型図をFig.2.21に示す³⁾。Fig.2.21より、スピネル型LiFeSiO₄結晶の基本骨格はFeO₆-8面体の頂点および稜共有によるものであることがわかる。このことから、Fe成分はLiFeSiO₄結晶の構成・析出に必要な構成元素であると推測され、LiFeSiO₄の析出にはある一定以上のFe₂O₃量が必要であると考えられる。そのため、結晶量論組成よりもFe₂O₃を少なくした組成L0.3FSにおいてはLiFeSiO₄結晶が析出せず、かつFe₂O₃成分がガラス中に存在可能な量であったため、急冷によりガラス化したと考えられる。

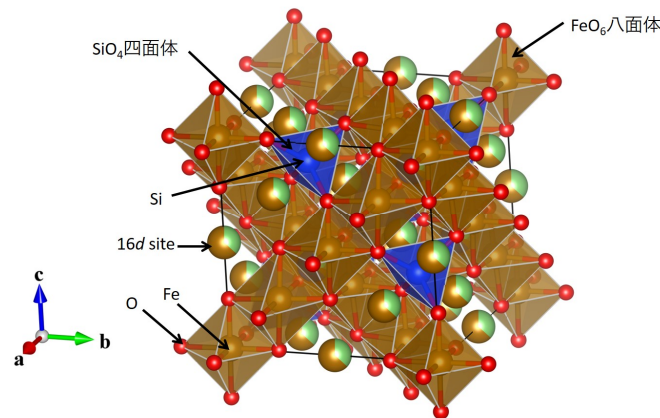


Fig.2.21 スピネル型LiFeSiO₄結晶構造³⁾

2.3.1.1.3 System III : $\left(\frac{100-z}{2}\right) \text{Li}_2\text{O} - \left(\frac{100-z}{2}\right) \text{Fe}_2\text{O}_3 - z\text{SiO}_2$ (mol%) に関して

この系では、Li₂O、Fe₂O₃の比を一定とし、SiO₂量を変化させた際(LiFeSi_zO₄量論組成系統)の析出相変化について調査を行った。得られた急冷固化物のXRD測定結果をFig.2.13に、DTA測定結果をFig.2.17に示す。SiO₂の減少によりLiFeSiO₄の回折ピーク強度が増加しており、LiFeSiO₄結晶の結晶性が向上したと考えられる。この原因としては、ガラス形成酸化物であるSiO₂成分の減少により融液の粘度低下が生じ、急冷中に結晶成長しやすくなったと推測される。また、SiO₂の増加により、LiFeSiO₄回折ピークが高角側にシフトしていることから、格子定数の減少が確認できた。Table 2.11より、Si⁴⁺のイオン半径はLi⁺、Fe³⁺およびFe²⁺よりも小さいことから、Si⁴⁺イオンが他のカチオンと置換したと示唆される。

2.3.1.1.4 System IV : $2\left(\frac{100-z'}{3}\right)Li_2O - \left(\frac{100-z'}{3}\right)Fe_2O_3 - z'SiO_2$ (mol%) に関して

この組成系は、正極材料(結晶)として動作することが確認されている非スピネル型 Li₂FeSiO₄ 結晶組成(40Li₂O-20Fe₂O₃-40SiO₂ (mol%))を中心としている。この結晶の熔融急冷法による合成は報告されていなかったため、合成できるかどうかの確認を含めて系統 IV に関して調査を行った。この系では Li₂O、Fe₂O₃ の比を 2:1 で一定とし、SiO₂ 量を変化させた際(Li₂FeSi_{z'}O₄ 量論組成系統)の析出相変化について調査を行った。系統 III において、SiO₂ 量の変化により目的結晶の結晶性向上が見込まれたことから、この系についても SiO₂ 量を変化させ調査を行った。Fig.2.14 に得られた急冷固化物の XRD 測定結果を、Fig.2.18 に DTA 測定結果を示す。この系において、既知結晶である Li₂FeSiO₄ 結晶¹⁾の析出は確認できなかった。2LF1.0S においてはスピネル型 LiFeSiO₄ 結晶の析出が確認できたが、2LF0.5S においてはこの結晶の析出は確認できず、Li₂SiO₃ と LiFeO₂ のみが析出していた。ガラスの熱処理による析出結晶に関しては、次項§2.3.1.2 で述べる。

2.3.1.2 結晶化ガラスの作製および析出結晶相の同定

作製した急冷試料のうち、ガラス化が確認された試料について T_p 付近で熱処理を施し結晶化させた。ガラスで得られた試料組成と、熱処理により析出した結晶相をまとめたものを Table 2.12 に、熱処理後試料の XRD 測定結果を Fig.2.22 -2.24 に示す。

Table 2.12 熔融急冷法によりガラス化した試料組成と、結晶化による析出結晶相

組成No.	x,y,z,z' / mol%	略称	ガラス化の有無	熱処理により析出した結晶相
System I : $xLi_2O - \{(100-x)/3\}Fe_2O_3 - \{2(100-x)/3\}SiO_2$ 系				
ガラス化した試料無し				
System II : $\{(100-y)/3\}Li_2O - yFe_2O_3 - \{2(100-y)/3\}SiO_2$ 系				
15	y= 0	L0.0FS	○	LS2, LS(微量) ⁶⁾
16	9.9	L0.3FS	○	LS2, LS, FS, SiO ₂ (多形)
System III : $\{(100-z)/2\}Li_2O - \{(100-z)/2\}Fe_2O_3 - zSiO_2$ 系				
23	z= 60	LF1.5S	○	LS2, LS, LFS2, LFS
System IV : $\{2(100-z')/3\}Li_2O - \{(100-z')/3\}Fe_2O_3 - z'SiO_2$ 系				
26	z'= 50	2LF1.5S	○	大気雰囲気下熱処理: LS, LF, LFS2, LFS 還元雰囲気下熱処理: LS2, SiO ₂ (多形), Fe

(表中略称 : LS2;Li₂Si₂O₅, LS;Li₂SiO₃, LF;LiFeO₂, FS;γ-Fe₂SiO₄, LFS2;LiFe(Si₂O₆), LFS;スピネル型 LiFeSiO₄)

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

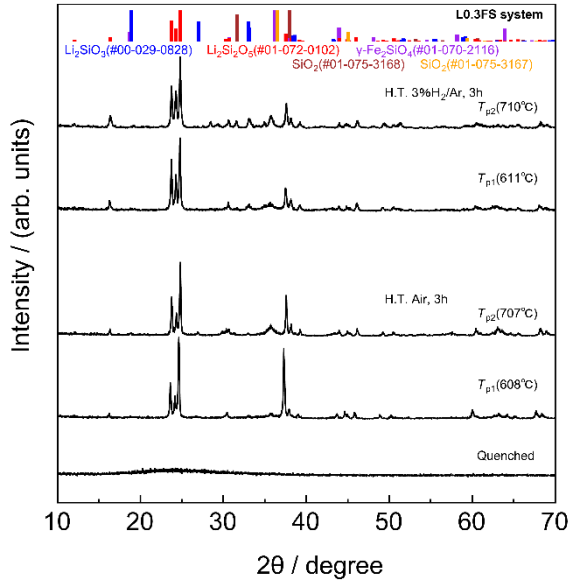


Fig.2.22 L0.3FS 熱処理後試料の XRD パターン

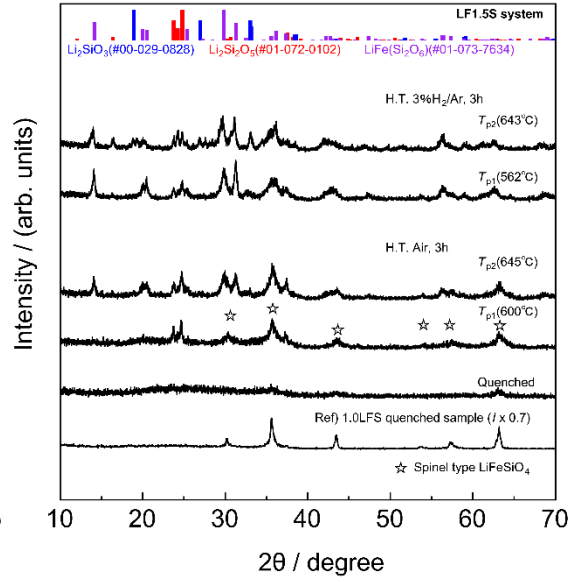


Fig.2.23 LF1.5S 熱処理後試料の XRD パターン

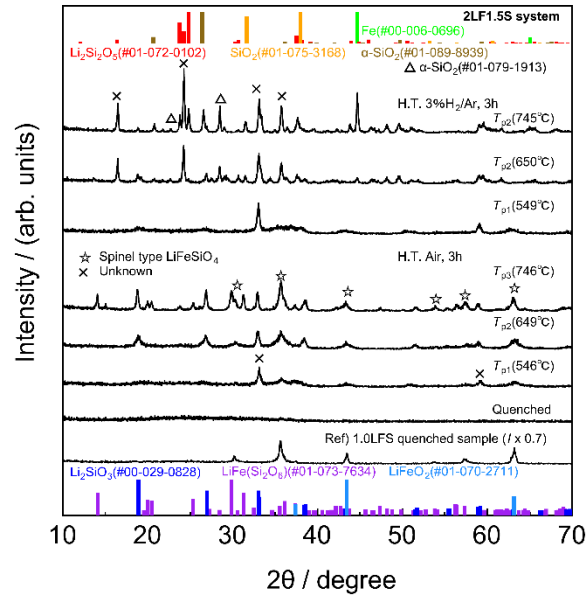


Fig.2.24 2LF1.5S 熱処理後試料の XRD パターン

熱処理後の XRD 測定結果より、LF1.5S および 2LF1.5S 組成においては結晶化処理により、スピネル型 LiFeSiO₄ 結晶の析出を確認することができた。しかしながら、目的相単相では得られず、副相として Li₂Si₂O₅(ICDD#01-072-0102)、Li₂SiO₃(ICDD#00-029-0828)、LiFeO₂(ICDD#01-070-2711)、LiFe(Si₂O₆)(ICDD#01-073-7634)、SiO₂(多形、ICDD#01-075-3168、#01-075-3167、#01-089-8939、#01-079-1913)も析出した。以上より、ガラスの T_pでの結晶化において、目的結晶 LiFeSiO₄を単相析出させることは困難であることを明らか

第2章 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

にした。LF1.5S、2LF1.5S 組成において目的結晶が得られた大きな要因としては、LiFeSiO₄ 析出範囲(Fig.2.3.9 黄色の点線で示した範囲)に近い組成であったためであると考えられる。L0.33FS 組成では、LiFeSiO₄ 結晶骨格の役割を果たす Fe 量が少ないため目的結晶の析出が起こらず、また Fe に比べ Li と Si 量がガラス中に多量に存在することから、リチウムケイ酸塩結晶や SiO₂ 結晶が優先的に析出することを示した。

今回、組成系 I-IV からは外れるが、ガラス化範囲の調査のため 40Li₂O-10Fe₂O₃-50SiO₂(mol%)(以降 415LFS と略す)組成のガラス作製、結晶化も試みた。DTA 測定、XRD 測定の結果を Fig.2.25、Fig.2.26 にそれぞれ示す。急冷固化物の DTA 測定、XRD 測定結果より、この組成において熔融急冷法においてガラス作製可能であることが確認できた。 T_p 近傍でのガラスの結晶化により、 T_{p1} において Ta₂C(六方晶、ICDD#01-073-1321、Fig.2.27) 回折パターンに類似した未知結晶が析出した。この未知結晶に起因すると考えられる回折ピークは T_{p2} 以降では消失しており、何らかの準安定相である可能性が高い。 T_{p1} より高温での熱処理においては熱処理雰囲気の影響を受けており、大気雰囲気下 T_{p3} 熱処理では Li₂SiO₃ (ICDD#00-029-0828)、LiFe(Si₂O₆) (ICDD#01-073-7634)が、還元雰囲気下 T_{p3} 熱処理では Li₂SiO₃、Li₂Si₂O₅ (ICDD#01-072-0102)、Fe (ICDD#00-006-0696)が主に析出していた。通常の大気雰囲気下におけるガラス作製では、Fe は Fe³⁺が主に存在する。そのため、大気雰囲気下での熱処理では Fe(III)化合物の LiFe(Si₂O₆)が析出したと考えられる。それに対し、還元雰囲気加熱処理では、ガラス中の Fe³⁺が還元され Fe として結晶析出することを明らかにした。なお、415LFS 試料の結晶化機構や特性の詳細は第4章にて示す。

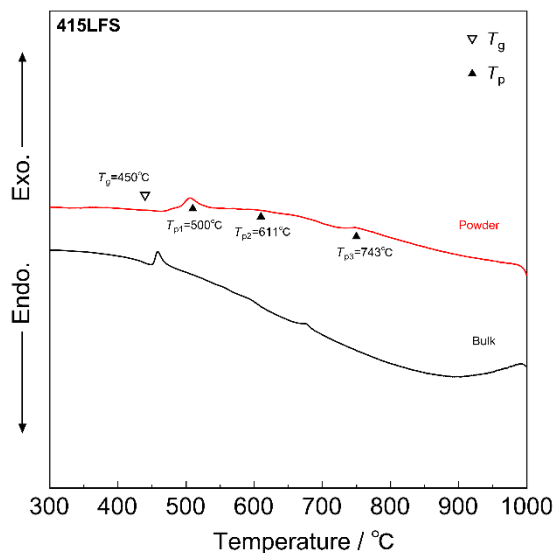


Fig.2.25 415LFS 急冷試料の DTA 曲線

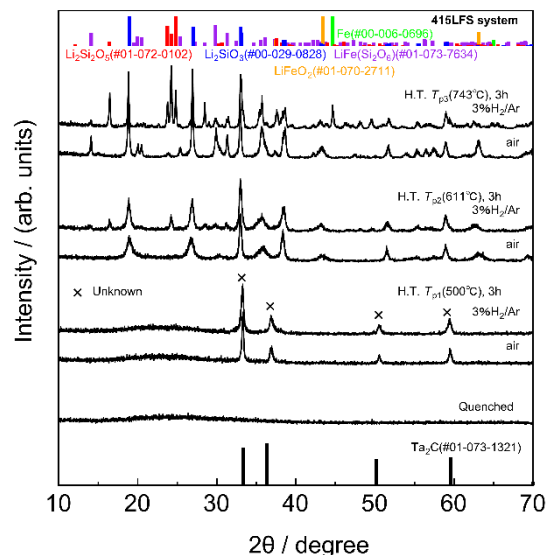


Fig.2.26 415LFS 熱処理後試料の XRD パターン

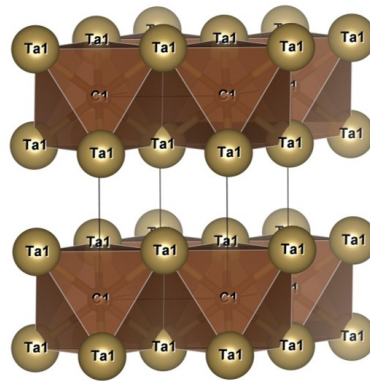


Fig.2.27 Ta₂C 結晶構造模式図

2.3.1.3 密度測定結果

Fig.2.28 (a)-2.28(d)に各組成系における、組成に対して密度をプロットしたものを Table 2.14 に各急冷固化物の密度の測定値を示す。通常、ガラスの物性は加成性が成り立つため、国際ガラスデータベース(INTERGLAD)のデータから多重回帰分析を行い各成分(Li₂O,Fe₂O₃,SiO₂)の係数を決定しガラス状態における密度を推算した。また、その値と今回実測した急冷固化物の密度とを比較した。今回作製した急冷固化物のほとんどはガラス化せず、急冷中に結晶が生じた。今回急冷時に析出した結晶の理論密度を Table 2.15 に示す。ただし、LiFeSiO₄結晶の密度は、結晶中の原子比が結晶量論比で存在していると仮定し、文献 3)の格子定数を用いて算出した。

全体として、推定されるガラス密度よりも低密度な固化物が得られていること、および推定ガラス密度の組成に対する変化と同様の挙動を示すことが確認できた。このようになった原因として、次の 2 点が考えられる。①得られている急冷固化物は結晶-ガラス複合体であり、密度の支配因子が残存ガラス相にある場合、②析出結晶が予想されるガラス密度よりも疎な場合、である。①に関しては、今回析出した LiFeSiO₄の結晶径が数十 nm オーダーあるため、結晶析出による急冷固化物密度の影響は小さいと考えられ、ほとんどガラスの密度と同じような結果となってしまった。また、一般に温度とガラスのモル体積との関係は Fig.2.29 のようになることが知られており、高温の融液を冷却してガラスを作る場合、ガラス転移温度付近では粘度が高いため融液の構造は各温度での平衡構造にまで変化しないまま冷却され、ガラスとなることが知られている⁹⁾。そのため、冷却速度が大きいほど高温の平衡構造(よりモル比容が大きい構造)をとる。今回は急冷固化により得られた試料のため、残存ガラスのモル体積が大きな状態のまま凍結され、結果としてガラスの密度(推算値)よりも小さな値を示したと考えられる。②に関しては、Li₂SiO₃の理論密度が 2.627gcm⁻³とガラスの密度に比べてかなり低いことから、Li₂SiO₃結晶析出により急冷固化物の密度が低下することが考えられる。

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

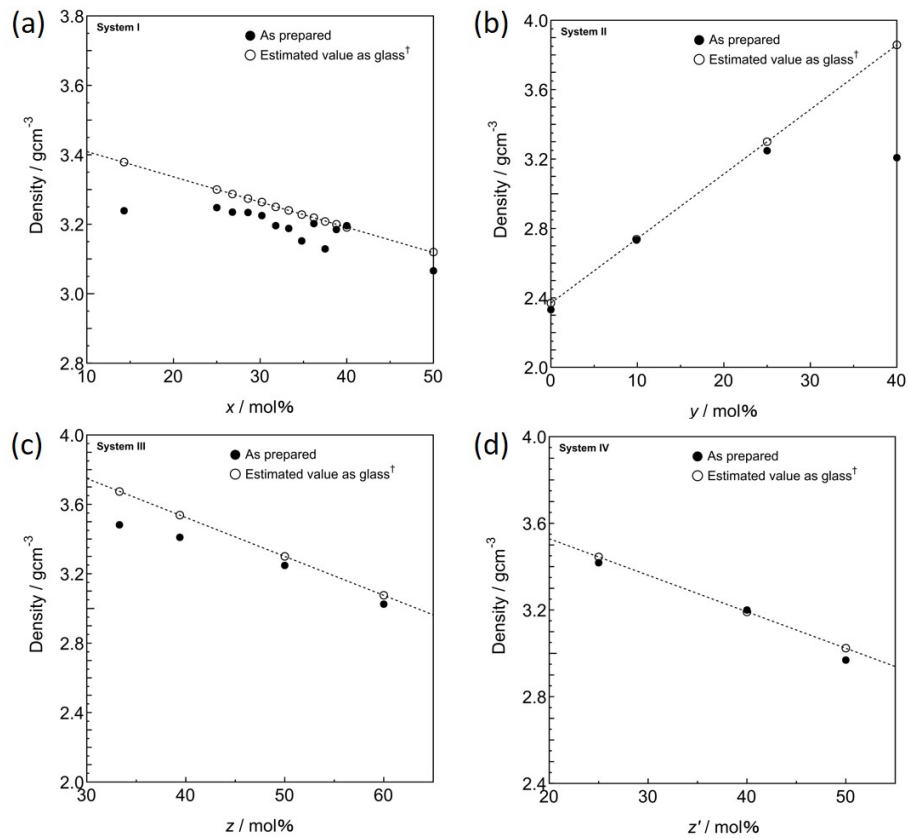


Fig.2.28 各組成系における急冷固化物の室温における密度(a)System I、(b)System II、(c)System III、(d)System IV (†推算値はガラス状態での密度であり、国際ガラスデータベース INTERGLAD に登録されている 18 個のデータ^{12,13)}を基に多重回帰分析をし、その結果から今回作製したガラス組成における密度を算出した。多重回帰分析から算出した。ただし、今回作製した組成のほとんどはガラス化していないため加成性が成り立たないが、参考値として記載した。Table 2.13 に多重回帰分析結果を示す。)

Table 2.13 INTERGLAD データより求めた多重回帰分析結果

成分名	係数	標準誤差	t	R ²
Li ₂ O	2.177×10^3	2.180×10^1	9.989×10^1	0.9984
Fe ₂ O ₃	2.757×10^3	4.804×10^1	5.738×10^1	
SiO ₂	6.089×10^3	3.526×10^1	1.727×10^2	

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

Table 2.14 各組成系における急冷固化物の室温における密度および推算値

(表中略称 : LS2: Li₂Si₂O₅, LS: Li₂SiO₃, LF: LiFeO₂, FS: γ-Fe₂SiO₄, LFS2: LiFe(Si₂O₆), LFS: スピネル型 LiFeSiO₄)

組成No.	x,y,z,z'/mol%	略称	密度d/gcm ⁻³	標準偏差	密度推算値(ガラス) [†]	ガラス化の有無	析出結晶
System I : xLi ₂ O-[(100-x)/3]Fe ₂ O ₃ -[2(100-x)/3]SiO ₂ 系							
1	x= 0	0.0LFS	-	-	-	融解せず [‡]	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , SiO ₂
2	14.3	0.5LFS	3.239	0.038	3.379	×	LFS
3	25	1.0LFS	3.248	0.004	3.300	×	LFS
4	26.8	1.1LFS	3.235	0.008	3.287	×	LFS
5	28.6	1.2LFS	3.234	0.009	3.274	×	LFS
6	30.2	1.3LFS	3.225	0.008	3.264	×	LFS
7	31.8	1.4LFS	3.196	0.020	3.250	×	LFS
8	33.3	1.5LFS	3.188	0.017	3.240	×	LFS, LS, LF
9	34.8	1.6LFS	3.152	0.038	3.228	×	LFS, LS, LF
10	36.2	1.7LFS	3.202	0.009	3.219	×	LFS, LS, LF
11	37.5	1.8LFS	3.129	0.009	3.208	×	LFS, LS, LF
12	38.8	1.9LFS	3.185	0.009	3.200	×	LFS, LS, LF
13	40	2.0LFS	3.196	0.013	3.191	×	LFS, LS, LF
14	50	3.0LFS	3.066	0.008	3.120	×	LS, LF
System II : [(100-y)/3]Li ₂ O-yFe ₂ O ₃ -[2(100-y)/3]SiO ₂ 系							
15	y= 0	L0.0FS	2.332	0.001	2.370	○	LS2, LS(微量) ⁶⁾
16	9.9	L0.3FS	2.733	0.003	2.738	○	LS2, LS, FS, SiO ₂
17	25	L1.0FS	3.248	0.004	3.300	×	LFS
18	40	L2.0FS	3.208	0.004	3.858	×	LFS, LS, LF
System III : [(100-z)/2]Li ₂ O-[(100-z)/2]Fe ₂ O ₃ -zSiO ₂ 系							
19	z= 0	LF0.0S	-	-	-	融解せず [‡]	LF
20	33.3	LF0.5S	3.482	0.018	3.674	×	LFS, LS, LF
21	39.4	LF0.6S	3.410	0.009	3.538	×	LFS
22	50	LF1.0S	3.248	0.004	3.300	×	LFS
23	60	LF1.5S	3.025	0.011	3.076	○	LFS, LFS2, LS, LS2
System IV : [2(100-z')/3]Li ₂ O-[(100-z')/3]Fe ₂ O ₃ -z'SiO ₂ 系							
24	z'= 25	2LF0.5S	3.418	0.007	3.445	×	LS, LF
25	40	2LF1.0S	3.200	0.005	3.191	×	LFS, LS, LF
26	50	2LF1.5S	2.969	0.006	3.024	○	大気下熱処理 : LS, LS2, LF, SiO ₂ 還元雰囲気下熱処理 : LS2, SiO ₂ , Fe
その他							
27	-	415LFS	2.734	0.003	2.800	○	T _{p1} :未知結晶 T _{p2} , T _{p3} : LS, LS2, LF, LFS2, Fe

([†]推算値はガラス状態での密度であり、国際ガラスデータベース INTERGLAD に登録されている 18 個のデータ^{12,13)}を基に多重回帰分析をし、その結果から今回作製したガラス組成における密度を算出した。)

Table 2.15 急冷時に析出した結晶とその理論密度

結晶名	理論密度 / gcm ⁻³
LiFeO ₂	4.366
LiFeSiO ₄	3.576 [†]
Li ₂ SiO ₃	2.527

[†]参考文献 3)の格子定数ならびに結晶式を用いて算出

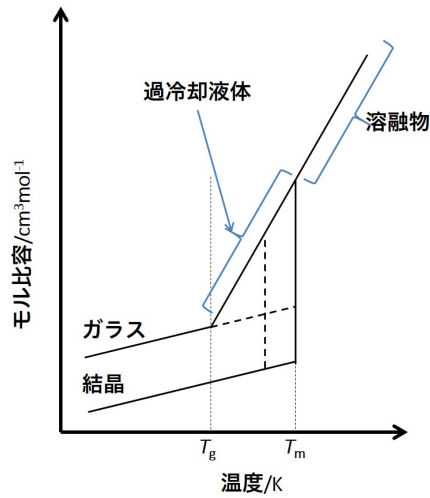


Fig.2.29 モル比容と温度の関係⁹⁾

2.3.1.4 電気伝導度測定結果

各組成のガラスおよび結晶化ガラス試料の交流インピーダンス測定を行ない、得られた抵抗値から電気伝導度 σ を算出した。また、電気伝導度の温度依存のグラフから、Arrhenius の式(2.6)を基に活性化エネルギー E_a を算出した。

Fig.2.30(a)-(d)および Table2.16 に各組成系における、室温での電気伝導度および活性化エネルギーを示す。System II-IV(Fig.2.30(b)-(d))組成においては、ガラス化組成に近づくに従って電気伝導度の減少、活性化エネルギーの増加が確認できた。通常のイオン伝導体(結晶、結晶化ガラス)における電気伝導度 σ および活性化エネルギー E_a は、 $\sigma = 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $E_a = 0.3\text{-}0.5 \text{ eV}$ であることが知られている¹⁴⁻¹⁸⁾。同様に Salama らにより⁶⁾、 $34\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot (66-x)\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0\text{-}6$)組成における、ガラス・結晶化ガラスの抵抗値および活性化エネルギー値も報告されており、ガラスにおいて $\sigma = 10^{-11.30}\text{-}10^{-4.4} \text{ Scm}^{-1}$ (100 °C)、 $E_a = 0.7\text{-}0.48 \text{ eV}$ 、結晶化ガラスにおいて $\sigma = 10^{-11.36}\text{-}10^{-8.2} \text{ Scm}^{-1}$ (100 °C)、 $E_a = 0.52\text{-}0.17 \text{ eV}$ であった。このことから、ガラス状態の方が電気伝導度は低く活性化エネルギーは大きいと推測され、今回の測定結果と合致する。また Fe_2O_3 置換量の増大により電気伝導度が増加、活性化エネルギーが減少する傾向も報告されていた⁶⁾。System II において Fe_2O_3 の増加により電気伝導度も増加しており、同様の傾向が確認できた。この原因としては結晶中、ガラス中に Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が存在することによる、 $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{O}^{2-}\cdot\text{Fe}^{3+}$ 間の電子ホッピング伝導の寄与が影響したものと推測される。System III, IV においては SiO_2 量の増加に伴い、電気伝導度が低下する傾向が確認できた。この原因は明らかではないが、結晶、ガラス中の Si 成分の増加により、電気伝導が阻害されたためであると推測される。これは、電子ホッピングにおいて $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{O}^{2-}\cdot\text{Si}^{4+}$ 間におけるホッピングは考えにくく、ガラス中においても SiO_2 成分量の増加によりガラス構造が強固になり伝導がしにくくなると推測されるためである。通常の伝導体におい

第2章 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

て、電気伝導度を向上させるためには、キャリアの数を増やす、キャリアの価数を大きいものにする、キャリアの移動度を大きくすることが必要である。これは陽イオンガラス伝導体においては、陽イオンの成分量を増加させる、疎なガラス構造とする、ガラス形成酸化物量を少なくする、混合アニオン効果を利用するなどに相当する¹⁹⁾。この観点から考察すると、SiO₂量の増加はガラス構造の増加につながり電気伝導度が低下すると考えられ、実際にそのような傾向を確認した。

今回測定した試料において、目的結晶 LiFeSiO₄ 以外に LiFeO₂、Li₂SiO₃ 結晶が共析出した急冷固化物試料について、特に電気伝導度が高くなる傾向を明らかにした。Catti によると、LiFeO₂ の室温における電気伝導度は 10^{-5} - 10^{-6} S cm⁻¹ であり、欠陥を有した結晶 (Li_{0.75}FeO₂) において、 4×10^{-4} S cm⁻¹ まで電気伝導度が増加することがシミュレーションにより求められている²⁰⁾。しかし、共析した組成においては 10^{-2} - 10^{-3} S cm⁻¹ とより電気伝導度を示していることから、欠陥を有した Li_xFeO₂ の析出により電気伝導度が向上したとは考えにくい。このことから、共析することにより LiFeSiO₄ 結晶の構成原子比や残存ガラス相の伝導度が高くなったため、急冷固化物の電気伝導度が向上したのではないかと推測される。System I において、LiFeSiO₄ 結晶単相で得られている組成において Li₂O の変化により電気伝導度も変化することが確認できた。ただし、一定の傾向は示していないためこの原因は明らかではないが、析出結晶 (LiFeSiO₄) 自体の電気伝導度変化によるものであると推測される。今後、結晶構造 (結晶パラメータ、占有率など) の精密化や、電気伝導度の向上がイオン伝導、電子伝導どちらの向上に起因するものなのかの確認などが重要であると考えられる。

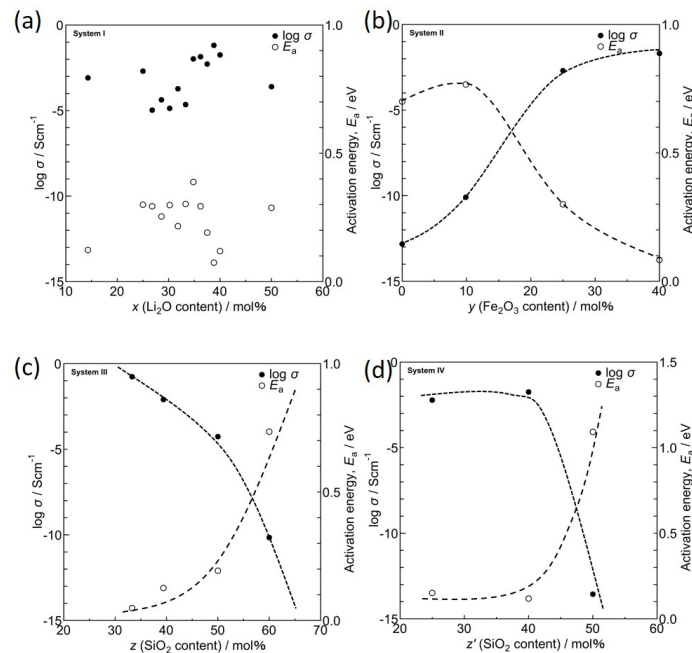


Fig.2.30 (a)System I, (b)System II, (c)System III, (d)System IV の各系における組成と活性化エネルギーならびに室温における電気伝導度の関係

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

Table 2.16 各組成系における電気伝導度の温度依存性から算出した活性化エネルギーと室温における電気伝導度

組成No.	x,y,z,z'/mol%	略称	電気伝導度 σ /Scm ⁻¹	活性化エネルギー E_a /eV	ガラス化の有無	析出結晶
System I : xLi ₂ O-[(100-x)/3]Fe ₂ O ₃ -[2(100-x)/3]SiO ₂ 系						
1	x= 0	0.0LFS	-	-	融解せず ^a	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , SiO ₂
2	14.3	0.5LFS	8.2×10^{-4}	0.12	×	LFS
3	25	1.0LFS	2.0×10^{-3}	0.30	×	LFS
4	26.8	1.1LFS	1.1×10^{-5}	0.29	×	LFS
5	28.6	1.2LFS	4.2×10^{-5}	0.25	×	LFS
6	30.2	1.3LFS	1.4×10^{-5}	0.30	×	LFS
7	31.8	1.4LFS	1.9×10^{-4}	0.22	×	LFS
8	33.3	1.5LFS	2.2×10^{-5}	0.30	×	LFS, LS, LF
9	34.8	1.6LFS	1.0×10^{-2}	0.39	×	LFS, LS, LF
10	36.2	1.7LFS	1.4×10^{-2}	0.29	×	LFS, LS, LF
11	37.5	1.8LFS	5.2×10^{-3}	0.19	×	LFS, LS, LF
12	38.8	1.9LFS	6.5×10^{-2}	0.07	×	LFS, LS, LF
13	40	2.0LFS	1.8×10^{-2}	0.12	×	LFS, LS, LF
14	50	3.0LFS	2.5×10^{-4}	0.29	×	LS, LF
System II : [(100-y)/3]Li ₂ O-yFe ₂ O ₃ -[2(100-y)/3]SiO ₂ 系						
15	y= 0	L0.0FS	1.5×10^{-13} ⁶⁾	0.70 ⁶⁾	○	LS2, LS(微量) ⁶⁾
16	9.9	L0.3FS	8.1×10^{-11}	0.77	○	LS2, LS, FS, SiO ₂
17	25	L1.0FS	2.0×10^{-3}	0.30	×	LFS
18	40	L2.0FS	2.1×10^{-2}	0.08	×	LFS, LS, LF
System III : [(100-z)/2]Li ₂ O-[(100-z)/2]Fe ₂ O ₃ -zSiO ₂ 系						
19	z= 0	LF0.0S	-	-	融解せず ^a	LF
20	33.3	LF0.5S	1.7×10^{-1}	0.05	×	LFS, LS, LF
21	39.4	LF0.6S	8.0×10^{-3}	0.13	×	LFS
22	50	LF1.0S	5.5×10^{-5}	0.19	×	LFS
23	60	LF1.5S	6.9×10^{-11}	0.73	○	LFS, LFS2, LS, LS2
System IV : [2(100-z')/3]Li ₂ O-[(100-z')/3]Fe ₂ O ₃ -z'SiO ₂ 系						
24	z'= 25	2LF0.5S	6.0×10^{-3}	0.15	×	LS, LF
25	40	2LF1.0S	1.8×10^{-2}	0.12	×	LFS, LS, LF
26	50	2LF1.5S	2.8×10^{-14}	1.10	○	大気下熱処理 : LS, LS2, LF, SiO ₂ 還元雰囲気下熱処理 : LS2, SiO ₂ , Fe

(表中略称 : LS2:Li₂Si₂O₅, LS:Li₂SiO₃, LF:LiFeO₂, FS:γ-Fe₂SiO₄, LFS2:LiFe(Si₂O₆), LFS:スピネル型 LiFeSiO₄)

2.3.1.5 試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および元素分析結果

Fig2.31-33 に System I 急冷試料の STEM-EDX 分析結果、および TEM 観察結果を示す。STEM-EDX の分析結果より、急冷により生じた結晶は(Li)-Fe-Si-O からなる結晶であることを確認した。析出結晶径はおおよそ数十 nm 程度であり、XRD 回折パターンよりシェラー式を用いて求めた結晶径サイズと、同程度であった。リチウムイオン電池正極材料を考えるに当たって、結晶径(粒子径)の減少は結晶内におけるリチウムイオン伝導距離を減少させることができると考えられ、電池性能の向上に繋がると考えられる。EDX 分析結果と Fig.2.11 の XRD 測定結果から、析出した結晶は(Li)-Fe-Si-O からなるスピネル型結晶であると推測され、参考文献³⁾のリートベルト解析の結果から同様のスピネル型 LiFeSiO₄ 結晶が析出したと結論づけられた。尚 (なお)、EDX 分析において求められた原子比が結晶比と異なっている理由としては、①今回の観察試料調整法に湿式分散法を用いたため、②実際に結晶の原子比が若干異なっている点が考えられる。①に関しては、粉碎した試料の粉末を測定したため、結晶の表面などに残存ガラス相が付着し誤差が生じた可能性、②に関しては今回得られた結晶はスピネル型結晶で有り、サイト(原子の存在位置)の多様性があるため原子比が異なった可能性がある。

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

急冷固化物試料の TEM 観察の結果より、得られた急冷固化物は結晶-ガラス複合体であることが確認できた。またガラス相の EDX 分析結果から、残存ガラス相に Fe はほとんど存在していないことが確認できた。TEM により確認されたガラス相の存在は、Fig.2.15 で示した DTA 測定結果において急冷固化物が T_g を有している結果と相違ない。

25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂ (1.0LFS) 急冷試料

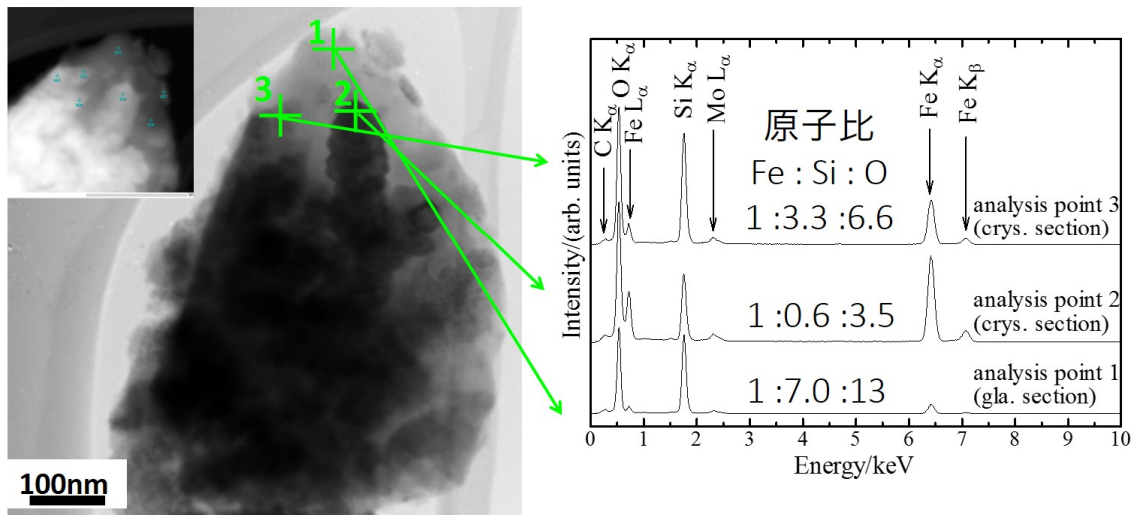


Fig.2.31 1.0LFS 急冷試料の STEM 観察ならびに EDX 分析結果

40Li₂O-20Fe₂O₃-40SiO₂ (2.0LFS) 急冷試料

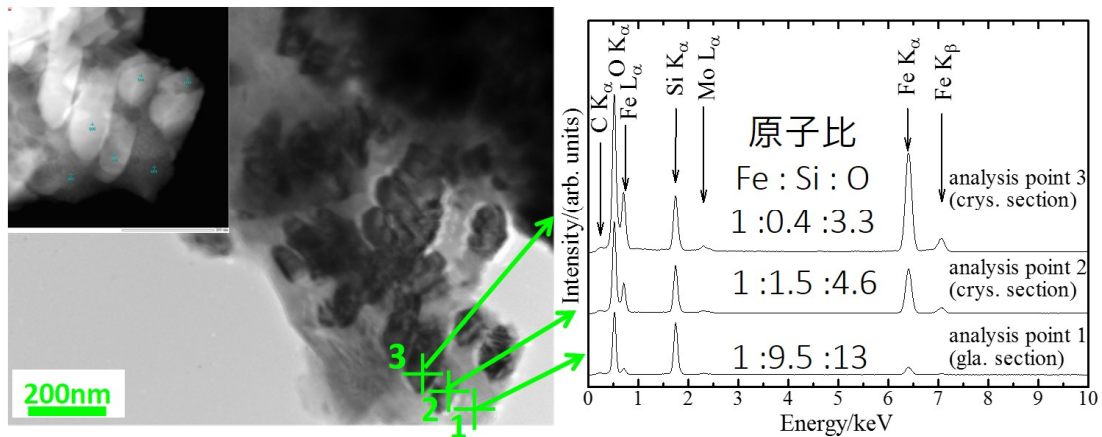


Fig.2.32 2.0LFS 急冷試料の STEM 観察ならびに EDX 分析結果

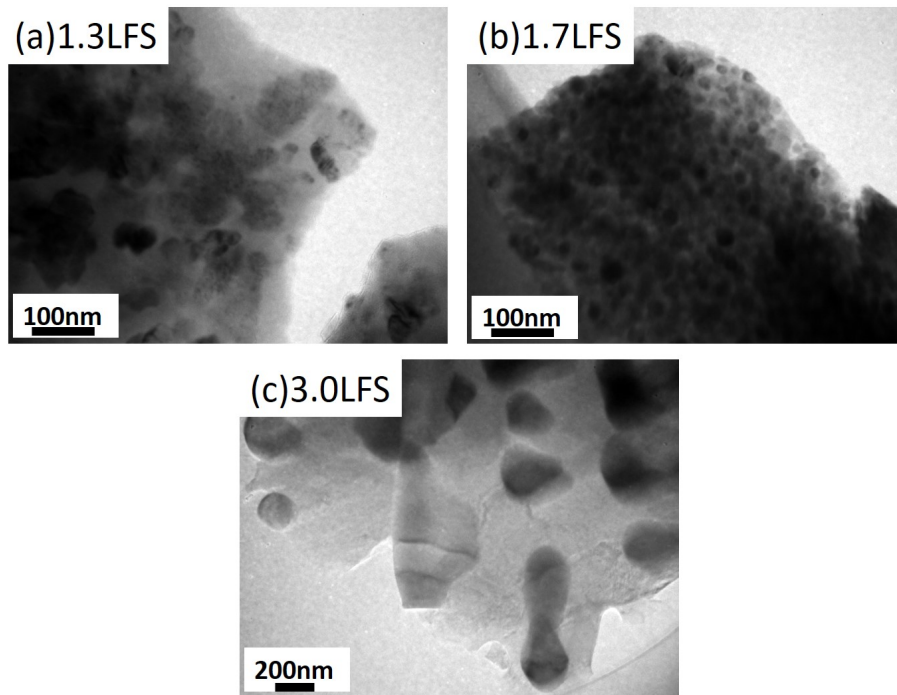


Fig.2.33 (a)1.3LFS、(b)1.7 LFS、(c)3.0LFS 急冷試料の TEM 明視野像

今回の観察結果より、粉末の湿式分散法を用いた試料調製による TEM 観察は誤差を含みやすいと考えられたので、収束イオンビーム(Focused Ion Beam, FIB)法により観察試料調製を行い、TEM 観察を行った。FIB 法とは、試料に Ga イオンを衝突させることで試料を削り、切り出す方法である(Fig.2.34 に FIB 法の概略図、Fig.2.35 に FIB 加工中の SEM 像を示す)。切り出した試料を、TEM 観察用 Mo グリッドに付け、試料観察を行った。切り出し前の試料は急冷固化した(未研磨)試料と、表面を 50 μ m 程研磨した試料とした。観察結果を Fig.2.36(a)-(b)に示す。Fig.2.36 より、最表面近傍ではほとんど結晶は析出せず、結晶析出は主に数十 μ m 内部で起きていることを明らかにした。このようになった原因として、今回の急冷試料作製方法がプレス急冷のため、鉄板と触れ合う最表面近傍では内部に比べて冷却速度が大きく、結晶析出が生じなかったと考えられる。また、最表面近傍に析出している結晶は内部で析出している結晶(目的結晶)と、形状・原子比が異なっていた。Fig.2.37 に、1.0LFS 急冷固化試料のバルク状態、および粉碎した粉末状態で行った XRD 測定の結果を示す。この XRD 測定の結果において、副相の析出は確認できず、強度比の若干の違いのみが確認できた。このことから、析出結晶はスピネル型結晶(*Fd3m*, 空間群 227)に類似した結晶構造であると考えられる。今回調査した組成系、および EDX 分析の結果を併せて考えると、表面近傍で析出している可能性のあるものとしてはスピネル型 Fe₃O₄ 結晶が挙げられる。この調査により、冷却速度の影響は析出結晶に強く影響することを示唆した。

第 2 章
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

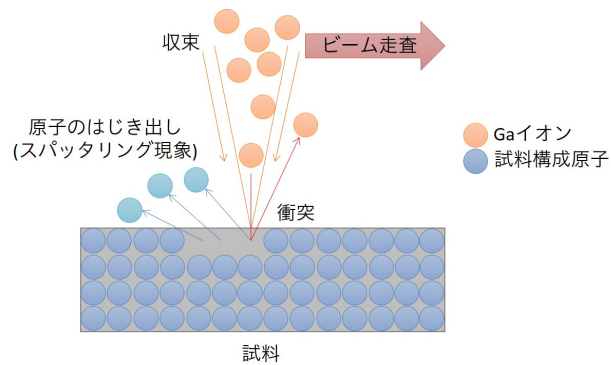


Fig.2.34 FIB 加工の模式図

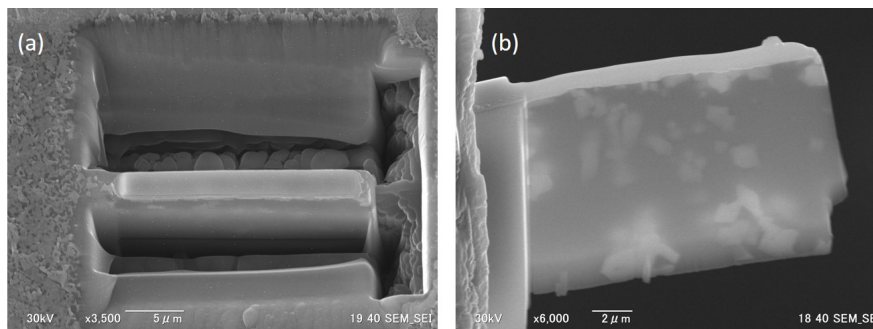


Fig.2.35 実際の FIB 加工時の SEM 像、(a)試料片切り出し時、(b)試料片の薄片化時

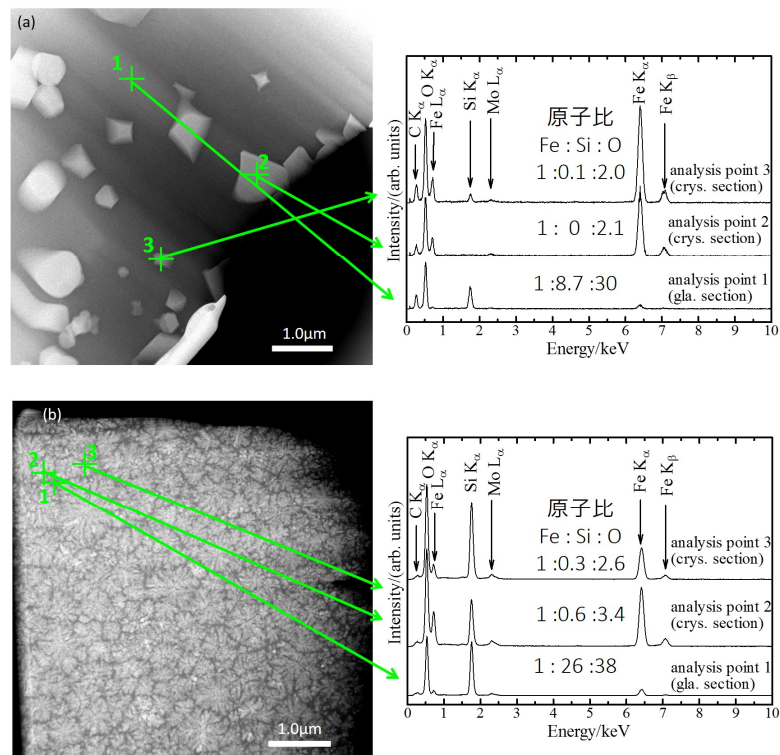


Fig.2.36 1.0LF5 急冷固化物試料の(a)最表面、および(b)最表面から 50μm 程度内部の STEM 観察ならびに EDX 分析結果

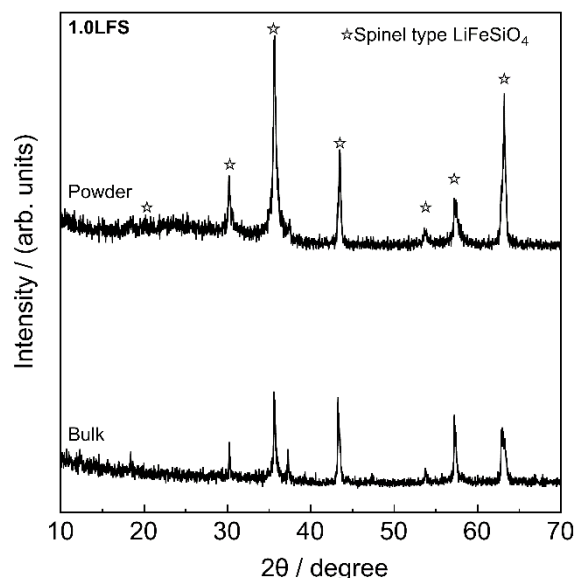


Fig.2.37 1.0LFS 急冷試料(バルクおよび粉末)の XRD 測定結果

2.3.1.6 System I: $x\text{Li}_2\text{O} - \left(\frac{100-x}{3}\right)\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\left(\frac{100-x}{3}\right)\text{SiO}_2$ (mol%)

における初期充放電測定結果

上記の組成について、§2.2.1.8の方法にて初期充放電測定を行った。各組成における放電容量とサイクルの関係を Fig.2.38 に、各組成の充放電プロファイルを Fig.2.39(a)-(g)に示す。Fig.2.38 より、System Iにおいて、Li₂O 量の増加により放電容量が低下する傾向が確認できた。この組成系においては 1.6LFS よりも Li₂O 量を多くした場合、Li₂SiO₃ 結晶なども急冷中に同時析出することを確認済みである。このことから、1.6LFS 以上では単位質量(急冷固化物質質量)あたりの放電容量は低下するものと推測される。しかしながら、1.0LFS-1.4LFS においても、Li₂O 量の増加に伴い放電容量が低下する傾向にあった。この原因については明らかでは無いが、XRD 測定結果において格子定数が 1.0LFS のものよりも小さくなっていることから、Li₂O 量の増加に伴う結晶構造の変化に由来していると推測される。より詳細に議論するためには、結晶構造を精密化する必要があると考えられる。尚、2.0LFS 組成においては、この傾向から外れていた。Fig.2.39 (f)を見ると、放電時約 1.8V 近傍にショルダーが生じていることが確認できる。このことから、2.0LFS 組成においては、LiFeSiO₄ 結晶以外の正極活物質として機能する結晶が析出し、この結晶が放電容量の向上に有効である可能性を示した。

第2章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

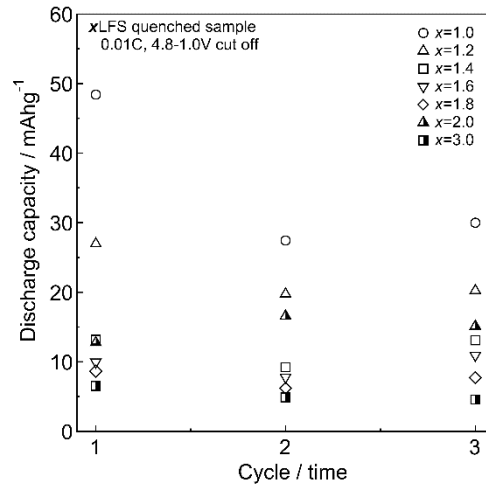


Fig.2.38 System I(1.0LFS, 1.2LFS, 1.4LFS, 1.6LFS, 1.8LFS, 2.0LFS, 3.0LFS)における初回放電容量

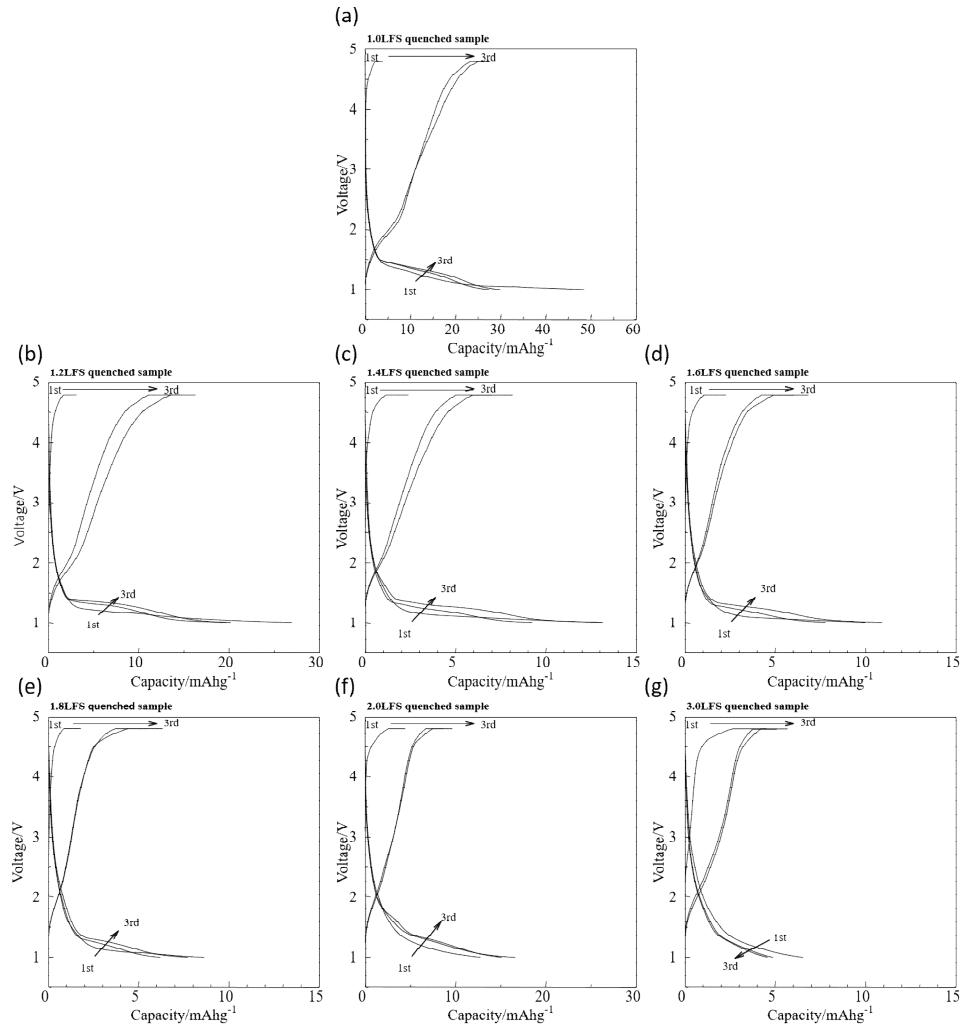


Fig.2.39 System I((a)1.0LFS, (b)1.2LFS, (c)1.4LFS, (d)1.6LFS, (e)1.8LFS, (f)2.0LFS, (g)3.0LFS)における初期充放電曲線

2.3.2 LiFeSiO₄ 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係解明

2.3.2.1 冷却固化物外観写真

Fig.2.40 に得られた冷却固化物の外観写真を示す。プレス急冷により作製した試料は、ガラス光沢を有していることが確認できた。冷却速度を遅くし、炉内冷却した試料に関しては、固化物内部に白色相が、表面に赤色相が分離していることが確認できた。また、冷却速度の増加に伴い、固化物表面の黒色相が大きくなって入っていることが確認できる。今回の系において、白色層はケイ酸塩化合物、赤色層は鉄酸化物に起因するものと推測した。析出結晶の確認のため、得られた冷却固化試料について XRD 測定を行った。結果を§2.3.2.3 に述べる。

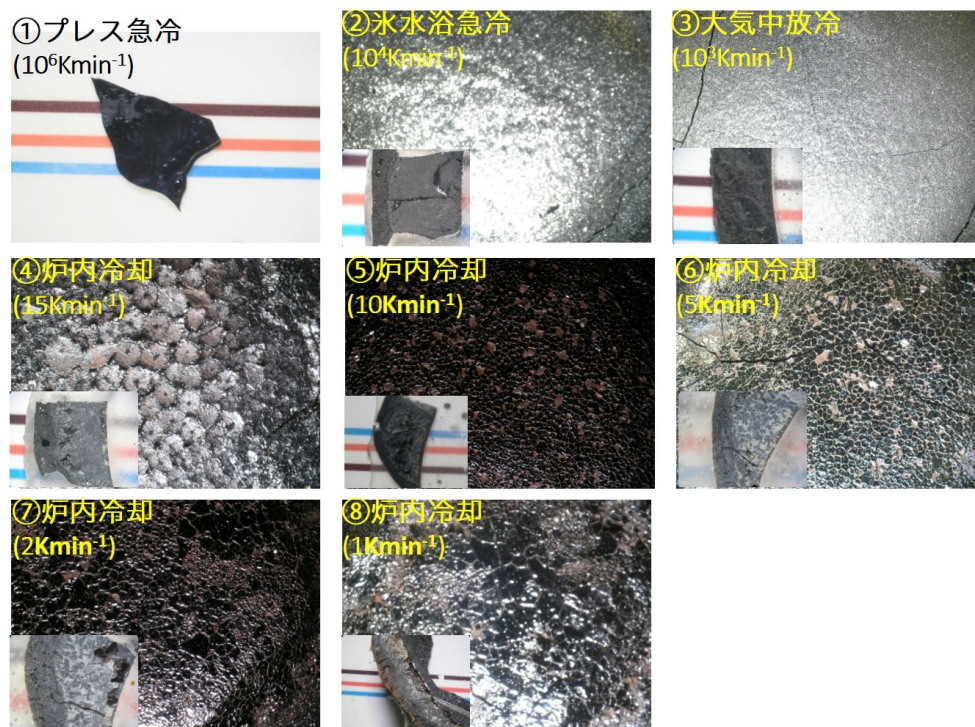


Fig.2.40 1.0LFS 組成において種々の冷却速度により作製した固化物外観写真

2.3.2.2 冷却速度と熱的安定性の関係

Fig.2.41 に作製した冷却固化物の DTA 曲線を示す。Fig.2.41 より、冷却速度の低下により、 T_p の低温側へのシフトと発熱ピークの消失が確認できた。また、吸熱ピーク温度が冷却速度により影響を受けていることが確認できた。 T_p の低温側へのシフトおよび発熱ピークの消失から、冷却速度の減少により残存ガラス相の減少、および残存ガラス相の不安定化が示唆された。また、967°C-996°C にある吸熱ピーク T_{pEndo} は融点であると考えられる。この場合の融点は単結晶の融点とは言えず、冷却固化物の共析(共晶)温度に近い温度であると考えられる。炉内冷却を行った試料(冷却条件 4-8, 冷却速度 1-15 Kmin⁻¹)は T_{pEndo} 以下に結晶化ピークなどが無いことから、冷却過程においてある程度安定な擬平衡状態(ガラス相と幾つかの結晶(熱的に安定な結晶比)から成る複合体)となり、固化したと考えられる。これら

の条件において、 $T_{p,Endo}$ が若干変動している理由としては析出結晶量の相対比変化によるためであると考えられる。尚、全ての試料に関して 730 °C 付近に T_g のような T_p が確認できた。この温度における DTA 曲線の変化が T_g に由来するものとする、SiO₂ リッチなガラス相が残存していることになる。この点に関しては、後述する XRD 測定結果から推測が可能である。炉内冷却により得られた冷却固化物は LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeSi₂O₆ が析出した固化物である。もし、これらの結晶が析出した場合、それらの析出可能量は Li₂O 量に制限され、残存物としては Fe₂O₃、SiO₂ 成分が多くなることが分かる。このことから、残存ガラス相は SiO₂ 成分が多く、Li₂O 成分のような網目修飾酸化物は少ないガラスであったと考えられる。

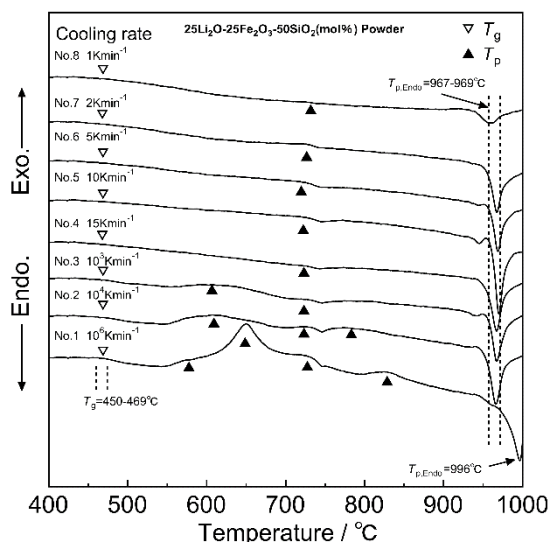


Fig.2.41 1.0LFS 組成において種々の冷却速度により作製した固化物粉末の DTA 曲線

2.3.2.3 冷却速度と析出結晶相の関係

Fig.2.42 に得られた冷却固化物を Al₂O₃ るつぽから剥離し、粉碎した粉末の XRD 測定結果を示す。XRD 測定結果より、①プレス急冷(冷却速度 10⁶ Kmin⁻¹)では目的結晶 LiFeSiO₄ が単相析出していた。それに対し、冷却速度を遅くした②氷水浴急冷(10⁴ Kmin⁻¹)、③大気中放冷(10³ Kmin⁻¹)では、LiFeSiO₄ 結晶の他に Li₂SiO₃ 結晶(ICDD#00-029-0828、斜方晶)が析出していた。更に冷却速度が遅い炉内冷却④-⑧(1-15Kmin⁻¹)では LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeSi₂O₆ (ICDD#01-073-7634)が混相析出していた。以上より、今回調査した 25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂(mol%)組成においては、LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeSi₂O₆ の順に結晶析出が確認できた。尚、Al₂O₃ るつぽ中で冷却固化した試料に関しては、Al₂O₃ るつぽからの汚染による LiAlSiO₄ (ICDD#01-075-2330、六方晶)結晶の析出が確認できた。

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

LiFeSiO₄、LiAlSiO₄ 結晶に関しては、冷却速度の低下により、回折ピークが高角側にシフトしていることが確認できた。このことから、冷却速度の低下により格子定数が減少したことが考えられる。格子定数と冷却速度との関係を Fig.2.43 に示す。LiFeSiO₄ 結晶、LiAlSiO₄ 結晶の格子定数減少の原因としては、結晶性の向上によるものと、結晶構造の変化(原子(比)の変化、欠陥など)によるものが考えられる。しかしながら、各々の回折ピーク形状を見ると、格子定数の減少に伴う著しいピーク強度の増大・ピーク形状の尖鋭化は確認できない。そのため、格子定数の減少は結晶構造の変化(原子(比)の変化、欠陥など)によるものであると推測される。

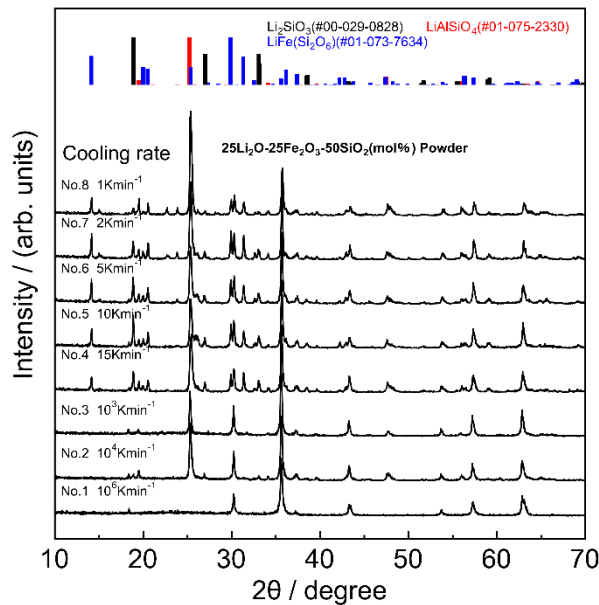


Fig.2.42 1.0LFS 組成において Al₂O₃ るつぽを用いて異なる冷却速度で作製した冷却固化物の XRD パターン

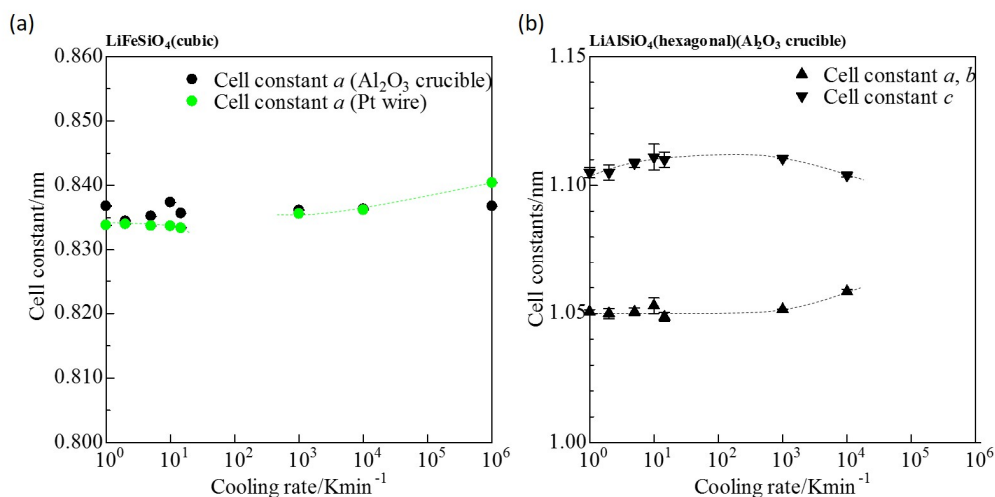


Fig.2.43 冷却中に析出した結晶における冷却速度と格子定数との関係(a)スピネル型 LiFeSiO₄(cubic),(b)LiAlSiO₄(hexagonal)

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

Table 2.17 アルミナ坩堝を使用した際に析出した結晶の格子定数と冷却速度との関係

No.	冷却速度 / Kmin ⁻¹	析出結晶名1	結晶系	格子定数 <i>a</i> / nm	標準偏差	析出結晶名2	結晶系	格子定数 <i>a, b</i> / nm	標準偏差	格子定数 <i>c</i> / nm	標準偏差
1	10 ⁵	LiFeSiO ₄	立方晶	0.83678	0.00000	LiAlSiO ₄	六方晶	析出無し			
2	10 ⁴			0.83634	0.00001			1.0585	0.0009	1.1039	0.0006
3	10 ³			0.83614	0.00000			1.0515	0.0000	1.1104	0.0000
4	15			0.83568	0.00001			1.0487	0.0017	1.1100	0.0030
5	10			0.83737	0.00003			1.0530	0.0030	1.1110	0.0050
6	5			0.83523	0.00000			1.0506	0.0015	1.1086	0.0017
7	2			0.83446	0.00001			1.0500	0.0020	1.1050	0.0030
8	1			0.83679	0.00004			1.0507	0.0008	1.1050	0.0020

Table 2.18 Pt 線を使用した際に析出した結晶の格子定数と冷却速度との関係

No.	冷却速度 / Kmin ⁻¹	析出結晶名	結晶系	格子定数 <i>a</i> / nm	標準偏差
1	10 ⁵	LiFeSiO ₄	立方晶	0.84040	0.00000
2	10 ⁴			0.83619	0.00001
3	10 ³			0.83560	0.00002
4	15			0.83339	0.00007
5	10			0.83369	0.00000
6	5			0.83372	0.00000
7	2			0.83399	0.00000
8	1			0.83383	0.00001

LiAlSiO₄ 結晶は Fig.2.44 に示すとおりの六方晶系であり、O 原子から成る層間に Li、Si、Al 原子が存在する構造を有する。この結晶(β-ユークリプタイト(Eucryptite)型)は負の膨張係数を有し、Li⁺イオン導電体(300°C、1×10⁻⁶ Scm⁻¹)として古くから知られている結晶であるとともに、結晶中の原子存在比を変化させることが可能な結晶である²¹⁻²⁵。

Fig.2.43(b)において、LiAlSiO₄ 結晶の格子定数は冷却速度の影響を受けていることが確認でき、格子定数 *a*、*b* と格子定数 *c* は逆の傾向を示していた。ここで LiAlSiO₄ 結晶の格子定数は *a*=*b*=1.050nm、*c*=1.108nm であり²⁶、今回析出した LiAlSiO₄ 結晶の格子定数は *a*=*b*=1.059(1)nm・1.049(2)nm、*c*=1.111(5)・1.104(1)nm であることから *a*、*b* 軸方向の格子定数が増加していることが確認できた(括弧内の数字は標準偏差を意味する)。*a*、*b* 軸方向の格子定数は冷却速度の増加に伴い増加しており、急冷することにより結晶中に異種原子が取り込まれたため増加したと推測される。LiFeSiO₄ 結晶の冷却速度と格子定数の変化を Fig.2.43(a)(黒点)にしめす。この結晶においても、冷却速度の増加に伴い格子定数が増加する傾向が確認できた。この結晶は Fig.2.21 に示すとおりのスピネル型の結晶構造であり、FeO₆ 多面体から成る基本骨格の中に Si や Li が存在している。この Li の存在するサイトは、FeO₆、SiO₄ 多面体の間に存在するため自由度が高いと考えられる。以上より、冷却速度が大きい場合には、原子の再配列(結晶化)速度が追いつかず結晶中の原子存在比の変化や欠陥が存在し、格子定数が変化することを示唆した。

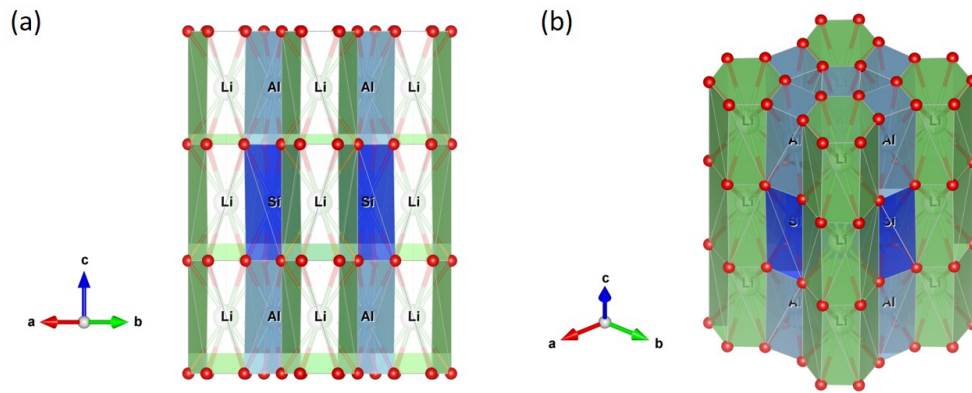


Fig.2.44 LiAlSiO_4 結晶の構造(a)[1120]方向、(b)[1121]方向

Fig.2.43(a)において、 Al_2O_3 るつぽで実験を行った場合、 LiFeSiO_4 結晶の格子定数が一定の変化を示さずに冷却速度によるばらつきが生じた。この原因の一つとして、共析出結晶による影響(回折ピークの重なりなど)および試料量(溶融量)が多すぎたことが考えられたため、これらの影響をなくすために Pt ワイヤを用いて析出結晶相調査を行った。実験方法模式図を Fig.2.45 に、実験結果を Fig.2.46、Fig.2.43(a)(緑点)にしめす。但し、プレス急冷のデータは Pt るつぽを用いて作製した場合の結果である。Fig.2.46 から Al_2O_3 を用いた場合と同様の析出挙動が確認できた。また、この方法においては回折角 $15^\circ\text{--}35^\circ$ 付近までアモルファスに由来するハローパターンが確認できた。この方法では試料量は数百 mg 程度であったため、このハローパターンは、試料ホルダー(ガラス製)によるものであると推測される。格子定数の変化に関しても、 Al_2O_3 るつぽを用いた場合と同様に、冷却速度の低下に伴い格子定数が減少することが確認でき、 Al^{3+} の置換の可能性は少ないと考えられる。尚、共析出している条件(冷却速度 $15\text{Kmin}^{-1}\text{--}1\text{Kmin}^{-1}$)においては、 LiFeSiO_4 格子定数が若干増加する傾向にあった。以上より、格子定数の変化の仕方と、析出結晶相、冷却速度は相互に関係していることを示した。

第 2 章
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

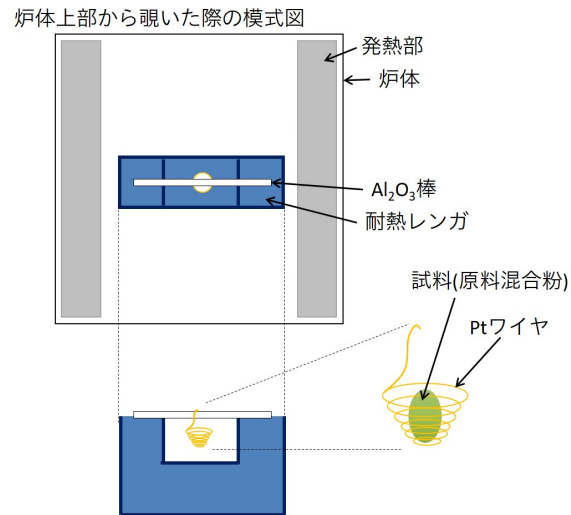


Fig.2.45 Pt ワイヤによる析出結晶調査実験模式図

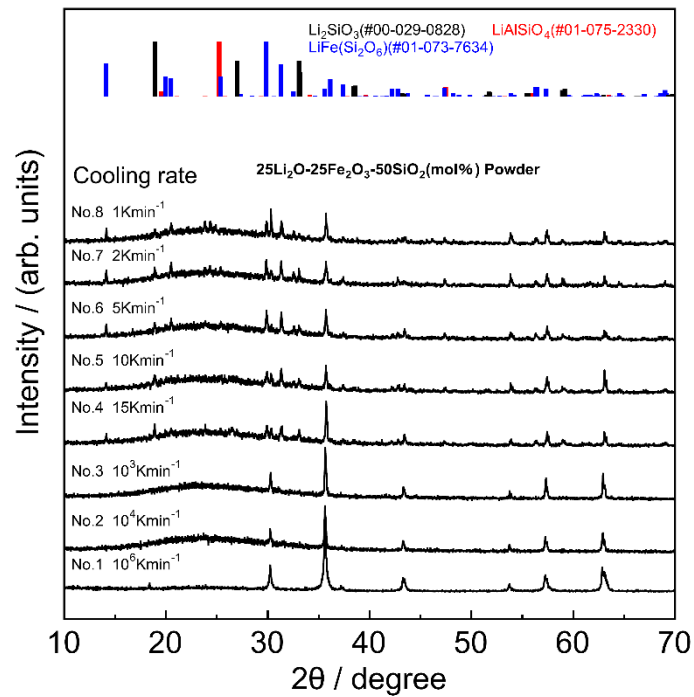


Fig.2.46 Pt ワイヤを用いた際の析出結晶と冷却速度との関係

第 2 章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

また、25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂(mol%)(1.0LFS 組成に等しい)組成の結晶化挙動をより明らかにするため、Fig.2.47 の通り二段階冷却を施した。Table 2.19 に二段階冷却条件を示す。

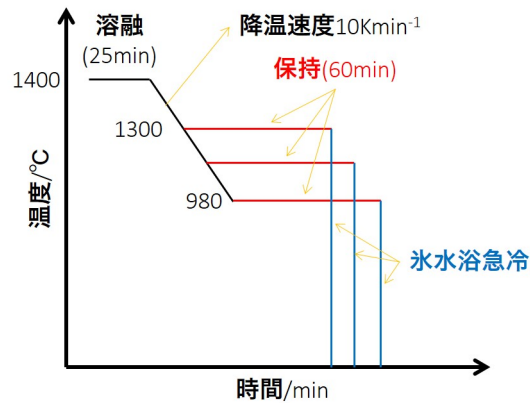


Fig.2.47 二段階冷却プログラム

Table 2.19 二段階冷却条件

No.	熔融温度 / °C	熔融時間 / min	保持温度 / °C	保持時間 / min	略称
1	1400	25	1300	60	14-13LFS
2	1400	25	1200	60	14-12LFS
3	1400	25	1100	60	14-11LFS
4	1400	25	1000	60	14-10LFS
5	1400	25	980	60	14-98LFS

得られた試料の外観写真を Fig.2.48 に示す。保持温度の低下に伴い、急冷物表面のうろこ状の結晶粒が緻密化した。また、980°C 保持したものは最表面内部に空洞が生じており、その中に針状結晶が析出していた。これら冷却固化物を Al₂O₃ るつぽから剥離し、粉碎後 XRD 測定を行った。結果を Fig.2.49 に示す。保持温度が 1000°C 以上の場合は目的結晶スピネル型 LiFeSiO₄ 結晶が単相で得られることが確認できた。また、これらのピーク強度は、融液をプレス急冷し作製した試料よりも強い回折強度であった。また、今回コンタミネーションによる LiAlSiO₄ 結晶が存在しているため、保持温度と強度の関係は議論できないが、二段階冷却により結晶性が向上していることが LiFeSiO₄ 結晶の回折強度の増加、および回折ピークの半値幅の減少から確認できる。980°C にて 1 時間保持後冷却した試料に関しては、LiFeSi₂O₆(ICDD#01-071-1064)結晶の析出が確認できた。この結果は、冷却速度の影響に関する調査において、冷却速度の低下により LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeSi₂O₆ 結晶の順に析出する結果と異なってしまう。この析出結晶が異なってしまった原因としては、速度論に影響

第 2 章
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

を受けていたためと考えられる。Fig.2.49 ならびに、急冷試料を再度加熱した際の析出結晶の結果(Fig.2.50)より推測した、 $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, 1.0LFS 組成)の TTT 図(Time-Temperature-Transformation diagram)を Fig.2.51 に示す。1.0LFS 組成において、Fig.2.51 のような TTT 図をとると考えると、矛盾無く説明できる。冷却速度が十分速い場合は、結晶析出は LiFeSiO_4 のみである。しかしながら、冷却速度を遅くした場合は、Fig.2.51 で示す様に各結晶析出範囲(相変態範囲)を通過するため、固化物中に Li_2SiO_3 、 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 結晶も析出してしまふ。また、今回のように高温で保持をした場合は 1000°C 以上では LiFeSiO_4 結晶単相で得られるが、 980°C では保持中に $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 析出範囲に入ってしまう結晶析出が生じたものと考えられる。尚、 1000°C 以上において、保持後の急冷時に $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 析出範囲を通過している可能性が考えられるが、冷却速度が十分に速いため結晶成長などはほとんど生じず、結果 LiFeSiO_4 結晶単相析出であったと考えられる。以上より、 LiFeSiO_4 結晶量論組成融液における、TTT 図を提案した。

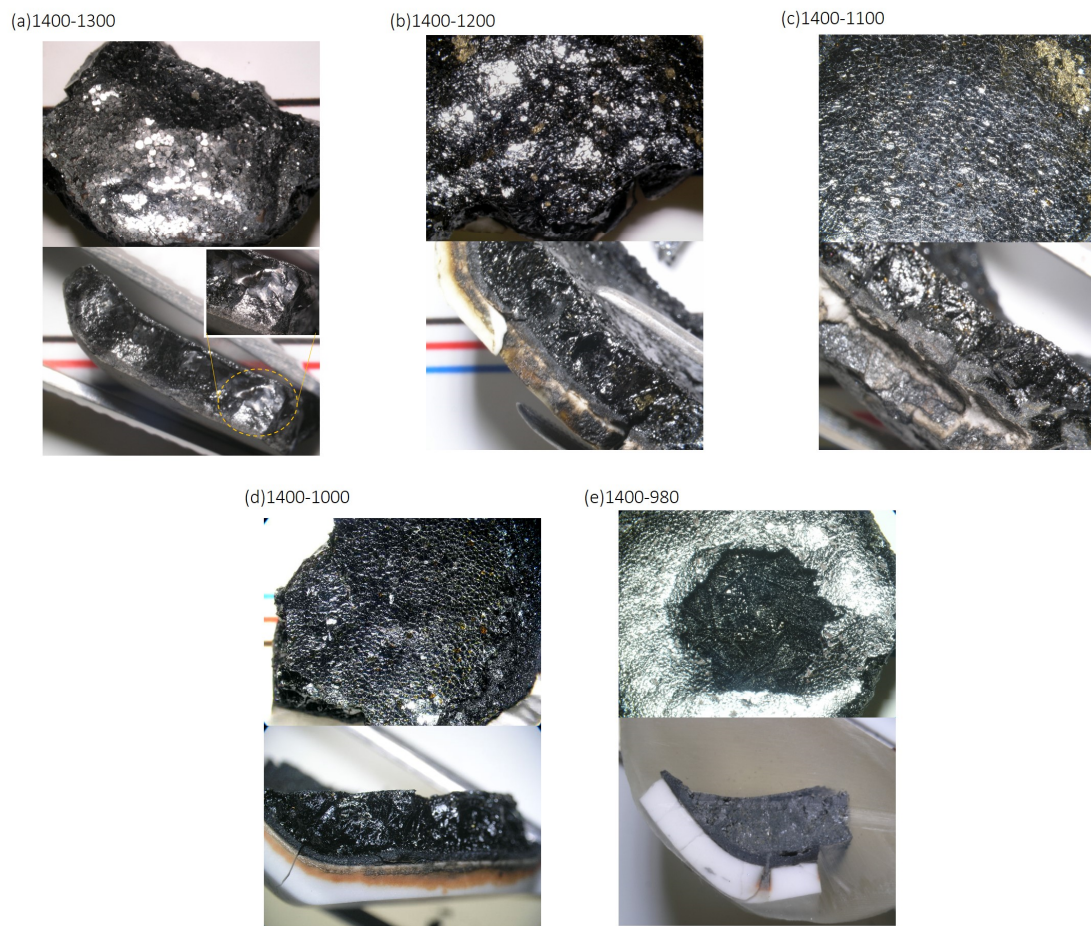


Fig.2.48 2段階冷却により得られた急冷固化物の表面(上)と断面(下)写真、(a)1400°C 溶融後 1300°C-1h 保持し急冷した試料, (b)1400°C 溶融後 1200°C-1h 保持し急冷した試料, (c)1400°C 溶融後 1100°C-1h 保持し急冷した試料, (d)1400°C 溶融後 1000°C-1h 保持し急冷した試料, (e)1400°C 溶融後 980°C-1h 保持後冷却した試料

第2章
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

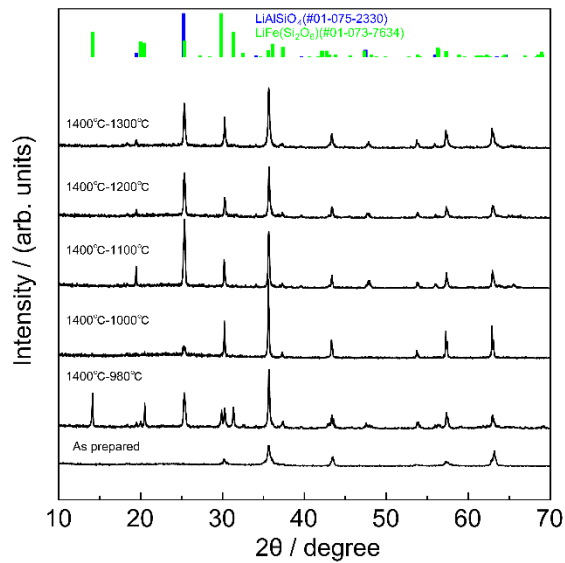


Fig.2.49 2段階冷却により作製した試料の粉末 XRD 測定結果

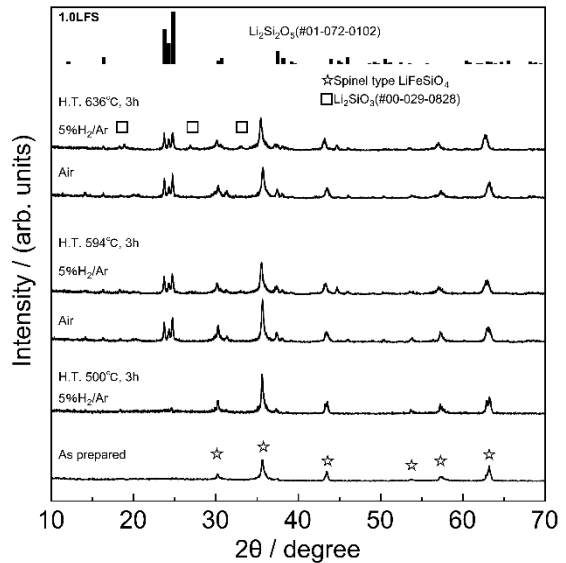


Fig.2.50 1.0LFS 急冷試料の熱処理後の粉末 XRD 測定結果

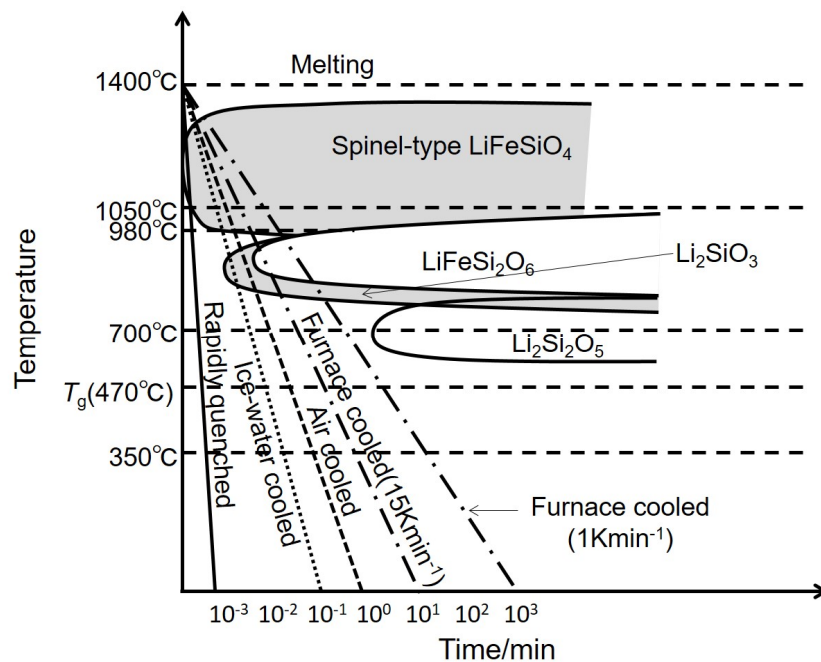


Fig.2.51 $25\text{Li}_2\text{O}-25\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ における TTT(Time-Temperature-Transformation)図

2.3.2.4 冷却速度と析出相形態の関係

Fig.2.40 の作製した冷却固化物外観写真から、冷却速度の低下により結晶析出形態の変化が推測された。そのため、冷却固化物断面写真の EPMA 観察および元素マッピングを行った。今回は冷却速度の違いによる変化を確認するため、プレス急冷(10⁶Kmin⁻¹)、氷水浴急冷(10⁴Kmin⁻¹)、炉内冷却(15Kmin⁻¹、2Kmin⁻¹)して得られた冷却固化物について、EPMA による断面観察および元素マッピングを行った。Fig.2.52-2.55 に観察結果を示す。プレス急冷により得られた急冷固化物断面は、EPMA 観察ではマイクロオーダーでは均質体であることが確認できた。しかしながら、§2.3.1.5-Fig.2.36 (b)では急冷固化物中にはナノ結晶が析出していることが確認されているため、今回は分解能の関係で確認できなかったと考えられる。冷却速度を遅くしていくことにより、デンドライド状の結晶の析出、およびるつぼ下部では塊状に結晶が析出していることが確認できた。なお、炉内冷却 2Kmin⁻¹ の試料に関しては、これらの形状を有する結晶のほかになるるつぼ上部で "もや" のような元素の偏りが生じていることを確認した。

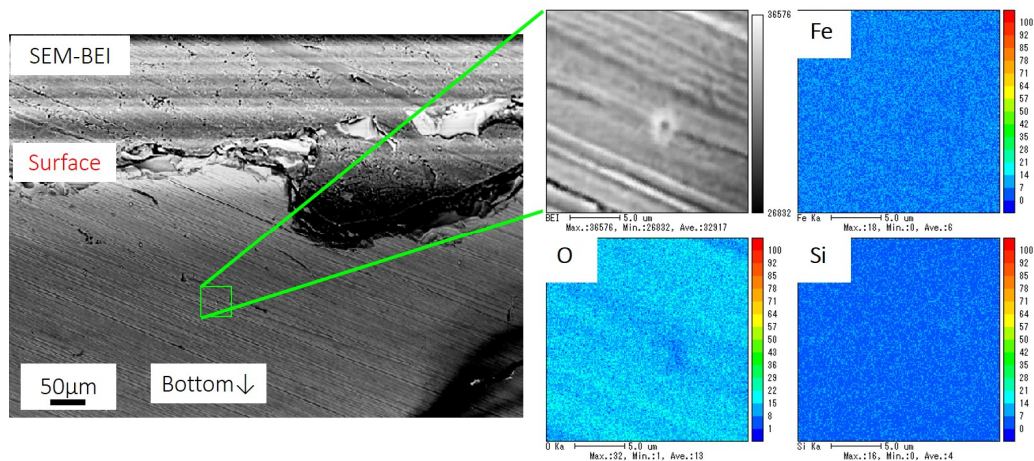


Fig.2.52 プレス急冷(冷却条件 No.1, 10⁶Kmin⁻¹)により得られた冷却固化物断面の EPMA による反射電子組成像および元素マッピング結果

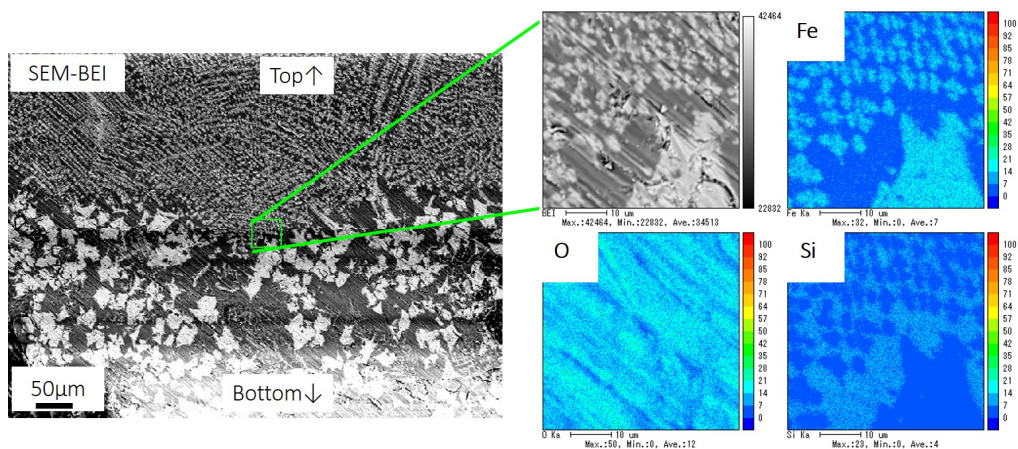


Fig.2.53 氷水浴急冷(冷却条件 No.2, 10⁴Kmin⁻¹)により得られた冷却固化物断面の EPMA による反射電子組成像および元素マッピング結果

第 2 章
 $\text{Li}_2\text{O}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

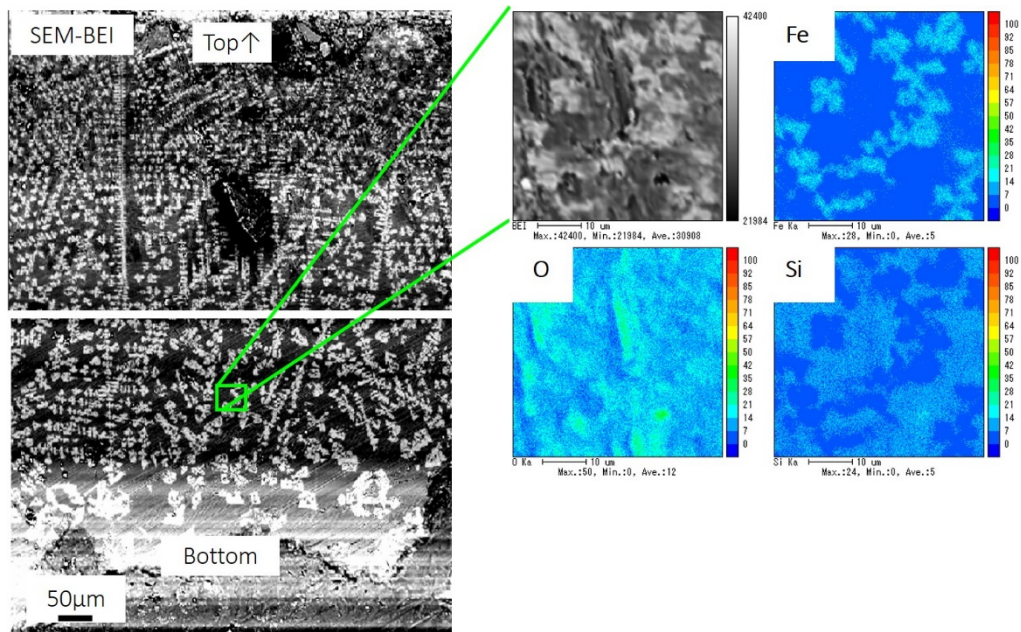


Fig.2.54 炉内冷却(冷却条件 No.4, 15Kmin⁻¹)により得られた冷却固化物断面の EPMA による反射電子組成像および元素マッピング結果

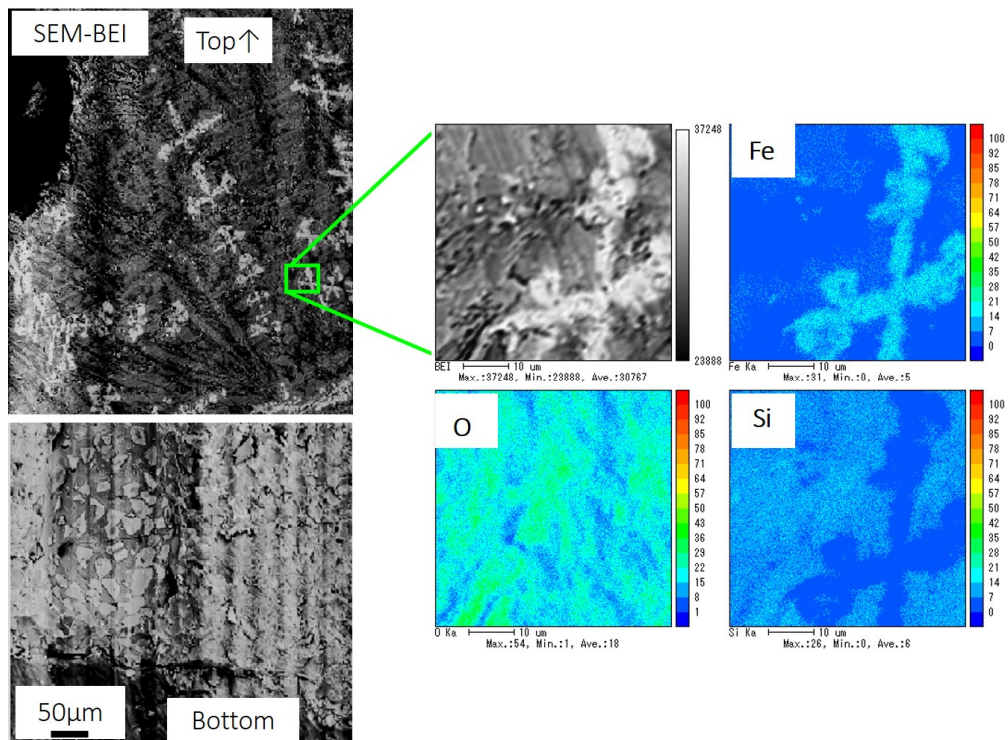


Fig.2.55 炉内冷却(冷却条件 No.7, 2Kmin⁻¹)により得られた冷却固化物の EPMA による反射電子組成像および元素マッピング結果

反射電子像(Backscattered Electron Image, BEI)では、反射電子が持つ試料情報として①組成の情報、②凹凸の情報、③結晶の情報がある²⁷⁾。今回は組成像を観察したため、①について簡単に説明する。試料からの反射電子の放出は試料を構成する物質(平均原子番号)に依存し、原子番号が大きいほどその放出量が多くなる(組成像で白い像となる)。この原理を応用し、試料表面の様々な組成の違い(=平均原子番号の違い、分布)に依存した組成コントラストを得たものが組成像である²⁷⁾。

氷水浴急冷、炉内冷却(15Kmin⁻¹、2Kmin⁻¹)をして得られた冷却固化物は、内部(断面観察像 Fig.2.53-2.55)にコントラスト差が生じており、元素の偏りがあることが確認できた。断面の組成像および元素マッピング結果、および Fig.2.42 で示した XRD 測定結果から、固化物内部に存在しているデンドライド状結晶は LiFeSiO₄ 結晶が主体であると推測できる。このデンドライド状結晶は冷却速度の低下により、長大化・粗大化していることが確認できたが、それに伴い結晶析出は疎となっている。更に冷却速度を遅くした場合には、デンドライド状の明確な結晶成長の他に組成むらが生じていることが分かる。これは、冷却速度の低下により原子の再配列・集合がより進み結晶の粗大化が生じ、その分結晶析出が疎になったと考えられる。冷却速度がより遅い速度(2Kmin⁻¹)では、結晶析出が生じ残存相と結晶から成る複合体となった後に、残存相(SiO₂ リッチ相)からの結晶(LiFeSi₂O₆)析出(組成像の"むら"に相当する部分)したことが示唆される。Fig. 2.42-XRD 測定結果と Fig.2.55 の結果において、冷却速度の低下により LiFeSiO₄ 回折ピーク強度および析出量が減少し、その他の結晶量は増加していることが確認できることから、LiFeSiO₄ の結晶析出温度は他の結晶析出温度よりも高い温度から結晶析出するが、結晶成長速度は他の結晶成長速度よりも遅いと推測される。そのため、結晶析出に伴う原子の奪い合いが生じ、LiFeSiO₄ 結晶析出量が減少したと推測される。

2.3.2.5 冷却速度と電気伝導度の関係

Fig.2.56 に、冷却固化物の電気伝導度の温度依存性(アレニウスプロット)を示す。Fig.2.56 から、今回得られた急冷固化物試料は、典型的なアレニウスプロットを示すことが確認できた。得られたアレニウスプロットから§2.2.1.6-(2.6)式を用いて、各試料の活性化エネルギーおよび室温における電気伝導度を算出した。Fig.2.57、Table 2.20 に冷却速度と、計算により求めた活性化エネルギーおよび室温における電気伝導度の関係を示す。今回得られた冷却固化物(結晶-ガラス複合体)の電気伝導度は $1.8 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ - $4.4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ であり、冷却速度に対して極大点を示すことを明らかにした。通常の急冷法(プレス急冷、氷水浴急冷、大気中放冷)においては、冷却速度の低下により電気伝導度の増加が確認できた。この冷却速度範囲では、急冷固化物内部に LiFeSiO₄ と、Li₂SiO₃ 結晶が存在していることを Fig.2.42 より確認している。ここで Li₂SiO₃ 結晶の電気伝導度は室温(25°C)において $10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ - 10^{-8} Scm^{-1} 、活性化エネルギーは 0.8eV-0.6eV であることが報告されている^{28,29)}。このことから、この冷却速度範囲での電気伝導度の向上は LiFeSiO₄ 結晶によ

第2章 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

ると結論づけられる。活性化エネルギーが 0.1eV-0.2eV と低いことから、この主伝導は電子ホッピングによると推測される。EPMA 観察結果および XRD 測定結果より、LiFeSiO₄ 結晶の長大化、および格子定数の減少傾向から結晶中の Fe²⁺-Fe³⁺存在比の変化が推測される。ゆえに、この冷却速度範囲における電気伝導度向上の要因として、伝導経路の増加による電気伝導度の向上、結晶中 Fe²⁺-Fe³⁺存在比の変化による電子ホッピング(電子伝導)の向上によるものと考えられる。

炉内冷却により得られた試料では、冷却速度の減少に伴い電気伝導度が減少することを明らかにした。炉内冷却で得られた冷却固化物中では、LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeSi₂O₆ 結晶の析出を確認している。また、Fig.2.42 から炉内冷却により作製した試料では、冷却速度の低下に伴い LiFeSiO₄ ピーク強度の減少が確認でき、EPMA 観察の結果でも LiFeSiO₄ 結晶の減少が確認されている。LiFeSi₂O₆ の電気伝導度に関する報告は現在無いが、以上の結果から炉内冷却した際の電気伝導度の低下は、LiFeSi₂O₆ 結晶の析出による電気伝導パス(経路)の阻害によると考察できる。

尚、XRD 結果では LiAlSiO₄ 結晶の析出が確認されているが、この結晶はるつぼ-融液界面で生じており、冷却固化した段階ではるつぼとの界面に析出している結晶である。今回の電気伝導度測定は固化物内部で行っているため、LiAlSiO₄ 結晶の析出による影響はない。

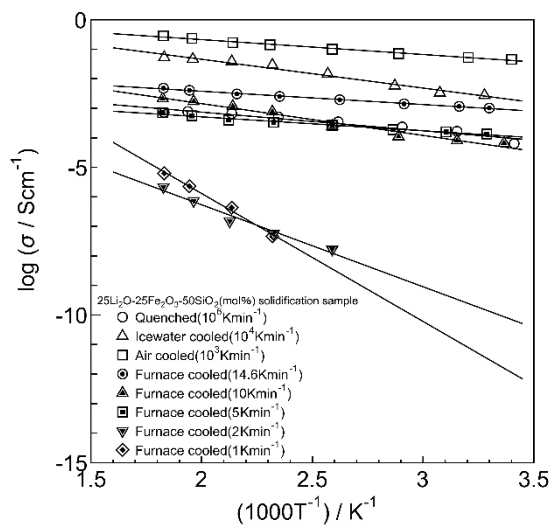


Fig.2.56 異なる冷却速度により固化した試料の電気伝導度における Arrhenius プロット

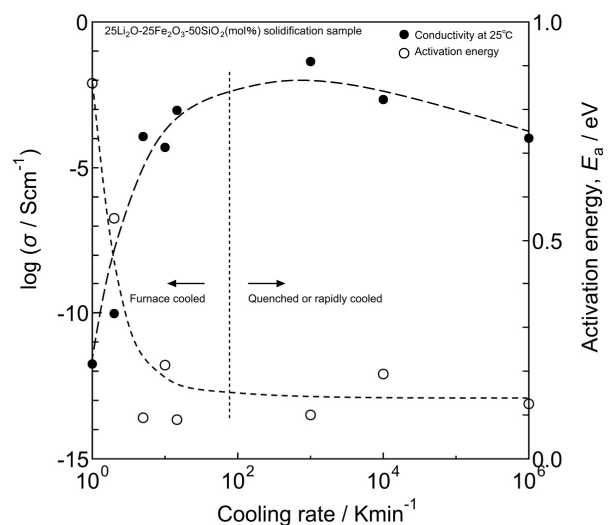


Fig.2.57 冷却速度と室温における電気伝導度ならびに活性化エネルギーとの関係

Table 2.20 各冷却条件により作製した試料の電気伝導度と活性化エネルギー

条件No.	冷却速度/Kmin ⁻¹	冷却条件	電気伝導度 $\sigma(25^{\circ}\text{C})/\text{Scm}^{-1}$	活性化エネルギー E_a/eV
1	10 ⁶	プレス急冷	1.0×10^{-4}	0.13
2	10 ⁴	氷水浴急冷	2.2×10^{-3}	0.19
3	10 ³	大気化放冷	4.4×10^{-2}	0.10
4	15	炉内冷却	9.3×10^{-4}	0.09
5	10	炉内冷却	5.0×10^{-5}	0.21
6	5	炉内冷却	1.2×10^{-4}	0.09
7	2	炉内冷却	9.4×10^{-11}	0.55
8	1	炉内冷却	1.8×10^{-12}	0.86

2.3.2.6 初期充放電試験の結果

今回作製した冷却固化物について、負極に Li 金属を用いて初期充放電試験を行った。Fig.2.58 に、今回測定した冷却固化物の放電容量を示す。Fig.2.58 より、冷却速度の低下により放電容量の著しい低下が確認できた。この原因として、Li₂SiO₃、LiAlSiO₄ の析出による影響が大きいと考えられる。通常、電極材料の結晶には、Li⁺イオンの脱挿入に伴う電荷補償の役割を果たす遷移金属イオンが用いられている。この点から考えると、Li₂SiO₃、LiAlSiO₄ は、リチウムの脱離挿入による電荷補償を担う原子が存在しないことから電極材料として動作しないことが分かる。ゆえにこれらの結晶の析出は、冷却固化物中の単位重量当たりの電池容量を下げてしまう。そのため、今回冷却速度の減少により、電池容量が低下したと考えられる。一方で、Li₂SiO₃ は正極材表面にコーティングを施すことで出力特性が向上することが報告されており³⁰⁾、LiAlSiO₄ 結晶はイオン伝導体であることが知られている^{21-25,31,32)}。今回は冷却速度のみを制御して試料作製を行ったが、以上のことより結晶析出状態をうまく制御すれば特性の向上や、全固体型電池の作製も可能であると考え(全固体型電池の作製の場合には、粉末同士の粒界抵抗、緻密さなどが問題になりやすい)。

Fig.2.59 充放電プロファイルにおいて、冷却速度の低下により放電時の平坦電位が 1.3V から 1.7V 程度に変化していることが確認できる。この原因としては LiFeSi₂O₆ 結晶の析出によるものが考えられる。LiFeSi₂O₆ 結晶は、リチウムイオン電池正極材料として動作することが確認されており²⁾、その平均放電電圧は 2.5V 付近および 1.6V 付近に存在している。今回得られた冷却固化物においても、冷却速度の低下により LiFeSi₂O₆ 結晶の析出を確認しており、この結晶の影響により変化した。

第2章
Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

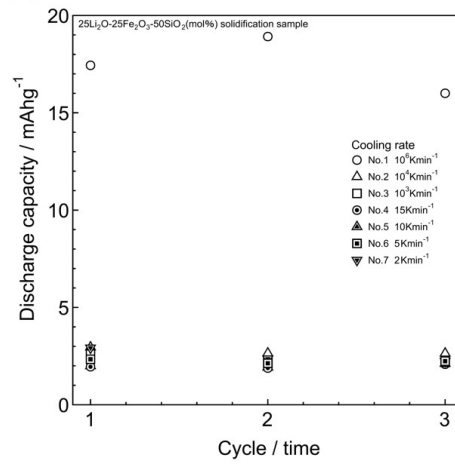


Fig.2.58 アルミナ坩堝を用いて各冷却速度により作製した固化試料の初回放電特性

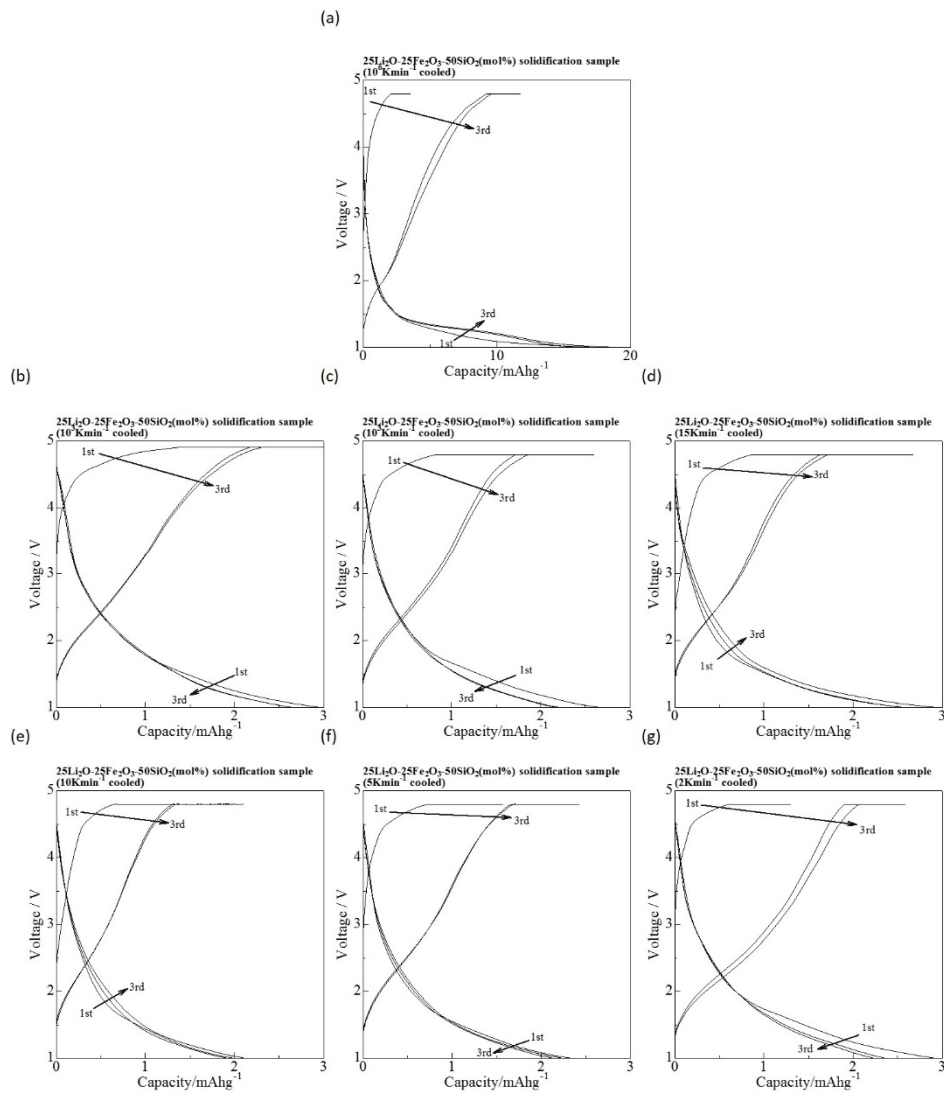


Fig.2.59 アルミナ坩堝を用いて作製した冷却固化物の充放電プロファイル(a)プレス急冷試料,(b)氷水浴急冷試料,(c)大気下冷却試料,(d)-(g)炉内冷却試料

2.4 結言

本章では Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系の結晶化機構ならびに電気化学特性の解明に注目し、LiFeSiO₄ 結晶量論組成における時間-温度-変態(TTT, Time-Temperature-Transformation) 図の提案と結晶析出形態制御による電気化学特性制御を試みた。加えて、 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$ ($x=0\text{--}3$, $y=0\text{--}2$, $z=0\text{--}3$)での析出結晶相および電気化学特性を調査し、本系におけるガラス化範囲と結晶化機構の解明を試みた。以下に、内容毎にその結果をまとめる。

2.4.1 Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系における結晶化機構並びに特性評価

本項では、結晶化挙動の明らかにされていない Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系について注目し、熔融急冷法・ガラス結晶化法における析出結晶相、ならびに組成変化と電気伝導度との相関を明らかにすることを目的とした。調査組成系は、3 成分のうち 2 つの成分比を固定した組成系 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (モル比)(System I)、 $1\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (モル比) (System II)、 $1\text{Li}_2\text{O}\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$ (モル比)(System III)、 $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$ (モル比)(System IV)とした。得られた結果は以下の通りである。

- (1) System I、System II、System III、System IV、415LFS 組成について熔融急冷法により試料を作製し、析出結晶相、ガラス化範囲を明らかにした。
- (2)スピネル型 LiFeSiO₄ 結晶組成において Li₂O 比を増加させることで、格子定数が減少する事を明らかにした。
- (3)得られた急冷固化物は析出結晶と(リチウム-)ケイ酸ガラスからなる、結晶・ガラス複合体であることを明らかにした。
- (4)今回の調査組成において、融液ならびにガラスからの Li₂FeSiO₄ 結晶析出は生じなかった。この点に関しては、より幅広い組成範囲にて詳細に調査することで析出する可能性があると推測する。
- (5)今回作製したガラス組成において、熱処理により析出する結晶の多くはリチウムケイ酸塩結晶、SiO₂、LiFe(Si₂O₆)などであり、LiFeSiO₄ 単相では得られなかった。このことから、LiFeSiO₄ 結晶は高温にて安定な準安定相であることを示唆した。
- (6)415LFS ガラスの T_{p1} での結晶化により、準安定相と考えられる新規(未知)結晶が析出することを明らかにした。この結晶についての調査結果は第 4 章にて述べる。
- (7)作製した急冷固化物の電気伝導度測定により、室温において最大 $1.7\times 10^{-1}\text{Scm}^{-1}$ ($E_a=0.05\text{eV}$)という高い値を示した。この値は、現行の電池に使われている電解質の電気伝導度 10^{-2}Scm^{-1} オーダーに匹敵する高い値である。電気伝導度は組成に依存し、SiO₂/Fe₂O₃ 比の減少により向上することを明らかにした。また、固化した際に共析出する組成において高い電気伝導度を示した。この原因は、結晶構成原子比や主伝導母体(結晶、ガラス)に起因すると推測した。

(8) LiFeSiO₄ 結晶の析出は急冷時に内部で主に析出することが確認できた。また、冷却速度の低下により樹状結晶成長が生じることを明らかにした。

以上より、本項では結晶化挙動の明らかにされていない Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系について、ガラス化範囲、析出結晶相、結晶化挙動を明らかにした。また、Li₂O-Fe₂O₃-SiO₂ 系について体系的にまとめることで組成と各種物性との関係を明らかにし、電気伝導度の制御と新規(未知)結晶の析出に成功した。

2.4.2 LiFeSiO₄ 結晶量論組成における結晶化機構と電気化学特性の関係解明

本項では、リチウムイオン二次電池正極 LiFeSiO₄ 結晶組成に注目し、電気伝導度や電池特性向上の可能性を調査した。ガラス結晶化法(溶融急冷法)による正極材料合成では冷却速度や結晶化度が重要となるため、本項では特に冷却条件を変化させ結晶化機構(TTT 図)ならびに各種物性との相関を明らかにした。

- (1) 25Li₂O-25Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%) 組成において、目的結晶 LiFeSiO₄ を単相で得るためには冷却速度が非常に重要であることを明らかにした。特に、LiFeSiO₄ 結晶はプレス急冷した際のみ単相で析出することを確認した。
- (2) 冷却速度の減少に伴い、析出結晶相ならびに析出結晶量は増大した。また、LiFeSiO₄、Li₂SiO₃、LiFeSi₂O₆ の順に結晶析出が起こることを明らかにし、TTT 図を提案した。LiFeSiO₄ 結晶の格子定数は冷却速度に伴い増加し、冷却速度が大きい場合には、結晶中に欠陥が存在している可能性を示唆した。
- (3) EPMA 観察結果から、冷却速度により結晶析出挙動(形態)が異なることを確認し、これは各結晶相における析出温度と結晶成長速度の違いによると考察した。
- (4) 作製した固化物の電気伝導度は冷却速度に伴い変化し、冷却速度 10³ Kmin⁻¹ 試料で極大値 4.4×10⁻² Scm⁻¹ を記録した。冷却速度の違いによる電気伝導度の変化は、固化試料の活性化エネルギーや XRD 測定結果ならびに EPMA 観察結果から、結晶構造や結晶析出形態および析出相の違いによると結論づけた。
- (5) 初期充放電試験結果より、冷却速度の減少により電池性能が著しく悪化することを確認した。この原因としては、冷却速度の低下に伴う LiFeSiO₄ 以外の結晶相の析出による。
- (6) 充放電プロファイルより、LiFeSi₂O₆ によるものと推測される平坦電位を確認した。この結晶の正極材料に関する研究報告例は少なく詳細は不明であるが、溶融急冷法(ガラス結晶化法)により作製した LiFeSi₂O₆ 結晶においても、正極材料として動作可能であることを示唆した。

以上より、本項では冷却速度と析出結晶ならびに各種物性との関係を明らかにした。これにより、本組成における TTT 図の提案に成功し、冷却速度による析出結晶相ならびに電気伝導度の制御に成功した。一方で、冷却速度の低下により充放電特性は低下した。この原因としては、冷却速度の低下に伴う副相析出によると考えられ、充放電向上のためには LiFeSiO₄ 単相のまま結晶化度を向上させる必要がある。また、今回目的結晶相以外に析出した結晶は、イオン伝導体 LiAlSiO₄ や、正極材料の特性向上に使用されている Li₂SiO₃、正極材料として動作する LiFeSi₂O₆ である。以上より、条件をより詳細に制御(雰囲気、保持時間など)することにより、良好な充放電特性を有する正極複合材(バルク)の作製が可能であると推測した。

2.5 参考文献

- 1) A. Nyten, S. Kamali, L. Häggström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, "The lithium extraction/insertion mechanism in Li₂FeSiO₄", *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) pp2266-2272.
- 2) 小峰重樹、稲熊宣之、森大輔、"新規リチウム二次電池用正極活物質およびそれを用いたリチウム二次電池"、特開 2011-108594.
- 3) T. Honma, T. Togashi, T. Komatsu, "Spinel-Type crystals based on LiFeSiO₄ with high electrical conductivity for lithium ion battery formed by melt-quenching method", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120** (2012) pp93-97.
- 4) M. M. Gomaa, H. Darwish, S. M. Salman, "Electrical properties of some Y₂O₃ and/or Fe₂O₃-containing lithium silicate glasses and glass-ceramics", *J. Mater. Sci.*, **19** (2008) pp5-15.
- 5) M. P. F. Graca, C. C. Silva, L. C. Costa, A. S. B. Sombra, M. A. Valente, "Dielectric and structural properties of SiO₂-LiFe₅O₈ glass-ceramics prepared by sol-gel processing", *J. Non-Cryst. Solids*, **356** (2010) pp607-610.
- 6) S. N. Salma, Z. S. El Mandouh, "ELECTRICAL CONDUCTIVITY DATA OF SOME IRON-CONTAINING GLASS-CERAMIC", *THIRD EURO-CERAMICS*, **2** (1993) pp1205-1210.
- 7) A. Nyten, S. Kamali, L. Häggström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, "The lithium extraction/insertion mechanism in Li₂FeSiO₄", *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) pp2266-2272.
- 8) R. Ota, N. Soga, "The Critical Cooling Rates and the Liquidus Viscosities for Glass Formation in the B₂O₃-Na₂O System", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90** (1982) pp531-537.

- 9) 作花済夫 著、“ガラス科学の基礎と応用 第3版”、株式会社 内田老鶴圃 発行(2010)、pp45.
- 10) R. D. Shanon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) pp751-767.
- 11) イオン半径データベース(<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>)
- 12) 国際ガラスデータベース(INTERGLAD) GB02-001156~GB02-001168、(引用元 : N. P. Bansan and R. H. Doremus, “Handbook of Glass Properties”, ACADEMIC PRESS INC. (1986), p79).
- 13) 国際ガラスデータベース(INTERGLAD) GB02-018444~GB02-018448、(引用元 : O. V. Mazurin, M. V. Streltsina and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, “Handbook of Glass Data Part C”, ELSEVIER (1987), p357).
- 14) J. Fu, “Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-GeO₂-P₂O₅”, *Solid State Ionics*, **104** (1997) pp191-194.
- 15) B. V. R. Chowdari, G. V. Subba Rao, G. Y. H. Lee, “XPS and ionic conductivity studies on Li₂O-Al₂O₃-(TiO₂ or GeO₂)-P₂O₅ glass-ceramics”, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) pp1067-1075.
- 16) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, “Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure”, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009) pp2046-2052.
- 17) B. V. R. Chowdari, K. Radhakrishnan, “Electrical and electrochemical characterization of Li₂O:P₂O₅:Nb₂O₅-based solid electrolytes”, *J. Non-Crys. Solids*, **110** (1989) pp101-110.
- 18) T. Okada, T. Honma, T. Komatsu, “Synthesis and Li⁺ ion conductivity of Li₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses and glass-ceramics”, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) pp1443-1448.
- 19) 辰巳砂昌弘 著、“New Glass 68 特集 I 非シリカ系ガラス 3)混合アニオンガラス”、(社)ニューガラスフォーラム、**18** (2003) pp16-22.
- 20) M. Catti, M. Montero-Campillo, “Lithium diffusion pathways and vacancy formation in the *Pmmn*-Li_{1-x}FeO₂ electrode material”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2011) pp11156-11164.
- 21) S. Nakayama, M. Sakamoto, “Microstructures and electrical properties for LiXSiO₄ (X = Al, Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (1992) pp867-871.
- 22) U. V. Alpen, E. Schönherr, H. Schulz, G. H. Talat, “β-eucryptite – a one-dimensional Li⁺-ionic conductor”, *Electrochimica Acta*, **22** (1977) pp805-807.
- 23) U. V. Alpen, H. Schulz, G. H. Talat, “One-dimensional cooperative Li⁺-diffusion in β-eucryptite”, *Solid State Comm.*, **23** (1977) pp911-914.

- 24) Y. C. Perng, J. Cho, D. Membreno, N. Cirigliano, B. Dunn, J. P. Chang, “Engineering Li_xAl_ySi_zO Ionic Conductive Thin Films by Atomic Deposition for Lithium-Ion Battery Applications”, *American Institute of Chemical Engineers 2011 Annual Meeting Conference Proceedings*, (2011) 604c.
- 25) Y. C. Perng, J. Cho, D. Membreno, B. Dunn, J. P. Chang, “Engineering Li_xAl_ySi_zO Thin Films as a Solid Electrolyte for 3D Microbatteries”, *American Institute of Chemical Engineers 2010 Annual Meeting Conference Proceedings*, (2010) 347a.
- 26) International Center for Diffraction Data No.01-075-2330.
- 27) 日本電子株式会社, “JEOL Application Data Sheet SM-A-003-00 反射電子 (Backscattered electron)”, (2011) pp1-2.
- 28) S. Konishi, H. Ohno, “ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYCRYSTALLINE Li₂SiO₃ AND gamma-LiAlO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) pp418-419.
- 29) A. Nakagawa, N. Kuwata, Y. Matsuda, J. Kawamura, “Characterization of stable Solid electrolyte lithium silicate for thin film lithium battery”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) pp98-101.
- 30) A. Sakuda, H. Kitauro, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, “Improvement of High-Rate Performance of All-Solid State Lithium Secondary Batteries Using LiCoO₂ Coated with Li₂O-SiO₂ Glasses”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** (2008) ppA1-A3.
- 31) W. Negel, H. Böhm, “Ionic conductivity studies on LiAlSiO₄-SiO₂ solid solutions of the high quartz type”, *Solid State Comm.*, **42** (1982) pp625-631.
- 32) H. Perthuis, Ph. Colomban, “Li⁺ eucryptite superionic conductors thick films”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985) pp344-346.

第 2 章

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

第 3 章

Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶 の創製と電気化学特性評価

第3章 Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製と電気化学特性評価

3.1 緒言

現在、リチウムイオン二次電池(Lithium Ion Battery, LIB)は様々なモバイル機器の電源として使用されている。今後スマートグリッド化が促進されると予想され、電池の性能もよりよいものが求められている。昨年、本研究室において新規正極材料スピネル型 LiFeSiO_4 結晶の創製に成功した¹⁾。この結晶の理論容量は 173mAhg^{-1} 、平均放電電圧は 2.2V、1.4V である。現行の LIB の平均放電電圧は約 4V であり、 LiFeSiO_4 の平均放電電圧よりも高い。一般的に電池性能において高容量、高電圧が求められており、例えばスピネル型 LiMnO_2 結晶では高電圧化を目指した研究が存在し、Mn の一部を他の遷移金属で置換することにより、平均放電電圧が 5V 級になることが報告されている^{2,3)}。

Mn は地殻中の存在量において比較的多量に存在する遷移金属元素であることや⁴⁾、 Mn^{M+} ($M=2,3,4$ など)と多数の安定な価数を取ることが可能である。ゆえに、Mn は他の遷移金属(Ni,V など)と比べ元素戦略的に有利で有りながら、電池性能向上の可能性を有していると考えた。また、Fe と Mn は周期表に存在することからも分かるようにイオン半径などの諸物性が類似していることや、第2章で示したように LiFeSiO_4 結晶は不定比性を有することから、 LiFeSiO_4 結晶中の Fe と Mn との置換が可能であると考えた。Fe と Mn を置換させた正極結晶の報告例は種々存在しており、本研究室においてもガラス結晶化法により $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の合成に関する調査が行われた⁵⁾。その結果を Fig.3.1 に示す。Mn 置換に伴い放電電圧は向上する一方で、放電容量は減少する傾向が確認された。この原因としては、 $\text{Fe}^{2+}(r_{\text{Fe}^{2+}(\text{6HS})}: 0.078\text{nm})$ よりもイオン半径の大きな $\text{Mn}^{2+}(r_{\text{Mn}^{2+}}: 0.083\text{nm})$ ⁶⁾ が置換したことにより、電気伝導が低下したためであると考えられる。

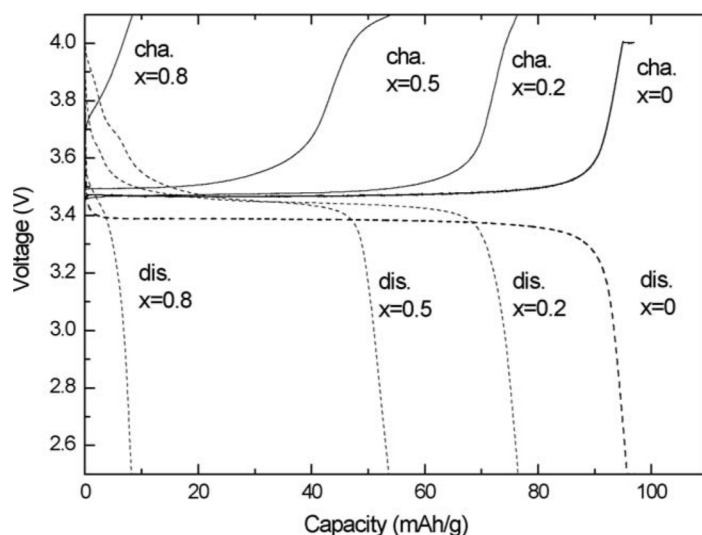


Fig.3.1 ガラス結晶化法により合成した $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 結晶の充放電曲線⁵⁾

しかしながら、今回注目する結晶 LiFeSiO_4 はスピネル型構造を有しており電気伝導度が LiFePO_4 よりも有利であり、Mn 置換による電池特性(特に放電容量)向上の可能性が大きいと考えた。加えて $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2-\text{SiO}_2$ 系についての調査は全くされておらず、本調査は非常に興味深い。

以上より、本章では電気化学特性の向上を目的に、 LiFeSiO_4 結晶中の Fe 原子の一部を Mn に置換した Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製を試みた。加えて、創製した結晶について電気化学特性の評価を行い、Mn 置換による効果を明らかにすることを試みた。

3.2 実験方法

実験は Fig.3.2 の通りに実施した。Mn は結晶中では Mn^{3+} と仮定し、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 結晶量論組成について創製を試みた。 LiFeSiO_4 結晶は熔融急冷法でのみ析出することを確認したので、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 結晶も熔融急冷法により創製を試みた。

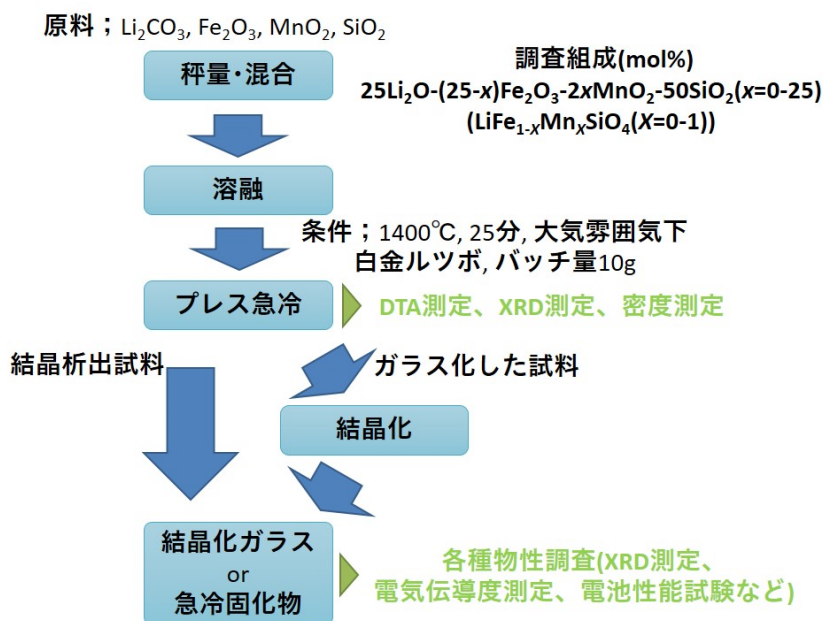


Fig.3.2 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 結晶創製の実験フロー

3.2.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2-\text{SiO}_2$ 系急冷固化物の作製

Table 3.1 に示す組成について、熔融急冷法にて $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 結晶の創製を試みた。 Li_2CO_3 (ナカライテスク社製、GR、粉末)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (高純度化学社製、99.9%、粉末 $1\mu\text{m}$ ca.)、 MnO_2 (関東化学社製、鹿 1 級、粉末)、 SiO_2 (ナカライテスク社製、GR、粉末)を Table 3.1 で示した組成となるように秤量・混合した。バッチ量は熔融物換算で 10g となるようにした。原料混合物を白金るつぼに入れ、大気雰囲気下 1400°C 、25 分間熔融した。融液を氷水冷した鉄板上に流し出し、更に別の鉄板でプレス急冷することにより、急冷固化物を作製した。

Table 3.1 作製を試みた組成とその結晶量論式

組成No.	x / mol%	組成 / mol%	結晶量論式
		25Li ₂ O-(25-x)Fe ₂ O ₃ -2xMnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄
1	0.0	25Li ₂ O-25.0Fe ₂ O ₃ -0MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄
2	2.5	25Li ₂ O-22.5Fe ₂ O ₃ -5MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.9} Mn _{0.1} SiO ₄
3	5.0	25Li ₂ O-20.0Fe ₂ O ₃ -10MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.8} Mn _{0.2} SiO ₄
4	7.5	25Li ₂ O-17.5Fe ₂ O ₃ -15MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.7} Mn _{0.3} SiO ₄
5	10.0	25Li ₂ O-15.0Fe ₂ O ₃ -20MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.6} Mn _{0.4} SiO ₄
6	12.5	25Li ₂ O-12.5Fe ₂ O ₃ -25MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.5} Mn _{0.5} SiO ₄
7	25.0	25Li ₂ O-0Fe ₂ O ₃ -50MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.0} Mn _{1.0} SiO ₄

3.2.2 アモルファス状態の確認

得られた試料がアモルファス状態であるかどうかの確認を、X 線回折(XRD)測定により行った。XRD 測定装置には、Rigaku 社製 ULTIMA IV を使用し、§2.2.1.2-Table 2.3 と同様の条件にて測定した。測定試料はバルク状態、およびバルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末試料を使用した。

3.2.3 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)

得られた急冷固化物について、TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 測定は§2.2.1.3-Table 2.4 と同様に測定した。測定試料形態は、バルク状態、およびバルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末とし、白金パンに入れてそれぞれ測定を行った。得られた DTA 曲線から、ガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p 、融点 T_m を決定した。

3.2.4 結晶化ガラスの作製と析出結晶の同定

得られた急冷固化物がガラスだったものは、 T_p にて結晶化を施し析出結晶について確認した。結晶化のための熱処理プログラムは§2.2.1.4-Fig.2.4 と同様とした。昇温初期段階(室温 $T_{RT} \sim T_{HT-30^\circ C}$)は 10Kmin⁻¹ にて昇温し、昇温後期段階($T_{HT-30^\circ C} \sim T_{HT}$)は 1Kmin⁻¹ にて昇温した。熱処理時間 t_{HT} は 3 時間を基本とした。今回の系の構成成分である Fe、Mn は多数の価数をとることが可能である。このことより、熱処理雰囲気の違いによる析出結晶の違いを確認するため、熱処理雰囲気は大気雰囲気および還元雰囲気(3%H₂/Ar)の 2 つの条件にて行った。還元雰囲気下熱処理は管状炉を用いて行い、炉内を 3%H₂/Ar ガスに置換した後に、3%H₂/Ar ガスを 100 mLmin⁻¹ で導入しながら熱処理を行った。

熱処理後試料について XRD 測定を行い、ICDD(International Center for Diffraction Data)を用いて析出結晶の同定を行った。XRD 測定は§2.2.1.2 -Table 2.3 と同様の条件とした。

3.2.5 電気伝導度測定

得られた急冷固化物について、交流インピーダンス法により電気伝導度測定を行った。測定試料は、得られた急冷固化物(バルク)の表面を研磨し、試料表面に金スパッタを施した試料を用いた。測定条件などは§2.2.1.6 と同様とした。

3.2.6 初期充放電試験(電池性能試験)

得られた急冷固化物について正極電極を作製し、初期充放電試験を行った。電極の作製方法、コイン型試験電池の作製方法、初期充放電試験方法は§2.2.1.8 と同様とした。

3.2.7 試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察および元素分析

$x=10.0$ 急冷試料において、充放電により結晶化が推測されたため、充放電後電極試料の TEM 観察、およびエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)による元素分析を行った。試料作製方法は§2.2.1.7 と同様にした。

3.3 結果と考察

3.3.1 プレス急冷による試料の作製結果

Fig.3.3 に、 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) 融液をプレス急冷し得られた試料の粉末 XRD 測定結果を示す。Fig.3.3 より、 $x=0-7.5$ までは急冷中に結晶析出が起こっていることが確認できた。 $x=10$ 以上では急冷中での結晶析出は殆ど起こらずにガラス化した。析出した結晶の XRD パターンはスピネル型 LiFeSiO_4 結晶の回折パターンと同型であり、 MnO_2 に置換して作製した急冷固化物結晶の回折ピーク位置は低角度側にシフトしていることが確認できる。低角度側に回折ピーク位置がシフトしているということは、格子定数の増加を示唆している。Fig.3.4 に結晶ピーク位置から最小二乗法を用いて算出した格子定数、ならびに Scherrer 式を用いて回折ピークの半値幅より求めた結晶子径と、結晶量論式との関係を示す。Fig.3.4 より、 MnO_2 の増加に伴い格子定数が増加していることを明らかにした。ここで、 Fe^{3+} (6 配位、LS) のイオン半径 $r_{\text{Fe}^{3+}}$ は 0.55nm 、 Mn^{3+} (6 配位、LS) のイオン半径 $r_{\text{Mn}^{3+}}$ は 0.58nm であり⁶⁾、 $r_{\text{Fe}^{3+}}$ よりも $r_{\text{Mn}^{3+}}$ の方が大きい。また、格子定数の増加は Mn 置換量とほぼ比例関係にあることから、Vegard 則に従っていると考えられる。以上のことから、Mn が置換した Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製に成功したと結論づけた。但し、 $x=7.5$ における格子定数は、ベガード則から外れて始めており LiFeSiO_4 結晶への Mn 置換量には限界があるものと推測される。

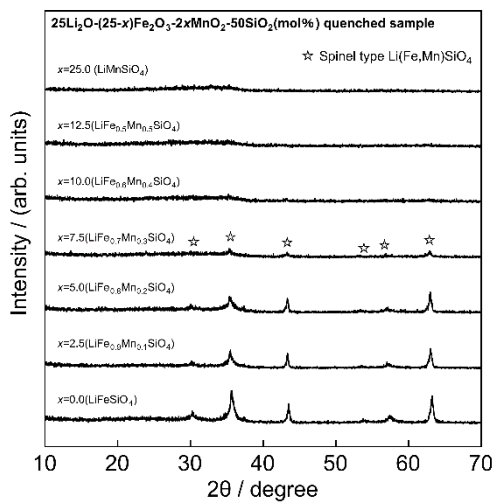


Fig.3.3 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) 融液をプレス急冷し得た試料の粉末 XRD 結果

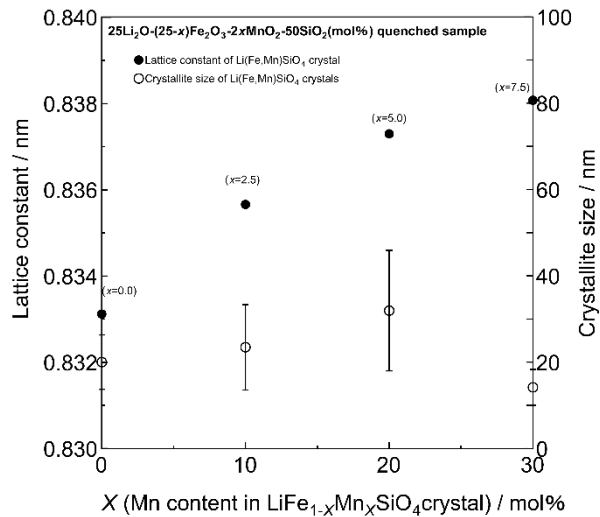


Fig.3.4 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) 融液をプレス急冷した際に析出した結晶の格子定数と結晶子サイズと結晶量論式との関係

第 3 章
Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO₄ 結晶の創製と電気化学特性評価

Table 3.2 25Li₂O-(25-x)Fe₂O₃-2xMnO₂-50SiO₂(mol%)融液をプレス急冷した際に析出した結晶の格子定数と結晶子サイズ

組成 No.	x / mol%	組成 / mol%	結晶量論式	ガラス化の有無	格子定数 / nm	標準偏差 / nm	結晶子サイズ / nm	標準偏差 / nm
-	-	25Li ₂ O-(25-x)Fe ₂ O ₃ -2xMnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄	-	-	-	-	-
1	0.0	25Li ₂ O-25.0Fe ₂ O ₃ -0MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄	目的結晶析出	0.83312	0.00001	20	6
2	2.5	25Li ₂ O-22.5Fe ₂ O ₃ -5MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.9} Mn _{0.1} SiO ₄	目的結晶析出	0.83566	0.00002	23	9
3	5.0	25Li ₂ O-20.0Fe ₂ O ₃ -10MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.8} Mn _{0.2} SiO ₄	目的結晶析出	0.83730	0.00003	32	14
4	7.5	25Li ₂ O-17.5Fe ₂ O ₃ -15MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.7} Mn _{0.3} SiO ₄	目的結晶析出	0.83808	0.00000	14	4
5	10.0	25Li ₂ O-15.0Fe ₂ O ₃ -20MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.6} Mn _{0.4} SiO ₄	ガラス化	-	-	-	-
6	12.5	25Li ₂ O-12.5Fe ₂ O ₃ -25MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.5} Mn _{0.5} SiO ₄	ガラス化	-	-	-	-
7	25.0	25Li ₂ O-0Fe ₂ O ₃ -50MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.0} Mn _{1.0} SiO ₄	ガラス化	-	-	-	-

3.3.2 プレス急冷し作製した試料の熱安定性の評価

これまでの結果より急冷試料における残存ガラス相の存在を確認しており、DTA 測定によりその確認が可能であることを確認している。このことから、急冷試料の熱的安定性の評価、および残存ガラス相の存在を確認するため DTA 測定を行った。急冷試料の DTA 測定結果を Fig.3.5 に示す。DTA 測定結果より、今回作製した急冷固化物においても T_g が存在することから、残存ガラス相が存在している可能性が高い。全体として、Mn 添加量の増加に伴い、融点温度 T_m が減少する傾向が確認できた。ここで Mn-O の結合解離エネルギー D_{298}^0 は 362kJmol⁻¹、Fe-O の D_{298}^0 は 407kJmol⁻¹ である⁷⁾。また、 T_m はガラス構造、結晶構造において原子間結合が切れる温度であることから、結合解離エネルギーと関係がある。このことから Mn の増加に伴う T_m の低温側へのシフトは、結合解離エネルギーの小さい(より結合力の弱い)Mn の存在量が多くなったためであると考察できる。このことは、急冷時にガラスが得られた組成($x=10\cdot25$)において、Mn の増加に伴う T_g の低温側へのシフトの原因にも関係していると考えられる。

ガラスが得られた急冷固化物($x=10\cdot25$)に関して注目すると、ガラスの熱的安定性を示す指標 ΔT 値が、Mn の増加に伴い増加(安定化)していることが確認できる。このことから、この系において、ガラスの安定化に Mn の添加が有効であることを明らかにした。同様に ΔT 値から、今回得たガラスの中で最も不安定な試料は $x=10$ である結論づけた(ΔT 値の極小値は $x=7.5$ で記録しているが、明確な結晶化ピークを有さないこと、急冷中に結晶析出が生じていることから、今回は除外した)。

第 3 章
Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO₄ 結晶の創製と電気化学特性評価

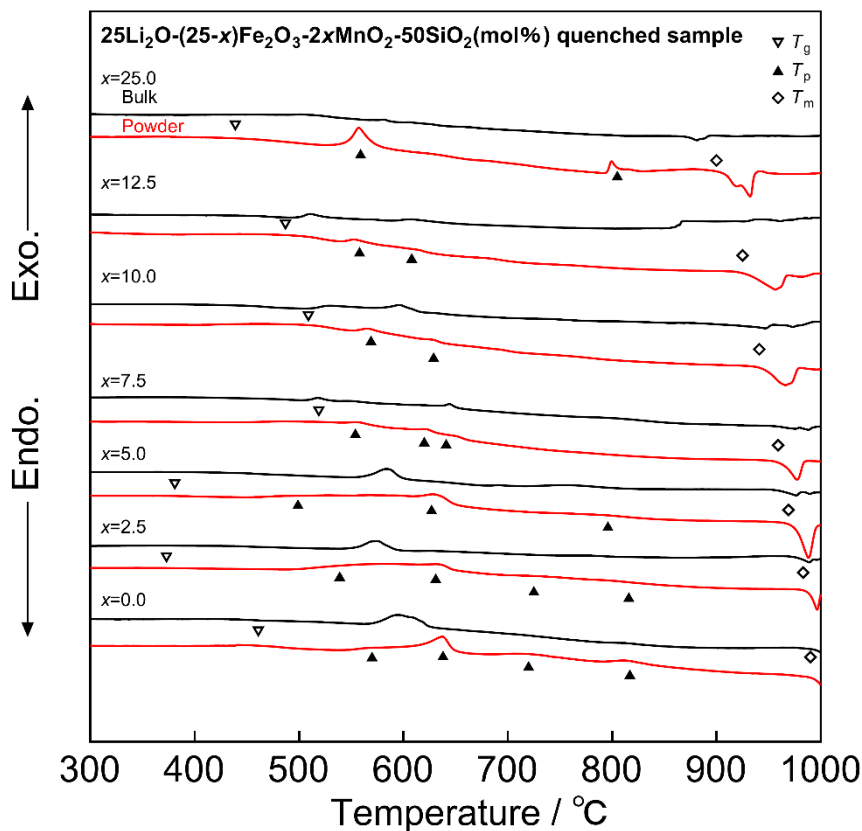


Fig.3.5 25Li₂O-(25-x)Fe₂O₃-2xMnO₂-50SiO₂(mol%)融液急冷試料の DTA 測定結果

Table 3.3 25Li₂O-(25-x)Fe₂O₃-2xMnO₂-50SiO₂(mol%)融液急冷試料の熱物性

組成 No.	x / mol%	組成 / mol%	結晶量論式	ガラス化 の有無	T _g / °C	T _{p1} / °C	T _{p2} / °C	T _{p3} / °C	T _{p4} / °C	T _m / °C	ΔT [†] / °C
-	-	25Li ₂ O-(25-x)Fe ₂ O ₃ -2xMnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0.0	25Li ₂ O-25.0Fe ₂ O ₃ -0MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄	目的結晶 析出	472	565	638	712	812	996	93
2	2.5	25Li ₂ O-22.5Fe ₂ O ₃ -5MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.9} Mn _{0.1} SiO ₄	目的結晶 析出	372	532	634	731	797	984	160
3	5.0	25Li ₂ O-20.0Fe ₂ O ₃ -10MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.8} Mn _{0.2} SiO ₄	目的結晶 析出	379	482	629	793	-	969	103
4	7.5	25Li ₂ O-17.5Fe ₂ O ₃ -15MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.7} Mn _{0.3} SiO ₄	目的結晶 析出	524	556	623	-	-	954	32
5	10.0	25Li ₂ O-15.0Fe ₂ O ₃ -20MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.6} Mn _{0.4} SiO ₄	ガラス化	512	565	627	-	-	942	53
6	12.5	25Li ₂ O-12.5Fe ₂ O ₃ -25MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.5} Mn _{0.5} SiO ₄	ガラス化	495	554	616	-	-	922	59
7	25.0	25Li ₂ O-0Fe ₂ O ₃ -50MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.0} Mn _{1.0} SiO ₄	ガラス化	447	557	800	-	-	895	110

[†]ΔT=T_{p1}-T_g より算出

3.3.3 ガラスの熱処理による析出結晶について

今回作製した $x=10.0\text{-}25.0$ 組成の急冷固化物は、ガラス化することを確認した。ゆえにガラスからの熱処理による析出結晶の確認のため、 $x=10.0\text{-}25.0$ 組成のガラスについて熱処理(結晶化)を施した。熱処理後試料の XRD 測定結果を Fig.3.6-3.8 に示す。

得られたガラスを熱処理した場合、還元雰囲気加熱処理ではオリビン型 $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ 結晶およびその他の結晶が、大気雰囲気下熱処理した場合にはスピネル型 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ 結晶およびその他の結晶が析出する傾向を明らかにした。熱処理雰囲気の違いによる析出結晶の差異の原因は、ガラス中に含まれる遷移金属イオンの価数の変化によると考えられる。 $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ 結晶中での遷移金属イオンの形式価数は 2 価に相当し、 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ 結晶の場合は 3.5 価となる。ゆえに、還元雰囲気下で熱処理することによりガラス中の遷移金属イオンが還元され、還元雰囲気加熱処理時では Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 化合物の $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ 結晶が析出した。大気雰囲気下熱処理の場合、通常ガラス中の遷移金属イオンは高価数側で安定に存在しているので、 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{SiO}_4$ 結晶が析出したと考えた。

$x=25$ ガラスの熱処理では、大気雰囲気下中で LiMn_2O_4 (ICDD#01-070-8342)、 $\text{Li}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)$ (ICDD#01-070-4856)、 $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$ (ICDD#01-072-0399)が析出し、還元雰囲気下中熱処理では Mn_2SiO_4 (ICDD#00-035-0748)、 Li_2SiO_3 (ICDD#00-029-0829)が析出していた。それに対し、 $x=12.5$ ガラスの熱処理では、大気雰囲気下中で $(\text{Li}_{0.56}\text{Fe}_{0.42})(\text{Fe}_{0.99}\text{Mn}_{0.99})\text{O}_4$ (ICDD#01-070-7959)、 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (ICDD#01-071-1064)、 Li_2SiO_3 (ICDD#00-029-0829)が析出し、還元雰囲気下中では $(\text{Fe}_{0.454}\text{Mn}_{0.546})(\text{Fe}_{0.146}\text{Mn}_{0.854})\text{SiO}_4$ (ICDD#01-070-6096)、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (ICDD#00-055-0704)、 Fe (ICDD#00-006-0696)、 Li_2SiO_3 が析出していた。しかしながら、 $x=12.5$ において同定された、 $(\text{Li}_{0.56}\text{Fe}_{0.42})(\text{Fe}_{0.99}\text{Mn}_{0.99})\text{O}_4$ 、 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.454}\text{Mn}_{0.546})(\text{Fe}_{0.146}\text{Mn}_{0.854})\text{SiO}_4$ の 4 つの結晶は、いずれも ICDD パターンとは若干のずれが生じていたことから、実際の結晶式(原子比)は異なっていることが示唆される。また、各熱処理雰囲気においてオリビン型結晶、スピネル型結晶以外の析出結晶は、ガラス中の Mn と Fe の置換量に大きく影響を受けていることを示唆した。 $x=10$ の熱処理においては、低温(400°C)還元雰囲気下での熱処理において、目的結晶 Li(Fe,Mn)SiO_4 の析出を確認した。同温度において大気雰囲気下での熱処理の場合はスピネル型 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ が析出しており、この組成においてもほぼ $x=12.5\text{-}25.0$ と同様の挙動を示すことが確認できた。

また、Fig.3.9 に $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)における結晶化挙動の概略を示す。 $x=0\text{-}7.5$ においては急冷中にスピネル型 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶が析出し、 $x=10$ 以上ではガラス結晶化法によりスピネル型 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ (大気雰囲気下熱処理)やオリビン型 $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ (還元雰囲気か熱処理)が析出することを明らかにした。また、本組成系において高温での熱処理(結晶化)により未知(新規)結晶が析出する可能性を示した($x=12.5$ 試料、大気雰囲気下 977°C 熱処理にて未知の回折プロファイルを示したことから)。

第 3 章
Mn 置換 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶の創製と電気化学特性評価

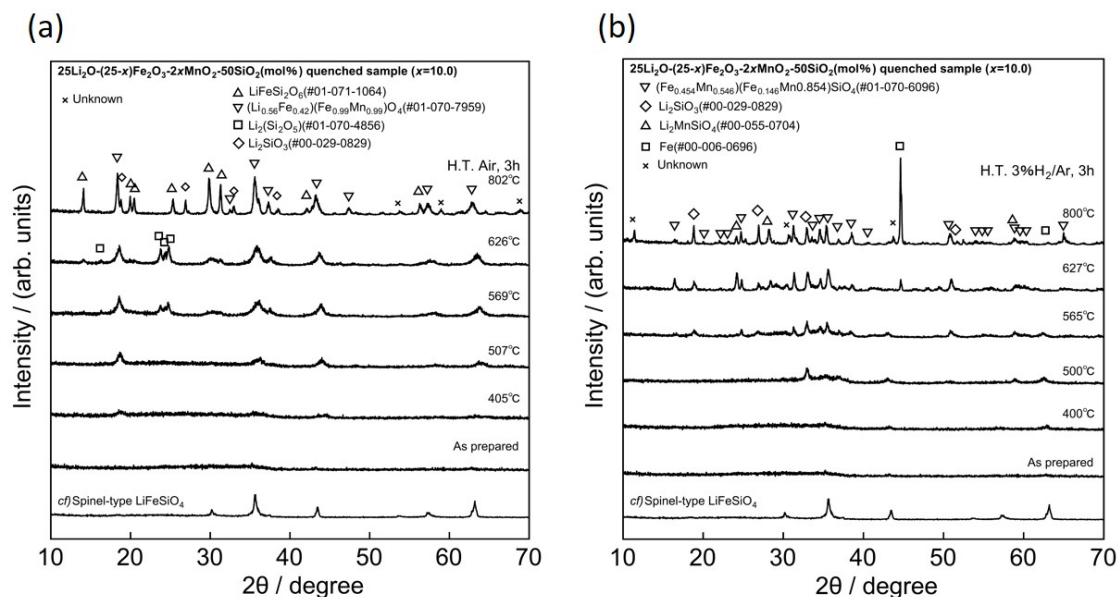


Fig.3.6 $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=10.0$) ガラスにおける各雰囲気下での熱処理後試料の XRD パターン (a) 大気雰囲気下, (b) 還元雰囲気下

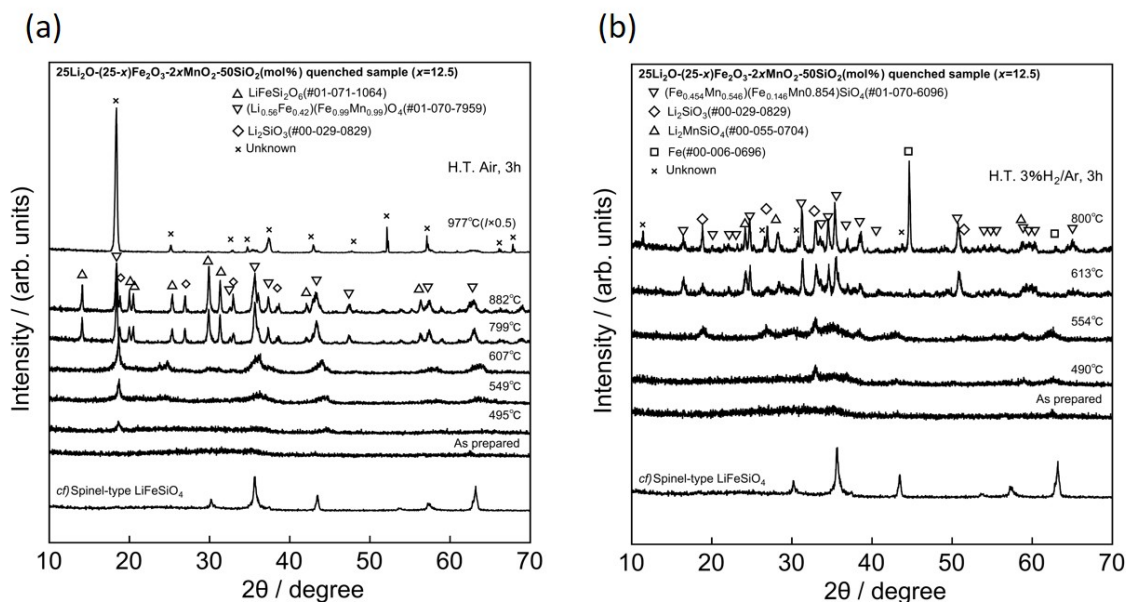


Fig.3.7 $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=12.5$) ガラスにおける各雰囲気下での熱処理後試料の XRD パターン (a) 大気雰囲気下, (b) 還元雰囲気下

第 3 章
Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製と電気化学特性評価

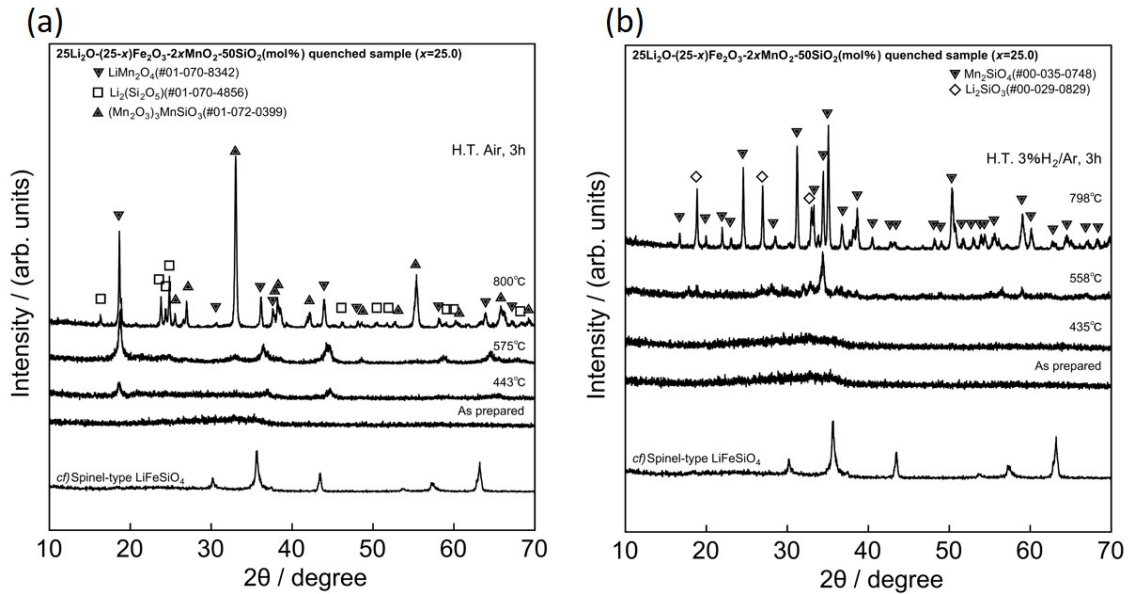


Fig.3.8 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=25.0$) ガラスにおける各雰囲気下での熱処理後試料の XRD パターン (a) 大気雰囲気下, (b) 還元雰囲気下

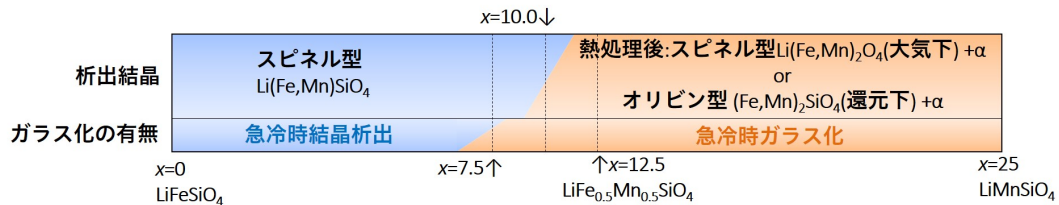


Fig.3.9 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) ガラスにおける結晶化挙動の概略図

3.3.4 プレス急冷試料の電気伝導度

Fig.3.10 に、プレス急冷により得られた試料の電気伝導度の温度依存性 (Arrhenius プロット) を、Fig.3.11 に Fig.3.10 より求めた活性化エネルギーと室温 (25°C) における電気伝導度を組成に対してプロットした図を示す。電気伝導度は室温において、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ - $2.4 \times 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ を示し、 MnO_2 の置換量の増加に伴い電気伝導度は低下する傾向にあることが確認できた。この原因としては、共有結合半径、および 3 価におけるイオン半径が **Mn** の方が大きい⁶⁾ ことに起因していると考えられる。電気伝導度 σ は §2.1-(2.1) 式で表したように、

$$\sigma = n(Ze)\mu \quad \dots (3.1)$$

として簡易的に表現することができる。ここで、 n はキャリア (電荷担体) 濃度、 Ze は電荷、

第3章 Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO₄ 結晶の創製と電気化学特性評価

μ はキャリア(電荷担体)の移動度に相当する。今回作製した組成では Fe/Mn 比のみを変化させているため、 n や (Ze) は一定であると考えられる。ゆえに、MnO₂ の添加による電気伝導度の低下や活性化エネルギーの増加は、より径の大きな Mn が置換することによりキャリアの移動度が低下したためであると結論づけた。尚、Mn の添加による電気伝導度の減少は、Li(Fe,Mn)PO₄系ガラスの場合と同様である⁸⁾。

Fig.3.10 において $x=0$ および $x=10\sim25$ においてはアレニウス式に従う良い直線関係を示したが、 $x=2.5\sim7.5$ においては変曲点が確認された。 $x=2.5\sim7.5$ 試料における Cole-Cole プロットはつぶれた半円を示しており、成分のデコンボリューションは困難であったため、つぶれた半円としての電気伝導度を Arrhenius プロットしている。そのため、 $x=2.5\sim7.5$ 試料における電気伝導度は、複成分の電気伝導度の総和に相当する。伝導機構の温度による変化が無ければ、通常は直線を示すはずである。このことから、変曲点前後において主伝導機構(伝導母体)が変化したと考えられる。この系においては、XRD 測定結果から Mn が増加することによりガラス化しやすくなる(析出結晶量が減少する)ことが確認されている。ゆえに、低温側においては析出結晶による電気伝導が、高温側においては残存ガラス相による電気伝導度が主となり、今回のような変曲点が生じたと推測される。このことは、 $x=2.5\sim7.2$ での低温側における活性化エネルギーが 0.20eV-0.25eV、高温側における活性化エネルギーが 0.64eV-0.69eV であることから同様に考察が可能である。通常のイオン伝導体(結晶、結晶化ガラス)における電気伝導度 σ および活性化エネルギー E_a は、 $\sigma=10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ 、 $E_a=0.3\text{eV}\sim0.5\text{eV}$ であることが知られている⁹⁻¹³⁾。同様に SALAMA らにより¹⁴⁾、 $34\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(66-x)\text{SiO}_2(\text{mol}\%, x=0\sim6)$ 組成における、ガラス・結晶化ガラスの抵抗値および活性化エネルギー値も報告されており、ガラスにおいて $\sigma=10^{-11.30}\sim10^{-4.4}\text{Scm}^{-1}(100^\circ\text{C})$ 、 $E_a=0.7\text{eV}\sim0.48\text{eV}$ 、結晶化ガラスにおいて $\sigma=10^{-11.36}\sim10^{-8.2}\text{Scm}^{-1}(100^\circ\text{C})$ 、 $E_a=0.52\sim0.17\text{eV}$ であった。このことから、ケイ酸塩ガラス(残存ガラス)の方が電気伝導度は低く、活性化エネルギーは大きいと推測され、今回の考察と合致する。以上より、Mn 置換に伴う電気伝導度変化を明らかにした。

第3章
Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO₄ 結晶の創製と電気化学特性評価

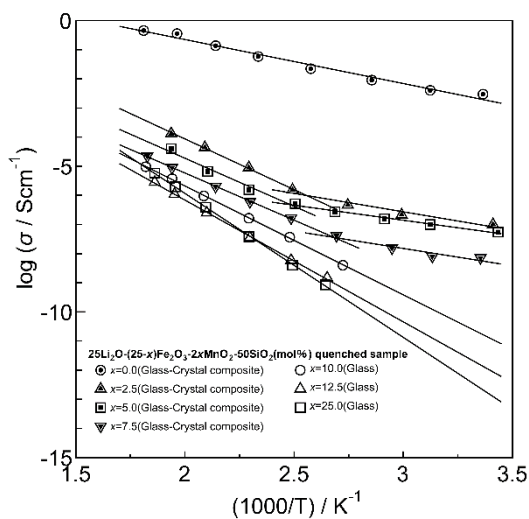


Fig.3.10 25Li₂O-(25-x)Fe₂O₃-2xMnO₂-50SiO₂(mol%)融液をプレス急冷し得た試料の電気伝導度における Arrhenius プロット

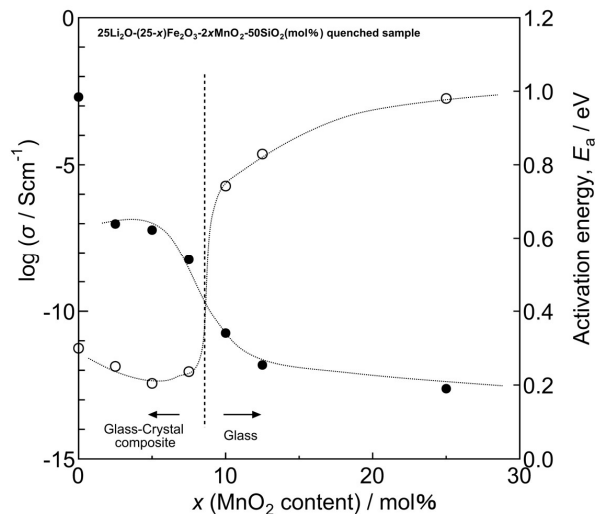


Fig.3.11 25Li₂O-(25-x)Fe₂O₃-2xMnO₂-50SiO₂(mol%)融液をプレス急冷し得た試料の室温における電気伝導度と活性化エネルギー

Table 3.4 25Li₂O-(25-x)Fe₂O₃-2xMnO₂-50SiO₂(mol%)融液をプレス急冷し得た試料の 25°C における電気伝導度と活性化エネルギー

組成 No.	x / mol%	組成 / mol%	結晶量論式	ガラス化の有無	25°Cにおける電気伝導度 σ / Scm ⁻¹	活性化エネルギー E_a / eV	備考
-	-	25Li ₂ O-(25-x)Fe ₂ O ₃ -2xMnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄	-	-	-	-
1	0.0	25Li ₂ O-25.0Fe ₂ O ₃ -0MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{1.0} Mn _{0.0} SiO ₄	目的結晶析出	2.0×10^{-3}	0.30	
2	2.5	25Li ₂ O-22.5Fe ₂ O ₃ -5MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.9} Mn _{0.1} SiO ₄	目的結晶析出	9.7×10^{-8} 1.7×10^{-9}	0.25 0.69	低温側 高温側
3	5.0	25Li ₂ O-20.0Fe ₂ O ₃ -10MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.8} Mn _{0.2} SiO ₄	目的結晶析出	6.0×10^{-8} 6.4×10^{-10}	0.20 0.66	低温側 高温側
4	7.5	25Li ₂ O-17.5Fe ₂ O ₃ -15MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.7} Mn _{0.3} SiO ₄	目的結晶析出	5.7×10^{-9} 2.4×10^{-10}	0.24 0.64	低温側 高温側
5	10.0	25Li ₂ O-15.0Fe ₂ O ₃ -20MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.6} Mn _{0.4} SiO ₄	ガラス化	1.8×10^{-11}	0.74	
6	12.5	25Li ₂ O-12.5Fe ₂ O ₃ -25MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.5} Mn _{0.5} SiO ₄	ガラス化	1.5×10^{-12}	0.83	
7	25.0	25Li ₂ O-0Fe ₂ O ₃ -50MnO ₂ -50SiO ₂	LiFe _{0.0} Mn _{1.0} SiO ₄	ガラス化	2.4×10^{-13}	0.98	

3.3.5 初期充放電試験結果

Fig.3.12 に各組成における初期充放電試験結果を、Fig.3.15 に各組成の充放電プロファイルを示す。Mn の置換により、 $x=2.5-10.0$ において放電容量が増加することが確認できた。しかしながら、Mn を置換した組成に関しては、未置換のものに比べて充放電による容量劣化が激しくなっていた。Mn 系の正極材料(LiMn_2O_4 など)においては、充放電中での Mn の溶出による容量劣化が起こることが知られており、問題となっている¹⁵⁾。この Mn 溶出の抑制のためには Mn の一部を他の遷移金属元素で Mn の存在比を減らす方向に置換することにより、溶出量が減少することが確認されている¹⁶⁾。言い換えると、Mn リッチなものほど溶出量は多くなると言うことができる。以上のことから、本研究において Mn 置換により容量劣化が激しくなった(サイクル特性が悪化した)原因として、充放電中の Mn 溶出が深く影響していると推測される。

充放電容量、充放電平均電圧と組成との関係を明らかにするため、Fig.3.13 および Fig.3.14 に各項目と組成とをプロットした図を示す。ここで、充放電平均電圧は北斗電工社製ソフト、SM8 充放電ソフト Ver1.6.04.1-ダンプ、 V_{ave} より求めた値である。Fig.3.13 より、組成の変化に対する充放電容量の変化の仕方として、以下の3つの特徴が確認できた。①急冷中に結晶が析出した組成($x=0-7.5$)においては、Mn の置換量により放電容量が極大値を示す。この原因としては、結晶中への Mn 置換量の増加に伴い充放電可能な Li^+ 量が増えたためであると考えられる。尚、極大点後に Mn 増加に伴い減少した理由としては、Mn のイオン半径は Fe に比べて大きいことから、結晶中での Li^+ イオン伝導が阻害され、結果脱挿入が生じにくくなり容量低下が生じたものと推測される。尚、 Li(Fe,Mn)PO_4 系結晶においても、Mn 置換量の増加に伴い容量が低下することが確認されている⁵⁾。② $x=10$ 組成において、突出した高い放電容量を示した。この組成においては、急冷によりガラス試料が得られていることが XRD 測定、DTA 測定の結果から明らかになっている。また、他のガラス試料($x=12.5, 25$)においては、電池性能を殆ど示していないことから、充放電中に何らかの反応が生じ電池特性を示したものと推測される。この組成は DTA 測定において、今回作製したガラス組成中最も熱力学的に不安定な試料であることが明らかになっており、結晶化によりこの組成においてのみ低温で Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶が析出することが示唆されている。以上のことから、 $x=10$ ガラス試料は、充放電中に結晶化したと推測される。電気化学的に結晶析出が生じたことにより、充放電に有利な結晶形態で析出し、非常に高い充放電容量を示したと考えた。この点に関しては、次項(§3.3.6)にて議論する。尚、この組成においては、何回か確認試験を行ったがいずれも同様の傾向を示した。③ガラス試料 $x=12.5-25$ においては、殆ど電池性能を示さなかった。この点に関しては②の場合と逆に、安定なガラス状態であったため、このような結果になったと考察した。

放電電圧に関しては、結晶が析出した組成範囲($x=0-7.5$)では放電容量と類似した傾向を示し、 $x=2.5$ において極大値を示した。しかしながら、Mn 置換による明確な差異(改善)は今回確認できなかった。充放電性能において、放電電圧(平坦電位)は結晶構造の他に、粒子

第3章 Mn 置換 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶の創製と電気化学特性評価

間の抵抗(電極状態)などにも影響を受けるため、今回の電極準備方法では傾向を確認することができなかったものと推測される。ゆえに、作製試料のカーボンコーティングを上手く行えることができれば、性能向上の他に Mn 置換による放電電圧の影響もより議論しやすくなると考えられる。一方で、ガラス化した急冷試料($x=12.5\text{-}25.0$)における放電平坦電位は 1.7V 程度であり、放電電位がわずかに向上した。今回、急冷試料はガラス-結晶複合体、あるいはガラス状態としてそれぞれ得られているため、直接的な比較は困難であるが、Mn 置換による放電電位向上の可能性を示した。

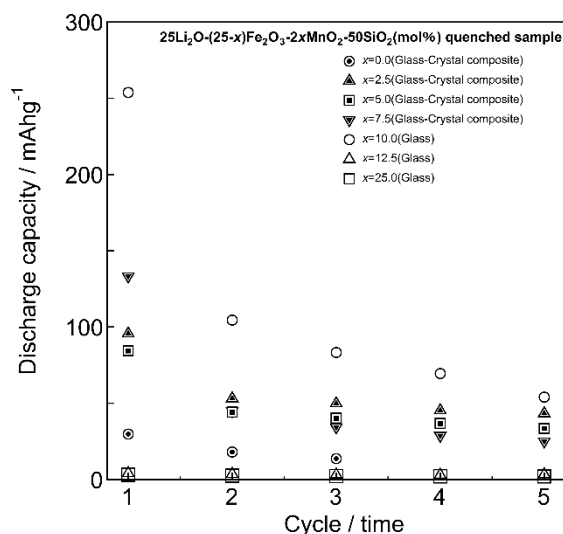


Fig.3.12 $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 融液をプレス急冷し得た試料の初期充放電試験における放電容量とサイクルの関係

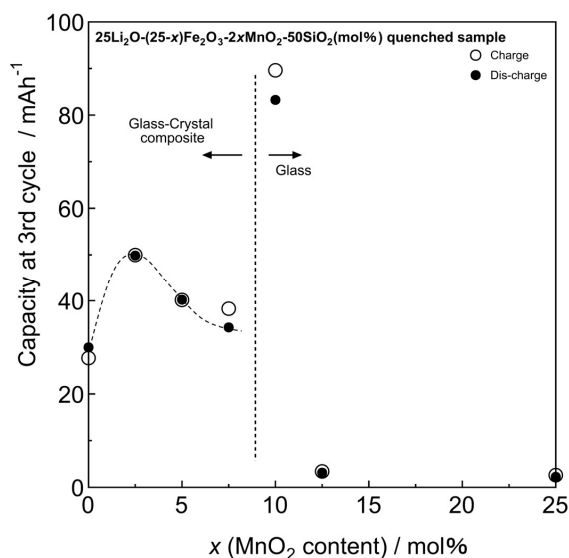


Fig.3.13 $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 融液をプレス急冷し得た試料の3サイクル目における充放電容量と各組成との関係

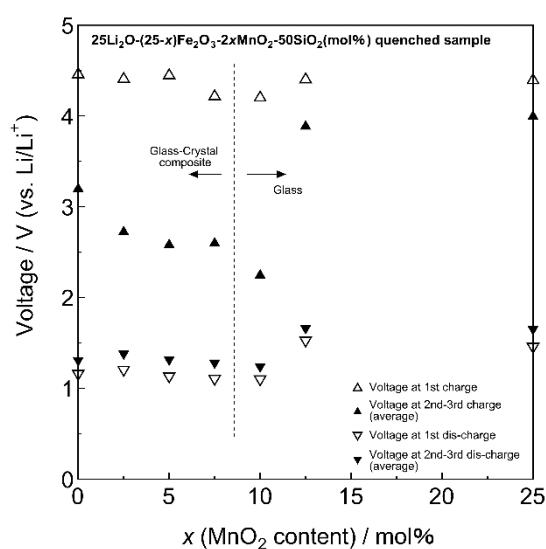


Fig.3.14 $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 融液をプレス急冷し得た試料の充放電電圧と各組成との関係

第3章
Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製と電気化学特性評価

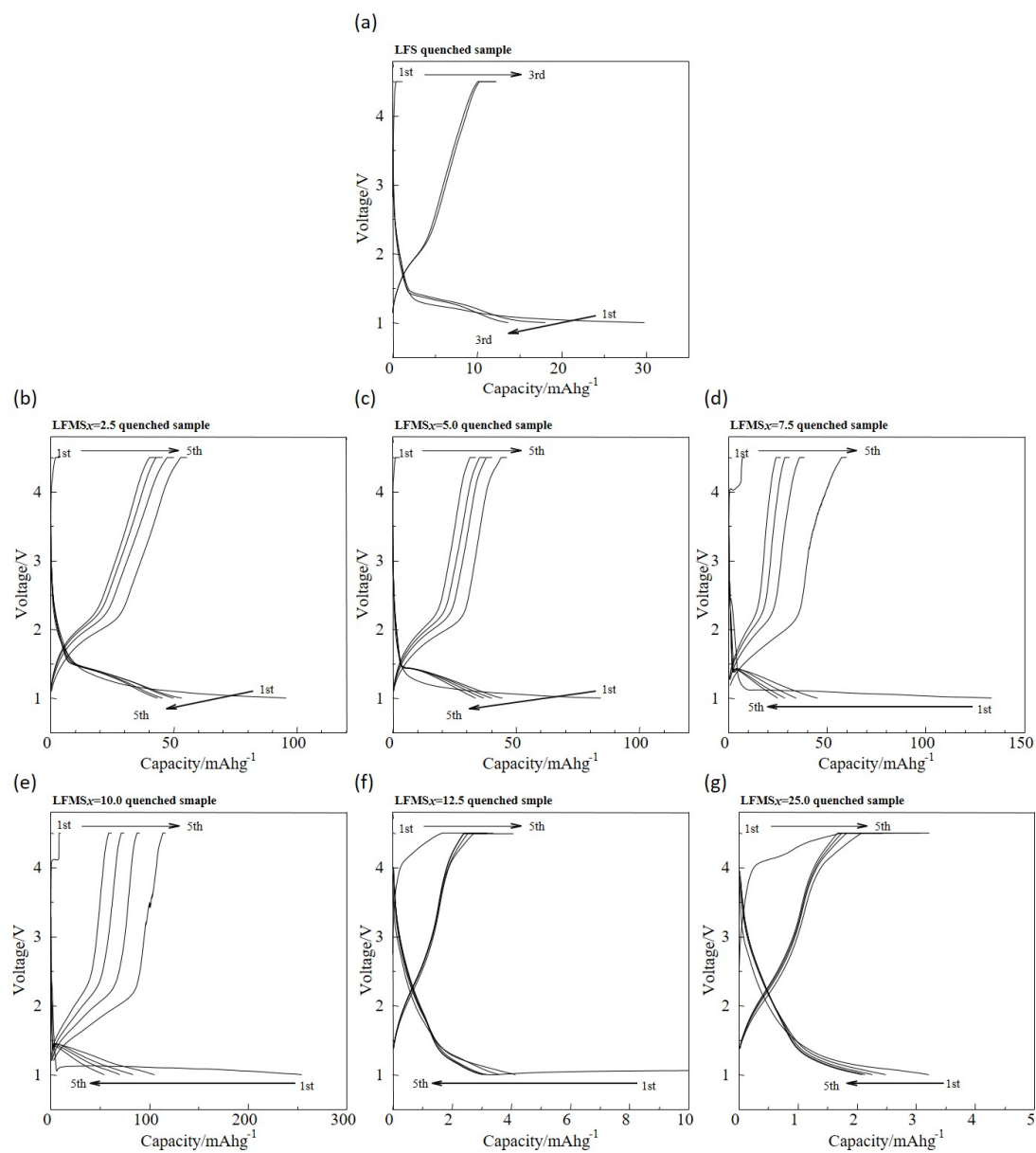
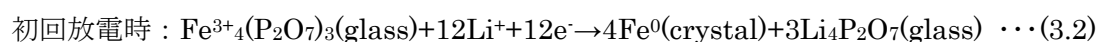


Fig.3.15 初期充放電試験における $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) 急冷試料の充放電プロファイル (a) $x=0$ 急冷試料, (b) $x=2.5$ 急冷試料, (c) $x=5.0$ 急冷試料, (d) $x=7.5$ 急冷試料, (e) $x=10.0$ 急冷試料, (f) $x=12.5$ 急冷試料, (g) $x=25.0$ 急冷試料

3.3.6 充放電後試料の透過型電子顕微鏡(TEM)観察結果

今回、 $x=10.0$ ガラス試料の充放電試験において、①初回放電プロファイルに電位回復のような曲線が得られたこと、②突出した放電容量と大きな不可逆容量を示したこと、③熱力学的に最も不安定なガラスであること、④低温での結晶化により Li(Fe,Mn)SiO₄ 結晶が析出することから、充放電試験中に結晶化が生じたと推測した。Kercher らは、Fe-V-P-O 系ガラスにおける LIB 正極特性を報告しており、充放電電位 4.0V-1.0V とした場合に初回放電時 1.1V-1.4V 付近で放電電位が回復することを確認し、この電位において結晶が析出することや、(3.2)-(3.3)式のようなコンバージョン反応により充放電が進行することを報告している¹⁷⁾。



他のコンバージョン反応の例としては、充放電による酸化バナジウム結晶のアモルファス化や、SnO-P₂O₅ ガラス負極の Sn 金属析出(不可逆反応)などが報告されているが^{18,19)}、いずれも P₂O₅ ガラスや V₂O₅ ガラス系であり、SiO₂ ガラス系での報告例は存在しない。そこで、充放電後電極試料について TEM 観察を行い、充放電中に結晶が析出したかどうか確認した。比較として、 $x=7.5$ 結晶-ガラス複合体充放電後試料についても観察を行った。

Fig.3.16-3.17 に TEM 像および高分解能(High Resolution, HR)透過型電子顕微鏡像(HR-TEM 像)を示す。 $x=7.5$ 急冷試料における充放電後電極の TEM 像、HR-TEM 像から、数十 nm・数 nm オーダーの結晶が析出していることが確認できる。この結果は、Scherrer 式により求めた結晶子径と同程度のオーダーであった。また、結晶部の EDX 分析結果(Point 1,2)より結晶中に Fe と Mn が共存していることを確認した。Fe/Mn 原子比にばらつきはあるものの、Point 1(結晶部分)において Fe:Mn=0.69:0.31 であり、ほぼ仕込み組成比(Fe:Mn=0.70:0.30)通りの目的結晶が析出していることを確認した。

第3章 Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製と電気化学特性評価

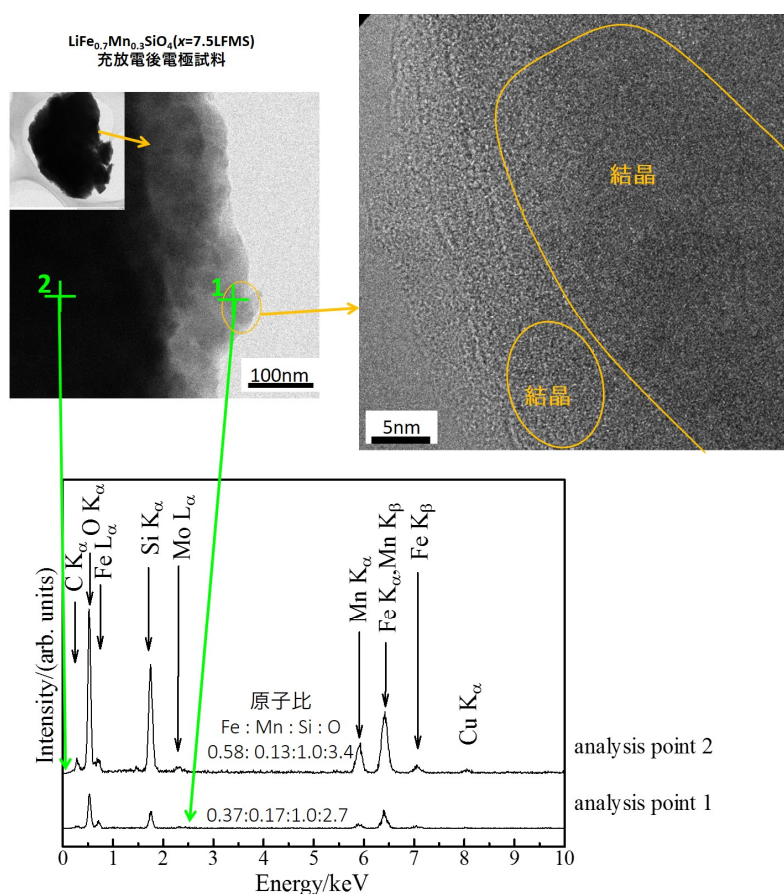


Fig.3.16 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=7.5$) 急冷試料(結晶・ガラス複合体)における充放電後試料の TEM 像ならびに HR-TEM 像と EDX 分析結果

$x=10$ の充放電後の電極の HR-TEM 観察(Fig.3.17)において、数 nm 程度の結晶を確認した。この結果より、初回放電時に結晶が析出したことを確認し、充放電機構は(3.2)-(3.3)式の様なコンバージョン反応によるものではなく、 $\text{SnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 負極のように不可逆的に結晶が析出し、以後の充放電では結晶中への Li^+ の挿入・脱離により充放電が進行することを明らかにした。また、この結晶は格子縞間隔より求めた面間隔の値から、スピネル型 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の $\langle 210 \rangle$ 方向と同定可能であり、充放電によりスピネル型 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶が析出したと結論づけた。しかしながら、この点における EDX スペクトルの結果、Fe、Mn、Si、O の存在は確認できなく、若干の C の検出が確認されただけであった。これは、EDX 測定点が余りにも薄すぎたため、EDX 分析時の電子線ダメージにより穴が開いてしまい測定ができなかったためである。他の点(Point 1,2)において測定した EDX 分析の結果 Fe:Mn 原子比はほぼ 0.6:0.4 であり、仕込み組成比とほぼ同じ組成で存在していることを確認した。但し、この点における制限視野回折像(SAD)はアモルファス特有のハローを示した。

第 3 章
Mn 置換 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶の創製と電気化学特性評価

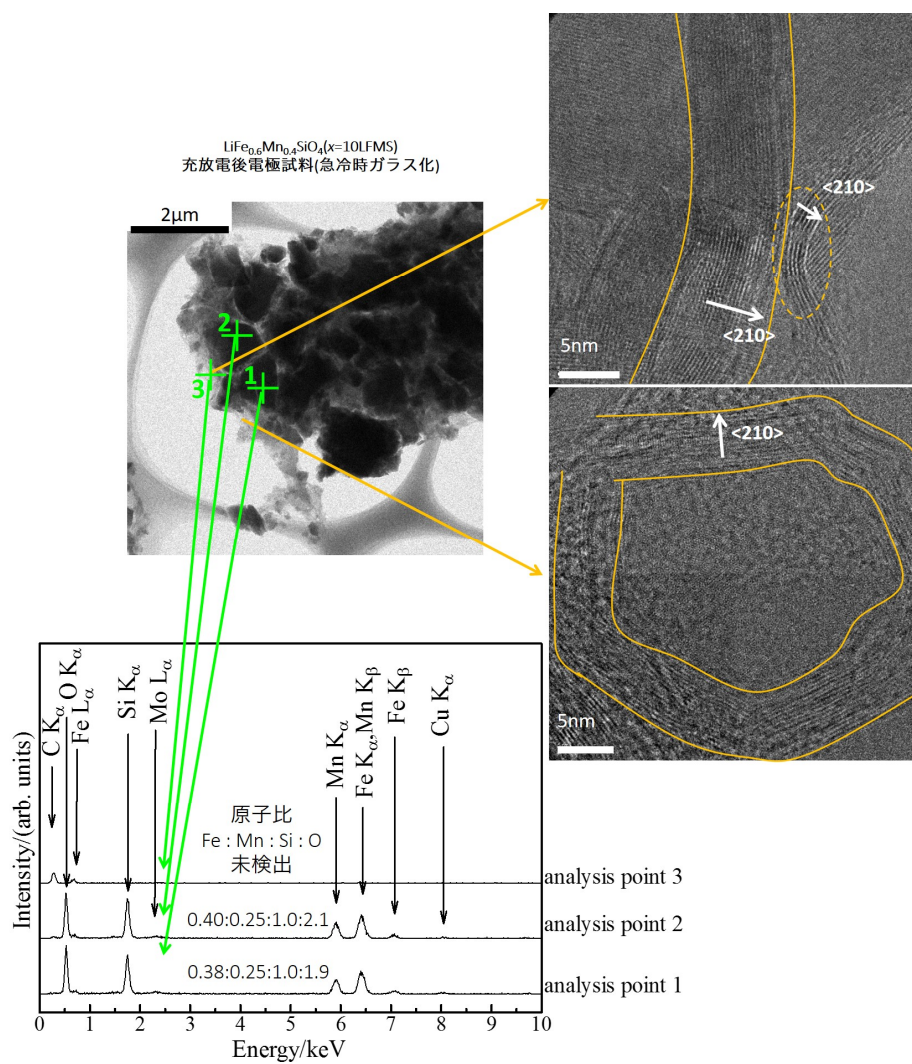


Fig.3.17 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=10.0$) 急冷試料(ガラス)における充放電後試料の TEM 像ならびに HR-TEM 像と EDX 分析結果

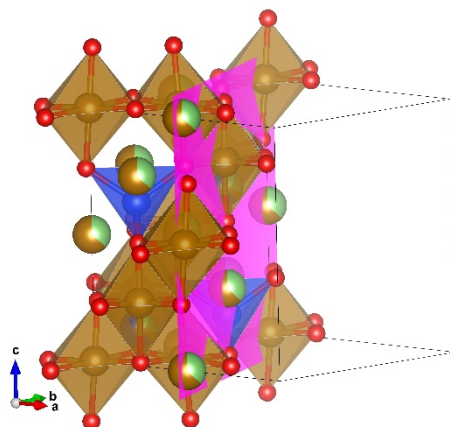


Fig.3.18 スピネル型 LiFeSiO_4 結晶における(210)面(図中赤紫平面)

以上の結果より、熱力学的に不安定なガラスにおいて電気化学的に結晶を析出されることが可能であることを示し、本組成系 $x=10$ において充放電による結晶析出と放電容量の向上を明らかにした。また、ケイ酸塩系ガラス正極において、上記内容を初めて明らかにした。

3.4 結言

本章では、 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製ならびに電気化学特性の向上を目的として、 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) について結晶の創製と、電気化学特性の評価を試みた。得られた結果は以下の通りである。

- (1) $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) 組成、 $x=0\text{--}7.5$ の範囲において、熔融急冷法を用いて Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製に成功した。
- (2) $x=10\text{--}25$ の組成においては熔融急冷によりガラス化した。結晶化の際の雰囲気を制御することにより、異なる結晶を析出させることに成功した。還元雰囲気下熱処理ではオリビン型 $(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_4$ 結晶が、大気雰囲気下熱処理ではスピネル型 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ 結晶が析出した。但し、これらの結晶は単相では得られず、リチウムケイ酸塩結晶などとの混相で析出することを明らかにした。
- (3) Mn の増加に伴い電気伝導度が低下する傾向を確認した。室温(25°C)における電気伝導度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ - $2.4 \times 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ を示した。Mn 置換による電気伝導度低下の原因は、Fe と比較して Mn の大きなイオン半径や共有結合半径に起因するためと考察した。また、 $x=2.5\text{--}7.5$ 組成の急冷固化物試料は、Arrhenius プロット時に直線を示さず、変曲点を示した。この原因は、主伝導機構(主伝導母体)が結晶からガラスに変化したためであると考察した。
- (4) Mn 置換を行うことで放電容量が増加することを確認し、未置換のものに比べて最大 2.8 倍(3cycle 目における放電容量比較)向上することに成功した。性能向上の原因としては、Mn 増加に伴う充放電可能な Li^+ 量が増えたことや、充放電中に結晶が生じたことによる。実際に TEM 観察を行うことにより、 $x=10$ (急冷時ガラス化)充放電後試料において、特異成長した結晶を確認した。尚、Mn の置換量を増大させると、サイクル劣化が悪化する傾向を確認した。
- (5) 本結果では、Mn 置換による平均放電電圧の明確な傾向は確認できなかった。この原因としては、充放電曲線は電極状態(正極電極材の表面形態)に強く影響を受けたためであると推測した。

以上、本章では $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%) について Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製に成功し、Mn 置換量と電気化学特性関係を明らかにした。また、Mn の増加に伴い最大 2.8 倍の放電容量の増加に成功した。しかしながら、Mn 置換によるサイクル劣化が激しくなる傾向を確認した。このことから、低温でのカーボンコーティング(メカノケミカル法など)を行うことができれば、放電容量、サイクル特性、放電電圧などの各種電池特性の向上が可能であると結論づけた。

3.5 参考文献

- 1) T. Honma, T. Togashi, T. Komatsu, “Spinel-Type crystals based on LiFeSiO₄ with high electrical conductivity for lithium ion battery formed by melt-quenching method”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120** (2012) pp93-97.
- 2) H. Kawai, M. Nagata, H. Tsukamoto, A. R. West, “Novel 5V Cathode Li₂FeMn₃O₈ for Lithium Ion Batteries”, *Chem. Mater.*, **10** (1998) pp3266-3268.
- 3) T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, “Solid-state redox potentials for Li[Me_{1/2}Mn_{3/2}]O₄ (Me: 3d-transition metal having spinel-framework structures: A series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries)”, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) pp90-94.
- 4) V. Alekseenko, A. Alekseenko, “The abundances of chemical elements in urban soils”, *J. Geochem. Explor.*, **147** (2014) pp245-249.
- 5) T. Honma, K. Nagamine, T. Komatsu, “Fabrication of olivine-type LiMn_xFe_{1-x}PO₄ crystals via the glass-ceramic route and their lithium ion battery performance”, *Ceram. Inter.* (Short communication), **36** (2010) pp1137-1141.
- 6) R. D. Shanon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) pp751-767.
- 7) Y.-R. Luo, “Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies”, *CRC Press*, 2007, ISBN-9780849373664, pp(9-64)-(9-69).
- 8) T. Honma, T. Komatsu, “LiMn_xFe_{1-x}PO₄ Glass and Glass-Ceramics for Lithium Ion Battery”, *Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies: Ceramic Transactions*, **236** (2012) pp187-195.
- 9) J. Fu, “Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-GeO₂-P₂O₅”, *Solid State Ionics*, **104** (1997) pp191-194.
- 10) B. V. R. Chowdari, G. V. Subba Rao, G. Y. H. Lee, “XPS and ionic conductivity studies on Li₂O-Al₂O₃-(TiO₂ or GeO₂)-P₂O₅ glass-ceramics”, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) pp1067-1075.
- 11) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, “Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure”, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009) pp2046-2052.
- 12) B. V. R. Chowdari, K. Radhakrishnan, “Electrical and electrochemical characterization of Li₂O:P₂O₅:Nb₂O₅-based solid electrolytes”, *J. Non-Crys. Solids*, **110** (1989) pp101-110.
- 13) T. Okada, T. Honma, T. Komatsu, “Synthesis and Li⁺ ion conductivity of Li₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses and glass-ceramics”, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) pp1443-1448.

- 14) S. N. Salma, Z. S. El Mandouh, “ELECTRICAL CONDUCTIVITY DATA OF SOME IRON-CONTAINING GLASS-CERAMIC”, *THIRD EURO-CERAMICS*, **2** (1993) pp1205-1210.
- 15) 芳尾真幸、小沢昭弥 編集、“リチウムイオン二次電池 第 2 版 材料と応用”、日刊工業新聞社(2001)、pp45-54、pp246-251.
- 16) E. Iwata, K.-I. Takahashi, K. Maeda, T. Mouri, “Capacity failure on cycling or storage of lithium-ion batteries with Li-Mn-O ternary phases having spinel-framework structure and its possible solution”, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) pp430-433.
- 17) A. K. Kercher, J. O. Ramey, K. J. Carroll, J. O. Kiggans, N. J. Dudney, R. A. Meisner, L. A. Boatner, G. M. Veith, “Mixed polyanion glass cathodes: Iron phosphate vanadate glasses”, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) ppA2210-A2215.
- 18) F. Cheng, J. Chen, “Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries”, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) pp9841-9848.
- 19) T. Honma, T. Togashi, H. Kondo, T. Komatsu, H. Yamauchi, A. Sakamoto, T. Sakai, “Tin-phosphate glass anode for sodium ion batteries”, *APL Materials*, **1** (2013) pp(052101-1)-(052101-5).

第 3 章
Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製と電気化学特性評価

第 4 章

リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス 正極の創製と電気化学特性 評価

第 4 章 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

4.1 緒言

現在報告されているリチウムイオン二次電池(Lithium Ion Battery, LIB)代替正極材料は、 LiMn_2O_4 や LiFePO_4 などの結晶性正極が主である¹⁻³⁾。結晶性正極材料の電池特性は結晶構造や結晶組成に大きく影響され、各条件を最適化することにより高電圧化やサイクル特性の改善が可能である⁴⁾。加えて、結晶性正極材料では、充放電中に Li が脱離した結晶相と Li が残存している結晶相が共存(2 相共存反応)しているため、電位平坦部が存在しており、実際の充放電制御において有利である。一方で、結晶性正極材料は、合成に長時間・高温が必要であることや、高純度な試薬が必要であること、組成設計に大きく制限が存在するなどの欠点が存在する。また、結晶は原子が規則的かつ密に配列しているため、電気伝導度や電池特性は、結晶構造中のイオンや電子伝導(拡散)経路の存在に大きく影響を受ける。例えば、2 次元の明確な Li^+ 拡散経路を有する LiCoO_2 の電気伝導度は 10^{-4}Scm^{-1} 程度であるが、1 次元のみの Li^+ 拡散経路と強固な共有結合骨格(FeO_6 -8 面体と PO_4 -4 面体の頂点あるいは稜共有による骨格)からなる LiFePO_4 の電気伝導度は 10^{-9}Scm^{-1} 程度まで低下する⁵⁾。そのため、 LiFePO_4 結晶の場合は炭素コーティングや微粉化などが重要となる^{5,6)}。

そこで本章では、大きな自由体積を持ちかつ柔軟な組成設計が可能なガラス正極の創製を試みた。特に、元素戦略上有利で有り、 P_2O_5 や V_2O_5 系ガラスと比較して強固な結合を有するケイ酸塩ガラス正極の創製に着目した。ガラス正極は前述した特徴を有するため、電気化学特性や電池材料として有利であると考えた。非晶質正極自体は、1985 年に Sakurai らにより V_2O_5 - P_2O_5 ガラスについて初めて報告されており⁷⁾、その後 V-Mo-P-O 系⁸⁾、 Li-V-O 系⁹⁾、 Li-Fe-B-P-O 系¹⁰⁾、 Li-V-P-O 系¹¹⁾についても同様に報告がされている。しかし、いずれの報告例においてもガラス構造と電気化学特性(電池特性)との関係を明らかにしておらず、正極動作報告のみに留まっている。加えて、非晶質正極活物質として報告されている組成は、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 B_2O_3 ガラス系のみである。

以上の様に、ガラス正極は様々な利点を有することが考えられ、ガラス構造と電気化学特性の関係性を明らかにすることで、結晶性正極活物質に負けないガラス正極の開発が可能であると考えた。また、ケイ酸塩系ガラスの正極特性に関する報告例は存在しておらず、ケイ酸塩系ガラスが LIB 正極に応用可能であれば、元素戦略上の観点からもそのインパクトは計り知れない。

以上より、本章ではリチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製、ならびにガラス構造と電気化学特性の関係の解明を試みた。ガラス構造との関係を明らかにするために、同組成におけるホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラスを作製し比較した。また、ガラス中の Fe^{3+} の還元を試み、電気化学特性変化を明らかにした。加えて、ガラス構造の破壊により、 Li^+ イオン移動度、ひいては充放電特性が向上すると考え、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製と電気化学特性評価を試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラスの作製

実験は Fig.4.1 の通り実施した。調査組成は $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 組成を基本とし、同組成のホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、ならびにフッ素置換珪酸塩ガラスを作製した。なお、 $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 組成を基本とした理由としては、これまでの結果より、最も Li を含むことができるガラス組成であることを確認しており (Fig.4.2)、電気化学特性の面から有利であると考えたためである。

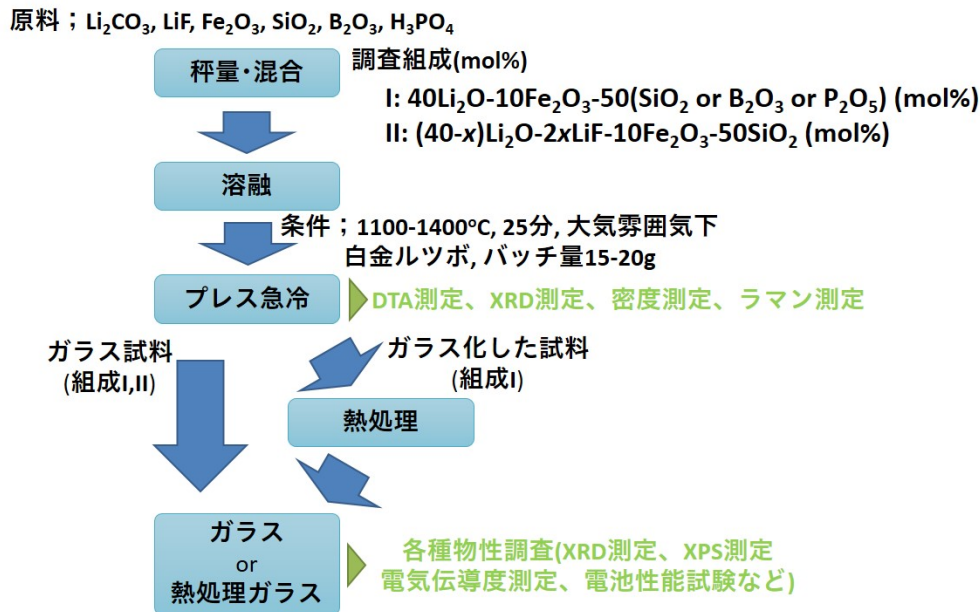


Fig.4.1 ガラス正極実験の流れ

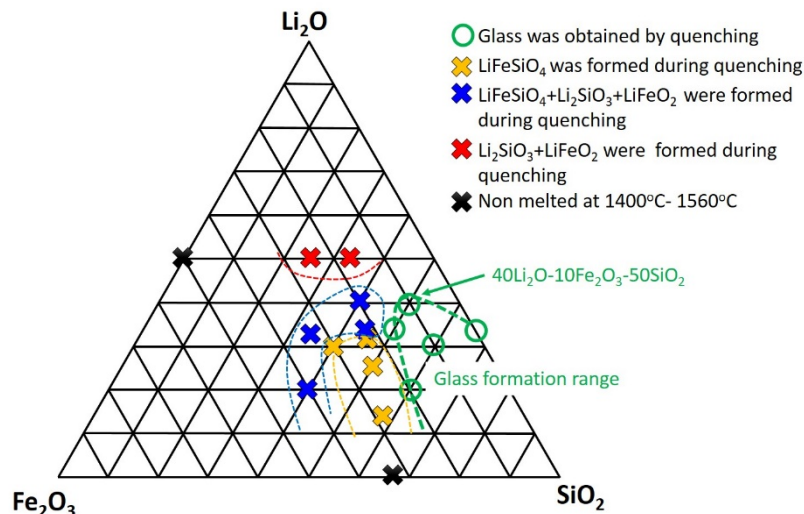


Fig.4.2 第 2 章の結果から作製した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 系における三角図とガラス化範囲(図中緑色点線)

4.2.1.1 40Li₂O-10Fe₂O₃-50(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅) (mol%)ガラスの作製

Table 4.1 に示す組成ならびに熔融条件にてガラスを作製した。原料試薬には Li₂CO₃(ナカライテスク社製、GR、粉末)、 α -Fe₂O₃(高純度化学社製、99.9%、粉末 1 μ m ca.)、SiO₂(ナカライテスク社製、GR、粉末)、B₂O₃(高純度化学社製、99.9%以上、粉末)、H₃PO₄(ナカライテスク社製、GR、液体)を用いた。Table 4.1 で示した組成になるようにバッチ量 15g を秤量混合し、白金るつぼに入れ大気雰囲気下 1100°C-1400°C にて 25 分間熔融した。融液を鉄板上に流し出し、更に別の鉄板でプレス急冷することにより急冷固化物を作製した。

但し、40Li₂O-10Fe₂O₃-50P₂O₅(mol%, 415LFP)組成に関しては、熔融前にテフロンビーカーにて H₃PO₄、 α -Fe₂O₃、Li₂CO₃ を混合し、130°C にて 2 時間乾燥させ、固体化した物を熔融した。

Table 4.1 ガラス作製組成と熔融条件ならびにガラス略称

組成No.	ガラス組成 / mol%	略称	熔融条件
1	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	415LFS	1400°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ
2	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃	415LFB	1100°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ
3	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅	415LFP	1100°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ

4.2.1.2 フッ素置換 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%)ガラスの作製

Table 4.2 に示す組成ならびに熔融条件にてガラスを作製した。今回、結晶量論式においてカチオン比を固定し、フッ素を置換した組成(Li₈Fe₂Si₅O_{17-0.1x}F_{0.2x})について評価を行った。原料試薬には Li₂CO₃(ナカライテスク社製、GR、粉末)、LiF(ナカライテスク社製、EP、粉末)、 α -Fe₂O₃(高純度化学社製、99.9%、粉末 1 μ m ca.)、SiO₂(ナカライテスク社製、GR、粉末)を用いた。Table 4.2 で示した組成になるようにバッチ量 15g を秤量混合し、白金るつぼに入れ大気雰囲気下 1150°C-1400°C にて 25 分間熔融した。融液を鉄板上に流し出し、更に別の鉄板でプレス急冷することにより急冷固化物を作製した。

Table 4.2 フッ素置換ガラス組成と熔融条件

組成No.	x / mol%	ガラス組成 / mol%	結晶量論式	熔融条件
		(40-x)Li ₂ O-2xLiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	Li ₈ Fe ₂ Si ₅ O _{17-0.1x} F _{0.2x}	
1	0	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	Li ₈ Fe ₂ Si ₅ O _{17.0} F ₀	1400°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ, 蓋有り
2	5	35Li ₂ O-10LiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	Li ₈ Fe ₂ Si ₅ O _{16.5} F ₁	1200°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ, 蓋有り
3	10	30Li ₂ O-20LiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	Li ₈ Fe ₂ Si ₅ O _{16.0} F ₂	1200°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ, 蓋有り
4	15	25Li ₂ O-30LiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	Li ₈ Fe ₂ Si ₅ O _{15.5} F ₃	1150°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ, 蓋有り
5	20	20Li ₂ O-40LiF-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	Li ₈ Fe ₂ Si ₅ O _{15.0} F ₄	1150°C, 25min, 大気中, Ptるつぼ, 蓋有り

4.2.2 アモルファス状態の確認

得られた試料がアモルファス状態であるかどうかの確認を、X 線回折(XRD)測定により行った。XRD 測定装置には、Rigaku 社製 ULTIMA IV を使用し、Table 4.3 の条件にて測定した。測定試料はバルク状態、およびバルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末試料を使用した。

Table 4.3 X 線回折測定基本条件

項目名	設定値など
X線	Cu K α (1.54056 Å)
管電圧	40kV
管電流	40 mA
スキャン方法	連続スキャン
スキャン範囲(2 θ)	10° – 70°
スキャン速度	20 °/min
サンプリング間隔	0.01 °
発散スリット	0.50 °
散乱スリット	開放
受光スリット	開放
測定温度	室温

4.2.3 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)

得られた急冷固化物について、TG-DTA 測定を行った。TG-DTA 測定は§2.2.1.3-Table 2.4 と同様に測定した。測定試料形態は、バルク状態、およびバルクをメノウ乳鉢にて粉碎した粉末とし、白金パンに入れてそれぞれ測定を行った。得られた DTA 曲線から、ガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p 、融点 T_m を決定した。

4.2.4 作製したガラスの結晶化挙動と析出結晶の同定、ならびにガラス中の Fe³⁺の還元

4.2.4.1 結晶化挙動と析出結晶

得られた急冷固化物がガラス状態だった物は、種々の温度にて熱処理を施し結晶化挙動を評価した。熱処理プログラムは§2.2.1.4-Fig.2.4 と同様とし、昇温初期段階(室温 T_{RT} ~ $T_{HT-30^\circ C}$)は 10Kmin⁻¹にて昇温し、昇温後期段階($T_{HT-30^\circ C}$ ~ T_{HT})は 1Kmin⁻¹にて昇温した。熱処理時間 t_{HT} は 3 時間を基本とした。今回の系の構成成分である Fe は多数の価数をとることが可能である。このことより、熱処理雰囲気の違いによる析出結晶の違いを確認するために、熱処理雰囲気は大気雰囲気および還元雰囲気(5-3%H₂/Ar)の 2 つの条件にて行った。還元雰囲気下熱処理は管状炉を用いて行い、炉内を 5-3%H₂/Ar ガスに置換した後に、5-3%H₂/Ar ガスを 100 mLmin⁻¹で導入しながら熱処理を行った。

熱処理後試料について XRD 測定を行い、ICDD(International Center for Diffraction Data)を用いて析出結晶の同定を行った。XRD 測定は§4.2.2-Table 4.3 と同様の条件とした。

4.2.4.2 ガラス中の Fe^{3+} の還元

40Li₂O-10Fe₂O₃-50(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅) (mol%)ガラスについて、結晶化が生じない温度にて長時間(10 時間)の還元熱処理を施した。熱処理条件を Table 4.4 に示す。なお、熱処理プログラムやガス流量、析出結晶の有無の確認などは§4.2.4.1 と同様である。

Table 4.4 作製したガラス中の Fe^{3+} の還元熱処理条件

組成No.	ガラス組成 / mol%	略称	還元熱処理条件
1	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂	415LFS _{red}	350°C, 10h, 5%H ₂ /Ar
2	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃	415LFB _{red}	350°C, 10h, 5%H ₂ /Ar
3	40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅	415LFP _{red}	400°C, 10h, 5%H ₂ /Ar

4.2.5 ガラス構造の確認

4.2.5.1 X 線光電子分光(XPS)スペクトル測定

XPS 測定により、作製したガラスについてガラス構造ならびにガラス中の鉄価数評価を行った。XPS 装置には、ULVAC-PHI 製の ULVAC-PHI PHI5000 Versa Prove II を使用した。基本測定条件を Table 4.5 に示す。測定試料は、表面の汚染を防ぐために測定直前(装置への導入直前)に硝子表面を#3000 の紙やすりにて再研磨し、乾拭きした後に装置へ導入、測定を行った。

Table 4.5 XPS 測定基本条件

項目名	設定値など
X線源	Al K _α (1486.6 eV)(単色光)
出力	25 W
分析点範囲	最表面, φ100 μm ca.
電子中和機構	電子ならびにイオンビーム併用
パスエネルギー	58.7 eV
サンプリング間隔	0.25 eV
1ステップ当たりのサンプリング時間	100msec

測定データについては、帯電などによるピーク位置のずれを補正するため、C1s ピークが 284.8eV になるように XPS スペクトルを補正した。補正後の XPS スペクトルについてピーク分離を行った。 $\text{Fe}2p_{3/2}$ のピーク分離には Gaussian-Lorentzian 非対称ピークフィッティングを使用し、他の元素に関しては Gaussian-Lorentzian 対称ピークフィッティングを用いて分離を行った。

4.2.5.2 顕微ラマン散乱スペクトル測定

フッ素置換ケイ酸塩ガラス試料(40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%)について、Si-O-Si 結合に関する情報を得るために、顕微ラマン散乱スペクトル測定を行った。測定には、東京インスツルメンツ製、三次元ナノ空間顕微鏡 Nanofinder を用いた。なお、励起光には Ar⁺レーザー(λ=488nm)を用いた。

4.2.6 密度測定

作製したガラス試料について、Archimedes 法により密度測定を行った。密度測定は §2.2.1.5.1 と同様に実施した。また、得られた密度を基に、下式(4.1)¹²⁾を用いて充填密度を算出した。

$$\rho_p = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \frac{\sum_i (c_i r_i^3) \rho_{AV}}{\sum_i (c_i A_i)} \quad \cdots (4.1)$$

4.2.7 電気伝導度測定

得られた急冷固化物について、交流インピーダンス法により電気伝導度測定を行った。測定試料は、得られた急冷固化物(バルク)の表面を研磨し、試料表面に金スパッタを施した試料を用いた。但し、金スパッタ時の流通ガスは大気を使用した。測定条件などは §2.2.1.6 と同様とした。

4.2.8 初期充放電試験(電池性能試験)

4.2.8.1 正極電極の作製

正極電極は Fig.4.3 の通り作製した。冷却固化試料(粉末) 83.3wt%、あらかじめ真空終夜 100°C 乾燥を行ったグラファイトパウダー(GRADE SCB) 8.3wt%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF、キシダ化学株式会社、PVdF#1100、試験研究用) 8.3wt%となるように電極を作製した。ガラス試料はダンシングミルにより、バルク試料 15g あたり 25 分間粗粉碎し、得られた粉末を 106μm のふるいにて分級した。その後、D<106μm 以下の粉末と終夜乾燥を施したグラファイト粉末を、乾式ボールミルにより混合した。乾式ボールミルの混合条件を Table 4.6 に示す。ボールミル後混合粉末に PVdF を 8.3wt%加え、さらに N-メチル-2-ピロリジノン(NMP、関東化学株式会社、鹿特級)を徐々に加え、適度な粘性(12wt%ポリフッ化ビニリデン-NMP 溶液程度の粘性程度)のスラリーを作製した。作製したスラリーについて、バーコーターを用いて、アルミニウム箔(日本製箔株式会社、ニッパクホイル(家庭用アルミ箔)、箔厚 15μm)上に厚さ 3.0mil で塗工を行った。この電極について 80°C 常圧乾燥を 1 時間行い、正極電極とした。

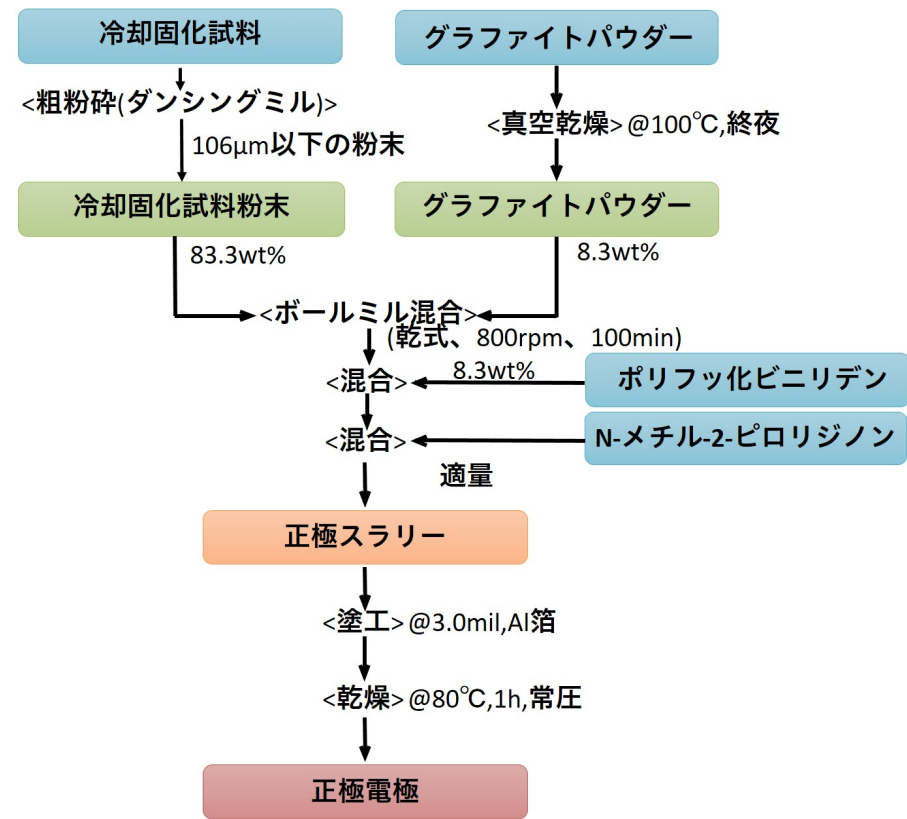


Fig.4.3 ガラス正極電極の作製の流れ

Table 4.6 乾式ボールミル条件

項目名	条件
ポッド	ZrO ₂ 製
ボール	ZrO ₂ 製 (φ3mm)
回転速度	800 rpm
混合時間	10分 × 10回 (計100分間)
試料：ボール重量比	5 g : 50 g

4.2.8.2 試験電池(フラットセル、コインセル)の作製

作製した電極を用いて、§2.2.1.8.2 と同様の手順で試験電池を作製した。

4.2.8.3 電池性能試験

作製した試験電池を、充放電装置(北斗電工株式会社製、HJ1001SM8A)に接続し、充放電レート 0.01C-5.0C、定電流定電圧充電・定電流放電(4.3V-1.5V カットオフ)として充放電試験を行った。

4.2.9 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による試料観察

$(40-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 2x\text{LiF} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x = 20$) 試料は急冷中に結晶が析出したため、急冷固化物について、電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA) (SHIMADZU 製電子線プローブ微小部分分析装置 EPMA-1600) を用いて試料断面の観察を行った。

4.2.10 走査型電子顕微鏡(SEM)による粒径観察

作製した粉末試料について、粒径を確認するために走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。SEM 観察には、KEYENCE 製 VE-8800 を使用した。また、SEM 観察は、チャージアップを防ぐために ULVAC 社製 QUICK COATER VPS-020 を用いて大気流通下、電流値 5mA にて、2 分間スパッタリングを実施した試料について観察を行った。

4.3 実験結果および考察

実験結果および考察は、§4.3.1 に「 $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)(415LFS)ガラス正極の創製と評価」、§4.3.2 に「フッ素置換 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)ガラス正極の創製と評価」と 2 つに大別して記す。

4.3.1 $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)(415LFS)ガラス正極の創製と評価

4.3.1.1 415LFS ガラスの結晶化挙動(T_p 以上)

415LFS ガラスの DTA 測定結果、ならびに T_p 以上での結晶化挙動は§2.3.1.2-Fig.2.25-2.26 で示したとおりである。 T_{p1} において Ta_2C (六方晶、ICDD#01-073-1321、Fig.2.27)回折パターンに類似した未知結晶が析出し、 T_{p2} での熱処理試料では当該回折ピークが消失していることから準安定相である可能性を示唆した。また、 T_{p1} より高温での熱処理においては熱処理雰囲気の影響を大きく受けることを確認し、大気雰囲気下 T_{p3} 熱処理では Li_2SiO_3 (ICDD#00-029-0828)、 $\text{LiFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (ICDD#01-073-7634)が、還元雰囲気下 T_{p3} 熱処理では Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (ICDD#01-072-0102)、 Fe (ICDD#00-006-0696)が主に析出していた。通常の大気雰囲気下におけるガラス作製では、 Fe は Fe^{3+} が主に存在する。そのため、大気雰囲気下での熱処理では Fe(III) 化合物の $\text{LiFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ が析出したと考えられる。それに対し、還元雰囲気加熱処理では、ガラス中の Fe^{3+} が還元され Fe として結晶析出することを確認した。 T_{p1} にて析出した未知結晶がどのような結晶組成になっているかを明らかにするため、 T_{p1} 、3% H_2/Ar 雰囲気にて 10 時間熱処理した試料の TEM 観察ならびに EDX 分析を試みた(10 時間での熱処理と 3 時間での熱処理の XRD 比較を Fig.4.4 に、その時の結晶子径の比較を Fig.4.5 に示す)。Fig.4.6 に熱処理後試料の FIB 切り出し後の STEM(暗視野像)を、Fig.4.7 に EDX 分析結果を示す。

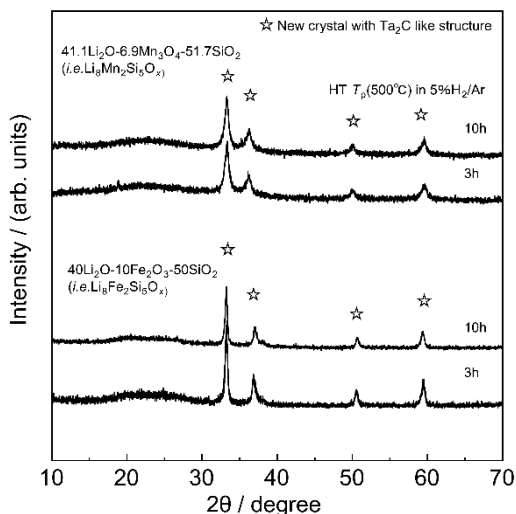


Fig.4.4 T_{p1} において 10 時間、3 時間還元熱処理を施した 415LFS 結晶化ガラスの XRD 測定結果

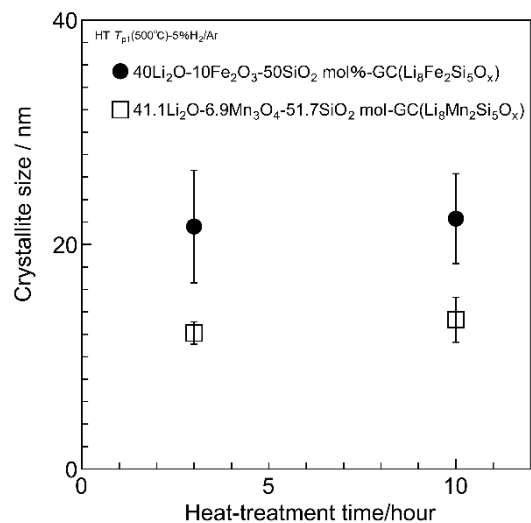


Fig.4.5 T_{p1} において 10 時間、3 時間還元熱処理を施した 415LFS 結晶化ガラス中に析出した未知結晶の結晶子径

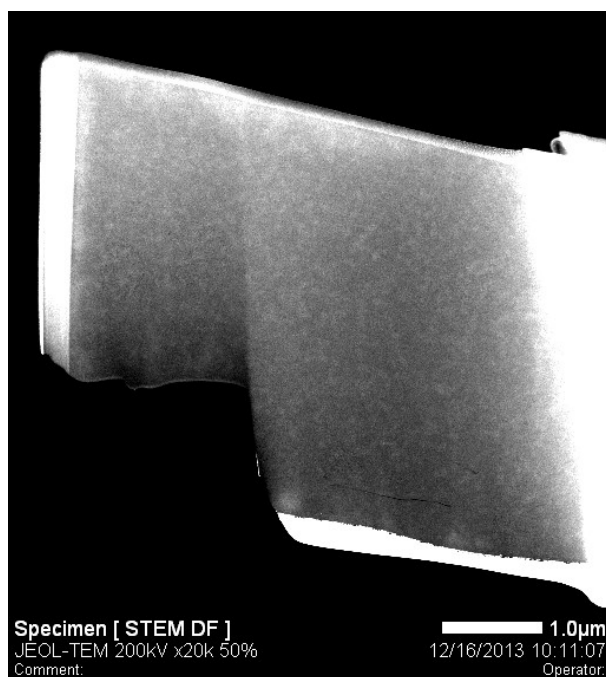


Fig.4.6 $T_{p1}(500^{\circ}\text{C})$ にて 10 時間 3% H_2/Ar 還元熱処理を施した 415LFS 結晶化ガラスの STEM(暗視野)像

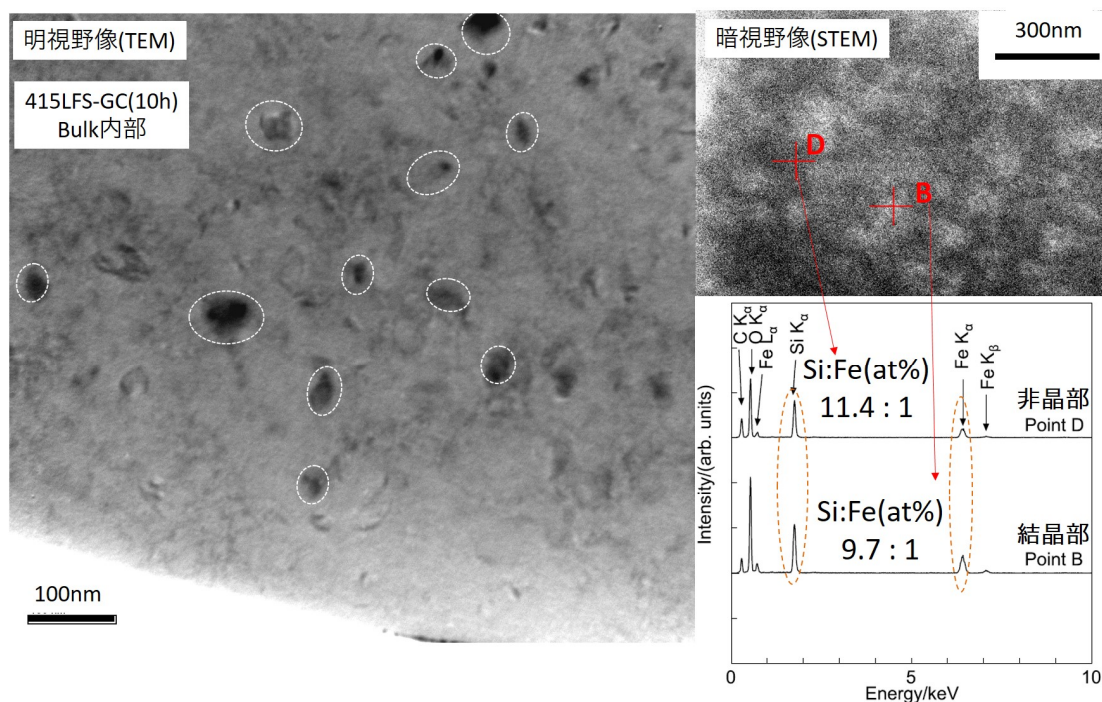


Fig.4.7 $T_{p1}(500^{\circ}\text{C})$ にて 10 時間 3% H_2/Ar 還元熱処理を施した 415LFS 結晶化ガラスの TEM(明視野)像、STEM(暗視野)像ならびに EDX 分析

Fig.4.6 ならびに Fig.4.7 より、20nm-50nm 程度のナノ結晶が結晶化ガラス全体に析出しており、バルク結晶化優位であることを確認した。なお、TEM により確認した粒径は、XRD の結果から Scherrer 式により算出した結晶子径 22(4)nm(Fig.4.5)とほぼ同程度であった。Fig.4.7 における EDX 測定結果より、Si:Fe 原子比は結晶部において 10:1、非晶質部において 11:1 程度であることを確認した。今回、作製した 415LFS ガラスを結晶式にて表示すると $\text{Li}_8\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{O}_x$ であり、理論的な Si:Fe 原子比は 2.5 : 1 である。ゆえに、電気炉熱処理試料について、EDX による結晶組成の半定量は困難であることが示唆される。困難な理由としては、析出結晶がナノサイズであることが大きく影響していると考えられる。近年、結晶構造の明らかにされていない $\text{BiBO}_3(\text{II})$ に関して、レーザー誘起結晶化法により作製した単結晶ラインを用いて結晶構造の解析が試みられた¹³⁾。また、レーザー誘起結晶化法では、通常のガラス結晶化法においてナノ結晶が析出する場合においても、高配向単結晶が作製できる可能性がある¹⁴⁾。以上より、415LFS においてもレーザー誘起結晶化法により、結晶構造解析が行える可能性があると推測する。

一方で、熱処理時間の増加による粒径の増大は確認できなかった。また、XRD の散乱(回折)強度を用いて(4.2)式により算出した結晶化度も約 43%であり、熱処理時間の増加に伴う析出結晶量の増加も確認できなかった。

$$\text{結晶化度} = \frac{\text{結晶相からの散乱強度}}{\text{結晶相からの散乱強度} + \text{非晶質相からの散乱強度}} \quad \cdots(4.2)$$

EDX 分析の結果より、非晶質部は Si($\approx\text{SiO}_2$)に相対的に富んでいることを確認しており、今回結晶成長が起きなかった理由は、結晶周囲に存在する SiO_2 リッチな高粘度相による結晶成長の阻害が原因であることを明らかにした。

4.3.1.2 415LFS ならびに 415LFB、415LFP ガラスの結晶化挙動(T_p 以下)

今回、結晶析出無しにガラス中の Fe^{3+} イオンの還元を行う必要があったため、 T_p 以下の温度にて熱処理を施し、結晶析出開始温度を確認した。Fig.4.8 に急冷固化試料の XRD 測定結果、Fig.4.9 に作製したガラスの DTA 曲線、Fig.4.10 に熱処理(T_p 以下)後試料の XRD 測定結果をそれぞれ示す。なお、今回比較のために作製した 415LFB、415LFP ガラスに関しても、各図に載せる。Fig.4.8 より、415LFB ならびに 415LFP 急冷固化試料においてハローパターンを示していること、Fig.4.9 より T_g を有することから、415LFB ならびに 415LFP 試料においても、ガラスが得られたことを確認した。

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

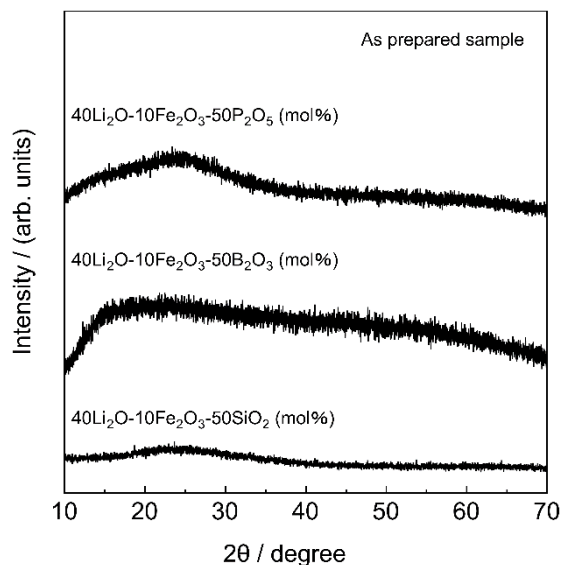


Fig.4.8 415LFS、415LFB、415LFP 急冷固化試料の粉末 XRD 測定結果

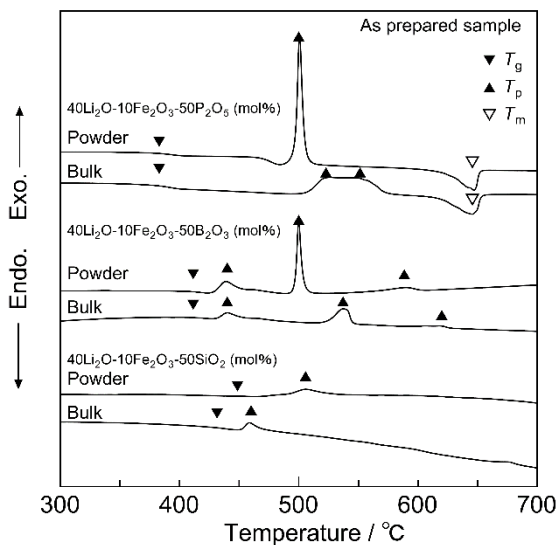


Fig.4.9 415LFS、415LFB、415LFP 急冷固化試料の DTA 曲線

Table 4.7 415LFS、415LFB、415LFP ガラス試料の熱物性

ガラス組成 / mol%	$T_{g(\text{Bulk})} / ^\circ\text{C}$	$T_{p1(\text{Bulk})} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{(\text{Bulk})} = T_{p1} - T_g / ^\circ\text{C}$
40Li₂O-10Fe₂O₃-50SiO₂	434	458	24
40Li₂O-10Fe₂O₃-50B₂O₃	410	440	30
40Li₂O-10Fe₂O₃-50P₂O₅	382	524	142

Table 4.7 に各ガラスの熱物性ならびに熱的安定性の指標 ΔT を示す。Table 4.7 の T_g の値より、 $T_g(\text{SiO}_2 \text{ ガラス:415LFS}) > T_g(\text{B}_2\text{O}_3 \text{ ガラス:415LFB}) > T_g(\text{P}_2\text{O}_5 \text{ ガラス:415LFP})$ となる傾向を確認した。Sun らはガラスや結晶における単結合強度を調査し、 SiO_4 ユニットにおける Si-O 単結合強度 $B_{\text{Si-O}(4)}$ は 444 kJmol^{-1} 、 BO_3 ユニットの B-O 単結合強度 $B_{\text{B-O}(3)}$ は 498 kJmol^{-1} 、 BO_4 ユニットの B-O 単結合強度 $B_{\text{B-O}(4)}$ は 372 kJmol^{-1} 、 PO_4 ユニットの P-O 単結合強度 $B_{\text{P-O}(4)}$ は $368-464 \text{ kJmol}^{-1}$ (平均 416 kJmol^{-1}) であることを報告している¹⁵⁾。また、ホウ酸塩ガラス中のホウ素の配位数は、ガラス組成の影響を受けることが報告されている¹⁶⁾。今回作製した 415LFB ガラス中のホウ素の配位数は測定していないが、40mol% の Li_2O を含む組成であることから Bray らの報告と同様に 3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素が共存していると推測される。以上から、415LFB におけるホウ素の平均単結合強度 $B_{\text{B-O}(3.5)} (B_{\text{B-O}(3)})$

第 4 章 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

と BP-O(4) の平均)を 435kJmol^{-1} とすると、ガラス転移温度と同様の傾向($\text{BSi-O(4)} > \text{BB-O(3.5)} > \text{BP-O(4)}$)であることがわかる。以上より、今回作製した 415LFS ガラスは 415LFB や 415LFP ガラスと比較して、ガラス基本骨格が硬い(強固な)構造であると考えられる。

本研究は、ガラス中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の変化と電気化学特性変化の関係性の評価も目的としているため、結晶化を伴わずに還元熱処理が可能な温度を確認した。83.3wt%のガラス粉末と 8.3wt%のグラファイト粉末を Table 4.6 の条件にて乾式ボールミルし、得られたガラス-炭素複合体を 300°C - 450°C の範囲で 3 時間還元熱処理を行った。本研究では電池特性を評価する際に微粉化・炭素複合化が必要であるために、この複合体粉末を基本として結晶化開始温度の評価を行った。 T_p 以下での還元熱処理の結果を Fig4.10 に示す。415LFS では 400°C 以上にて Ta_2C (ICDD: 01-073-1321)類似の回折パターンが得られ、 400°C 以上にて結晶化が開始することを明らかにした。415LFB でも同様に 400°C 以上から Fe_3O_4 (ICDD: 01-077-1545)結晶が析出することを確認し、415LFP では 450°C 以上で LiPO_3 (ICDD: 01-074-4881)と $\text{Fe}_2\text{P}_7\text{O}_{17}$ (ICDD: 01-072-1516)が析出することを確認した。以上より、結晶化を伴わないガラス中の Fe^{3+} の還元には 415LFS ならびに 415LFB は 350°C 、415LFP は 400°C が適していることを明らかにした。また、今回ガラス中の Fe^{3+} の還元を十分に(平衡状態まで)行うため、長時間(10 時間)での還元熱処理を試みた。熱処理温度は上記の通りとした。結果を Fig.4.11 に示す。10 時間の還元熱処理でも結晶の析出は確認されなかった。

以上より、本論文における還元熱処理の基本条件は、415LFS ならびに 415LFB は 350°C 、415LFP は 400°C にて、5% H_2/Ar 雰囲気下 10 時間熱処理とした。

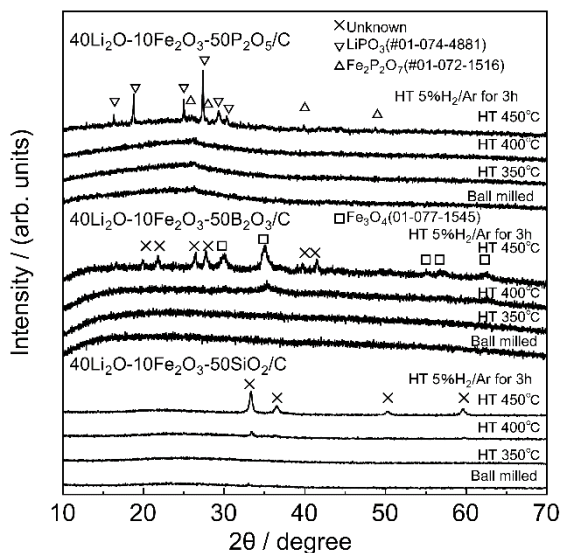


Fig.4.10 415LFS、415LFB、415LFP 炭素複合体-3 時間還元熱処理後試料の XRD 測定結果

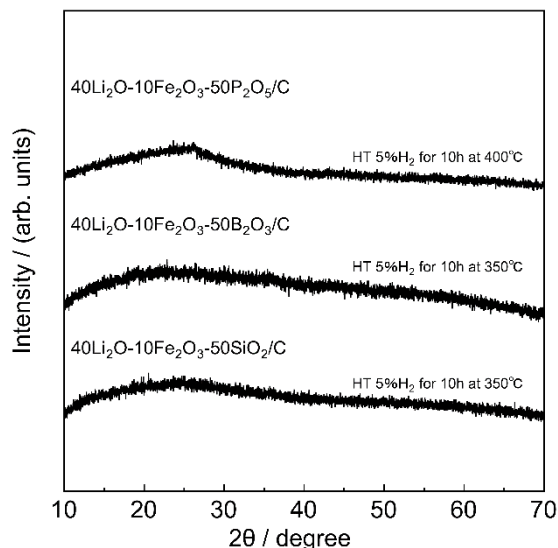


Fig.4.11 415LFS、415LFB、415LFP 炭素複合体-10 時間還元熱処理後試料の XRD 測定結果

4.3.1.3 415LFS、415LFB、415LFP ガラスの還元熱処理の効果とガラス構造との関係

4.3.1.3.1 XPS 測定によるガラス中の Fe^{3+} 、 Fe^{2+} の割合の評価

XPS の基本原理は、試料表面に照射された X 線により光電効果が生じ、それにより試料(原子軌道)外部へと放出された光電子の運動エネルギーを検出するものである(Fig.4.12)。

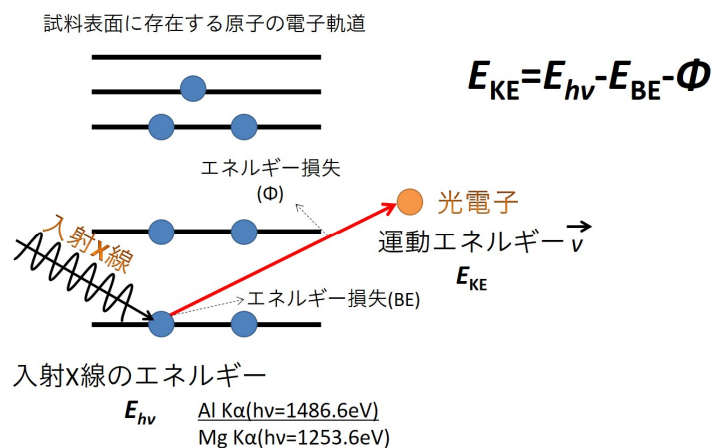


Fig.4.12 XPS 基本原理

この時、光電子の運動エネルギーは、主に電子の束縛(\approx 結合・軌道)エネルギーに影響を受け、(4.3)式の様に表現される。

$$E_{KE} = E_{hv} - E_{BE} - \phi \quad \dots(4.3)$$

ここで、 E_{KE} は光電子の運動エネルギー、 E_{hv} は入射 X 線のエネルギー、 E_{BE} は電子の束縛エネルギー、 ϕ は仕事関数(物質表面から電子を無限遠まで取り出すのに必要なエネルギー)に相当する。以上より、電子の束縛エネルギーが小さい (\approx 光電子の運動エネルギーが大きい)ということは、元々その原子が電子的に富んでいる(低価数)ということ意味する。以上より、XPS では原子の電子(価数)状態の評価が可能であり、今回 Fe 価数の評価に使用した。急冷固化した 415LFS、415LFB、415LFP バルクガラス試料、ならびに 5% H_2/Ar 雰囲気下にて 10 時間熱処理を施したバルクガラス試料について、XPS 測定によるガラス中の Fe 価数評価を試みた。Fig.4.13-4.15 に、各試料の $\text{Fe}2p_{3/2}$ における XPS スペクトル($\text{C}1s=284.8\text{eV}$ になるように補正済)を示す。いずれのピークも非対称な複合ピークが得られた。 Fe^{3+} ならびに Fe^{2+} の $2p_{3/2}$ -XPS スペクトルは、それぞれ複数の多重項分裂(multiplet)ピークからなる非対称ピークとして観測され、 Fe^{3+} のピークトップ位置(結合エネルギー)は 711eV 、 Fe^{2+} のピークトップ位置(結合エネルギー)は 709eV であることが報告されている^{17,18)}。以上よ

り、ソフトウェア Multipak Ver.9(ULVAC-PHI 製)-非対称 Gaussian-Lorentzian ピークフ
ィッティングを用いて、 Fe^{2+} - Fe^{3+} ピークの分離を試みた。ピーク分離より求めた各ピーク
面積から、試料中の Fe^{2+} 存在割合 $R(\text{Fe}^{2+})$ を(4.4)式の通り算出した。結果を Table 4.8 にま
とめる。

$$R(\text{Fe}^{2+}) = \frac{\text{Fe}^{2+} \text{ によるピーク面積}}{\text{Fe}^{2+} \text{ によるピーク面積} + \text{Fe}^{3+} \text{ によるピーク面積}} \quad \cdots (4.4)$$

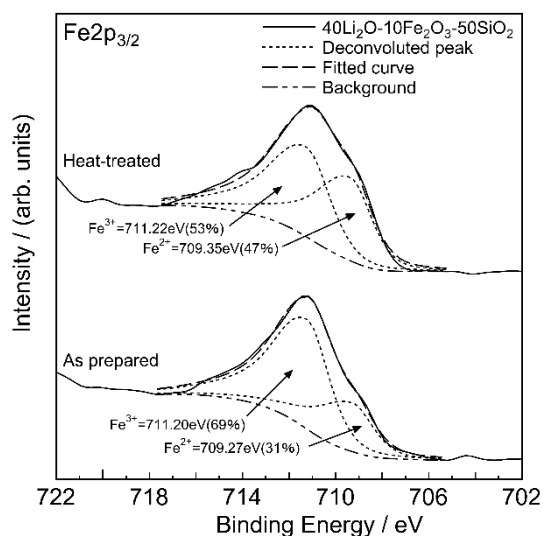


Fig.4.13 415LFS 急冷ガラスならびに
5% H_2 /Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理試
料の $\text{Fe}2p_{3/2}$ -XPS スペクトル

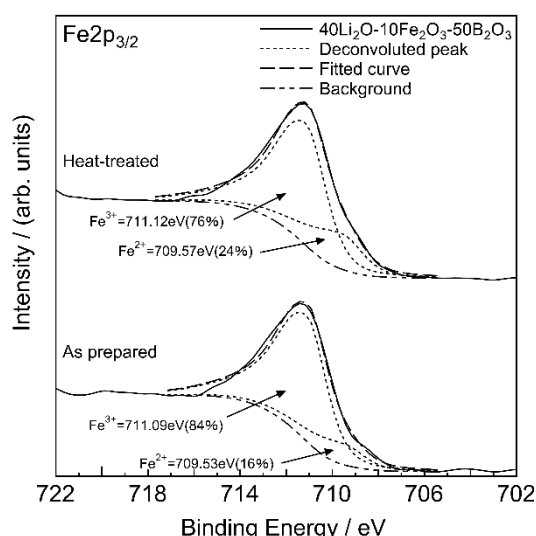


Fig.4.14 415LFB 急冷ガラスならびに
5% H_2 /Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理試
料の $\text{Fe}2p_{3/2}$ -XPS スペクトル

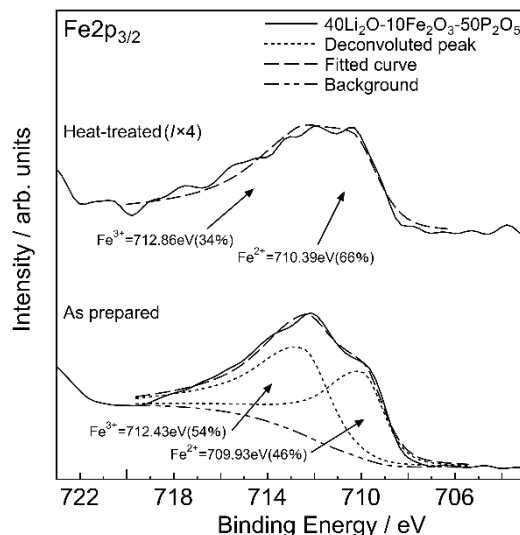


Fig.4.15 415LFP 急冷ガラスならびに
5% H_2 /Ar 雰囲気 400°C10 時間熱処理試
料の $\text{Fe}2p_{3/2}$ -XPS スペクトル

Table 4.8 415LFS、415LFB、415LFP の各試料の XPS 解析結果

ガラス組成 / mol%	Fe ³⁺		Fe ²⁺		R(Fe ²⁺)
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂					
As-quenched	711.20	2.13	709.27	2.13	0.31
Heat-treated	711.22	2.17	709.35	2.13	0.47
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃					
As-quenched	711.09	1.94	709.53	2.13	0.16
Heat-treated	711.12	1.96	709.57	2.13	0.24
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅					
As-quenched	712.43	2.50	709.93	2.13	0.46
Heat-treated	712.86	2.50	710.39	2.50	0.66

(表中：結合エネルギーはピーク中心を、R(Fe²⁺)は(4.4)式に従い算出した値である。)

今回、いずれの試料においても還元熱処理により、R(Fe²⁺)が増加したことを確認した。以上より、350°C-400°C の温度にて結晶化無しにガラス中の Fe³⁺の還元が可能であることを明らかにした。なお、急冷試料においても Fe²⁺の存在が確認されたが、これは熔融温度が 1100°C-1400°C と高温であるために熔融中に一部が還元されたためである。

試料表面からの光電子脱出可能深さは数 nm であるため、XPS は最表面分析の一種である。そこで、バルク内部まで還元が平衡に達していたかを確認するため、415LFS 熱処理後バルクガラス(厚さ 0.620mm=620μm)の断面についても XPS 測定を行った。結果を Fig.4.16 に示す。Fig.4.16 より、ガラス内部とガラス表面近傍での R(Fe²⁺)は同程度で有り、内部中心(約 310μm)まで十分還元されていることを確認した。正極活物質として用いる際は粉末の状態(本研究では最大 D<106μm)で利用するため、本還元条件は正極活物質の還元を目的とした場合でも十分であることを確認した。

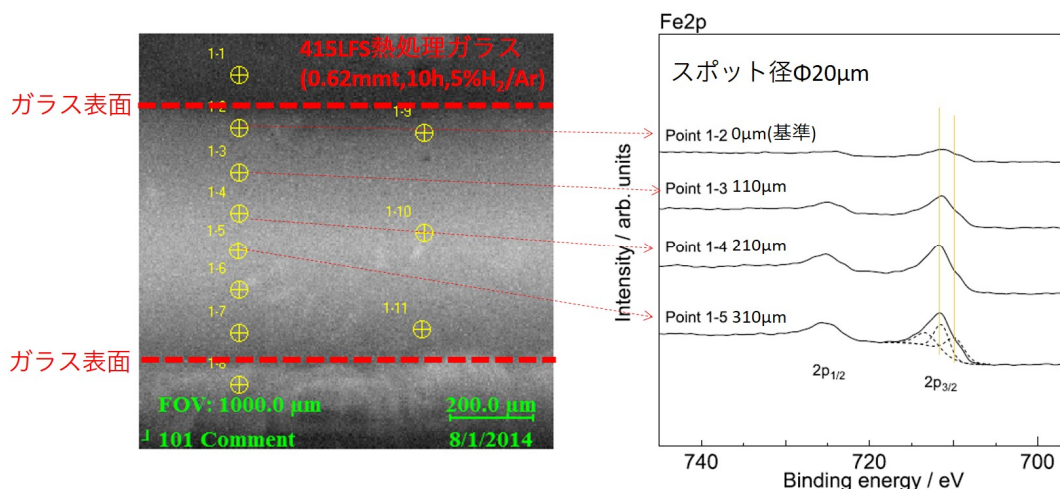


Fig.4.16 415LFS 熱処理後ガラス(t=0.620mm)の断面における XPS 測定結果

4.3.1.3.2 Fe²⁺への還元による諸物性(密度、電気伝導度、熱物性)への影響

§4.3.1.3.1 により、還元熱処理によりガラス中の Fe³⁺の一部が Fe²⁺に還元されていることを明らかにした。ゆえに、Fe²⁺への還元に伴う各種物性の変化を確認した。

Table 4.9 に、還元熱処理前後の熱物性ならびに密度と、充填密度(率)を示す。また、各試料の電気伝導度測定結果(Arrhenius プロット)を、Fig.4.17-4.19 ならびに Table 4.10 に示す。密度(充填密度)に関しては、還元熱処理により 415LFS 試料で 0.8%、415LFB 試料で 1.0%、415LFP 試料で 0.4%それぞれ増加することを確認した。通常ガラスの充填密度はおおよそ 0.4-0.6 程度を取ることが知られており^{12,19)}、本結果もこの範囲内に存在するガラスであることが分かる。各組成系において還元熱処理前後でのガラス組成は同一であるため、充填密度の変化の原因は、ガラス中の鉄の還元によるガラス構造変化に起因すると推測される(次項§4.3.1.3.3 にて考察する)。

Table 4.9 還元熱処理前後のガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p ならびに密度 d 、モル体積 V_m 、充填密度(率) V_p

ガラス組成 / mol%	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$V_m / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	V_p^+	$R(\text{Fe}^{2+})$
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂						
As-quenched	434	458	2.721(13)	21.12	0.517	0.31
Heat-treated	429	464	2.751(15)	20.80	0.521	0.47
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃						
As-quenched	410	440	2.570(0)	24.31	0.578	0.16
Heat-treated	404	441	2.594(1)	24.04	0.584	0.24
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅						
As-quenched	382	524	2.627(3)	37.36	0.539	0.46
Heat-treated	379	533	2.637(2)	37.11	0.541	0.66

(⁺ V_p は(4.1)式および $R(\text{Fe}^{2+})$ の結果を基に計算した。計算時のイオン半径は参考文献²⁰⁾の値を使用した)

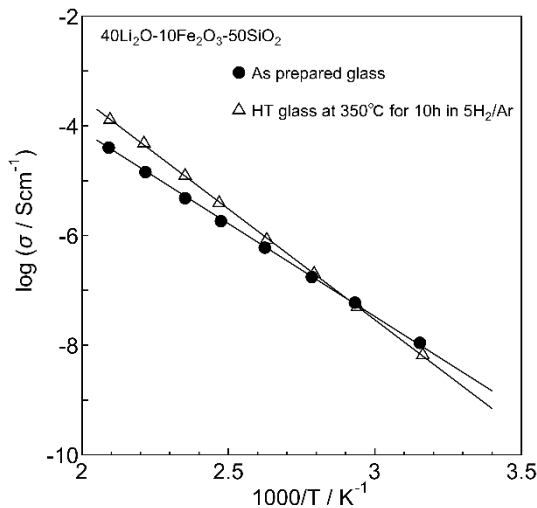


Fig.4.17 415LFS 急冷ガラスならびに 5% H_2/Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理試料の Arrhenius プロット

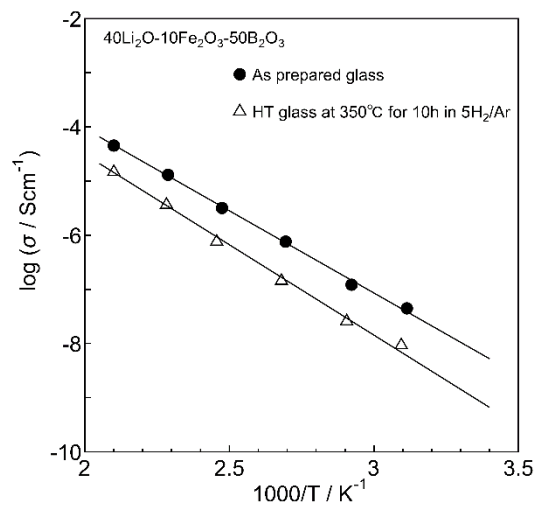


Fig.4.18 415LFB 急冷ガラスならびに 5% H_2/Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理試料の Arrhenius プロット

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

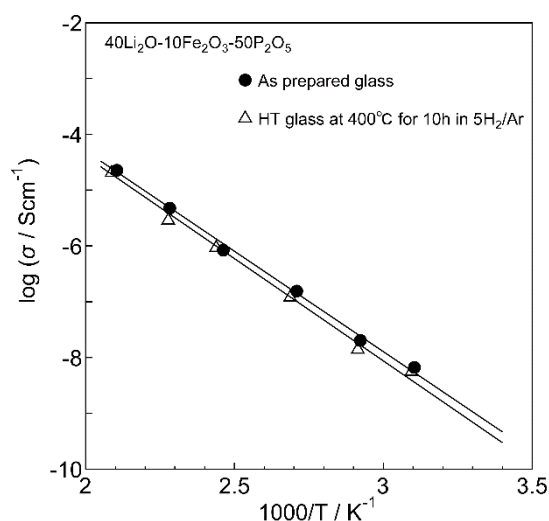


Fig.4.19 415LFP 急冷ガラスならびに
5% H_2/Ar 雰囲気 400°C10 時間熱処理試
料の Arrhenius プロット

Table 4.10 還元熱処理前後試料の電気伝導度と活性化エネルギー

ガラス組成 / mol%	25°Cにおける電気伝導度 σ / Scm^{-1}	活性化エネルギー E_a / eV
40 Li_2O -10 Fe_2O_3 -50 SiO_2		
As-quenched	2.1×10^{-9}	0.67
Heat-treated	1.1×10^{-9}	0.81
40 Li_2O -10 Fe_2O_3 -50 B_2O_3		
As-quenched	8.4×10^{-9}	0.59
Heat-treated	9.4×10^{-10}	0.66
40 Li_2O -10 Fe_2O_3 -50 P_2O_5		
As-quenched	6.8×10^{-10}	0.71
Heat-treated	4.4×10^{-10}	0.73

電気伝導度および活性化エネルギーに関しては、還元熱処理により電気伝導度は低下し、活性化エネルギーは増加することを明らかにした。Table 4.9 で示す通り、還元熱処理により充填密度が増加する(=自由体積が減少する)傾向を確認しているため、還元熱処理により Li^+ の移動度が低下し、結果として電気伝導度も低下したと推測される。一方で、各組成を比較した場合、充填密度との関係性は確認できなかった。これは各ガラス組成のカチオン・アニオン比が異なっていることに起因すると推測される。各ガラス組成を結晶式にて表すと、 $\text{Li}_8\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{O}_{17}$ (415LFS)、 $\text{Li}_8\text{Fe}_2\text{B}_{10}\text{O}_{22}$ (415LFB)、 $\text{Li}_8\text{Fe}_2\text{P}_{10}\text{O}_{32}$ (415LFP) のようになる。つまり、415LFB や 415LFP は 415LFS と比較して Li に対する他のカチオン(アニオン)が多いため、相対的にキャリア濃度が低下することで電気伝導度に影響を及ぼし、各組成系

第 4 章 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

同士を比較した場合に充填密度との単純な傾向を示さなかったと推測される。なお、本ガラス系は $\text{Fe}^{2+/3+}$ を含むために $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{O}\cdot\text{Fe}^{3+}$ 電子ホッピングによる電子伝導の影響も考えられるが、活性化エネルギーが非鉄含有ガラスと同程度であること²¹⁻²³⁾、他の Li^+ イオン伝導体と活性化エネルギーが同程度であること²⁴⁻²⁶⁾、 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比が 1:1 に近づいても電気伝導度の向上が確認できないことなどから、電子伝導による寄与は小さいと結論づけられる。ただし、Fig.4.20 に Cole-Cole プロットの一例を示すが、プロットは完全な半円($p \neq 1.0$)を示しておらず若干歪んでおり複数の伝導成分が含まれていると推測されるため、本論文では電気伝導(電気伝導 $\sigma_{\text{total}} = \text{イオン伝導}(n_{\text{ion}} \times (Ze)_{\text{ion}} \times \mu_{\text{ion}}$ 、主キャリア成分) + 電子伝導($n_{\text{elec}} \times (Ze)_{\text{elec}} \times \mu_{\text{elec}}$ 、微量キャリア成分)に相当)として表記している。活性化エネルギーに関しては、ガラス構造とも深く影響してくるため、次項にてガラス構造とあわせて議論する。

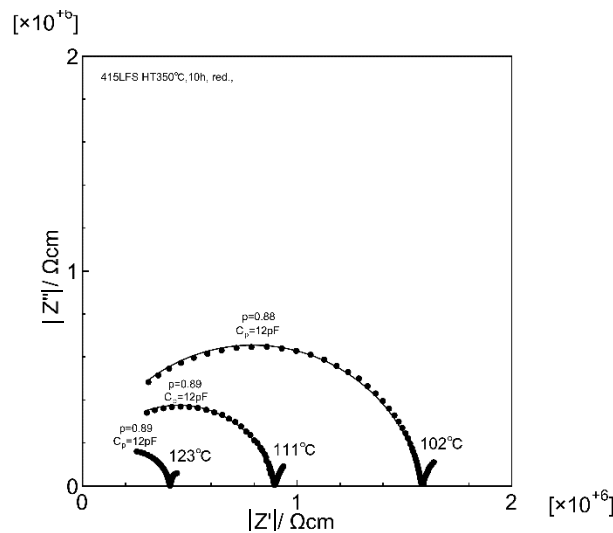


Fig.4.20 415LFS 還元熱処理後試料の Cole-Cole プロット(図中実線は容量-抵抗並列回路における $|Z| = R / \{1 + (j\omega RC)^2\}$ を基本式として用いフィッティング²⁷⁾を行った結果である。 $p=1.0$ のとき完全な半円を描く。他の試料についても同様のプロットが今回得られた。)

4.3.1.3.3 還元熱処理とガラス構造

§4.3.1.3.2 において、還元熱処理によるガラス中の Fe^{2+} の増加により、充填密度ならびに活性化エネルギーの増加、電気伝導度の低下を明らかにした。ガラス中における Fe^{2+} と Fe^{3+} の配位数(ガラス構造)に関する報告は複数あり現在でも議論されているが、Fig.4.21 に示すとおりケイ酸、ホウ酸系ガラスにおいて Fe^{2+} は主に 6 配位(Fe^{2+}O_6)、 Fe^{3+} は主に 4 配位(Fe^{3+}O_4)として存在することが知られている²⁸⁾。Fig.4.21 で示す通り、 Fe^{2+} は 6 配位で有り高配位数を取るため、ガラス構造が緻密になると考えられ、実際に密度(充填密度)の増加を確認した。一方で、リン酸塩ガラス系においては Fe^{3+} の一部が 6 配位を有すると報告されており²⁸⁾、これにより諸物性の変化が他のガラス系と比較して小さかったと考えられる。以上より、還元熱処理による鉄価数変化に伴い配位数が変化し、密度の増加を引き起こしたと考えられる。なお、Fig.4.21 では Fe の第 2 近接原子を Si として表現しているが、実際は Li の可能性もあり、あくまで $\text{Fe}^{2+/3+}$ の配位状態模式図である。

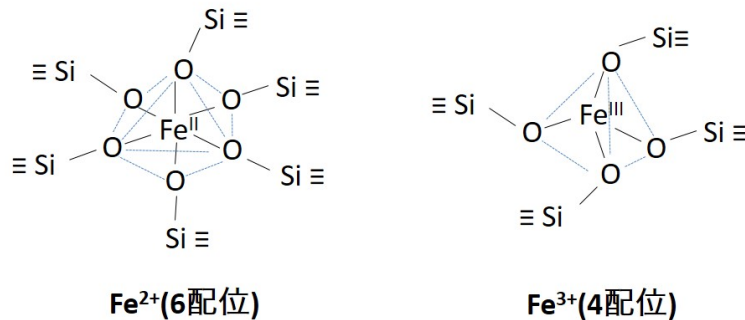


Fig.4.21 ガラス中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} イオンの配位状態模式図

一方で、活性化エネルギーの増加に関しては、以下のように考察できる。Anderson-Stuart によるガラス中のイオン伝導モデルによれば、イオン伝導の活性化エネルギー E_a は(4.5)式の通り表現される²⁹⁾。

$$E_a = E_b + E_s \quad \cdots (4.5)$$

ここで、 E_b は静電的結合エネルギー、 E_s はネック部分を通過するのに必要なエネルギーを意味し、図示すると Fig.4.22 の各部分に相当する²³⁾。ゆえに、還元熱処理による E_a の増加は、 Fe^{3+} の還元による高配位化に伴う構造の緻密化により、 E_s が増加した影響による。

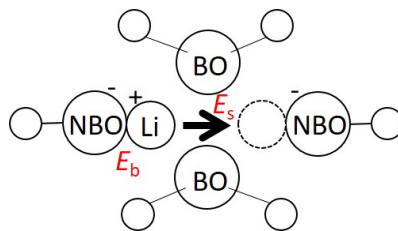
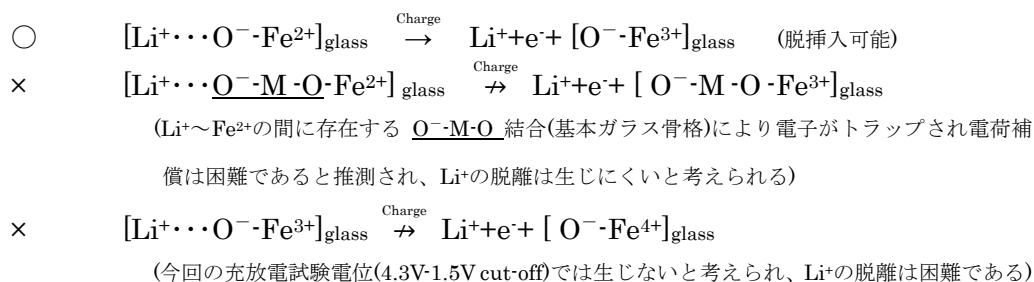


Fig.4.22 Anderson-Stuart によるガラス中のイオン伝導モデル^{23,29)}

4.3.1.4 Fe²⁺への還元による電池特性への影響

Fig.4.23-4.25 に熱処理前後の各ガラス正極の初回充放電プロファイルを、Fig.4.26-4.28 に熱処理前後の各ガラス正極活物質の SEM 画像を、Fig.4.29-4.31 に各ガラス正極の 3 サイクル目までの充放電プロファイルと dQ/dV プロットをそれぞれ示す。なお、各図中の単位重量当たりの容量(mAhg⁻¹)の単位重量は、ガラスにおける単位重量(ガラス-炭素複合体としてではない)を意味する。Fig.4.23-4.25 および Table 4.11 の結果から、還元熱処理により充放電電位、充放電容量が変化した。特に、415LFS、415LFB では還元熱処理により放電容量が最大で 1.9 倍向上した。一方で、415LFP は還元熱処理による放電電位の向上(+0.3V、放電平坦電位 3.4 V vs. Li/Li⁺)を確認し、また充放電電位の差(分極電位)が最も小さいことを確認した。分極電位が小さいということは、充放電でのエネルギー損失の低減に繋がるため、実用上重要となる。以上の様に、還元熱処理により充放電特性が大きく異なることを確認したため、この差異が活物質のモルフォロジー変化などによらないかを確認した。Fig.4.26-4.28 に各正極活物質複合体の熱処理前後での SEM 像を示す。Fig.4.26-4.28 において熱処理前後でモルフォロジー変化は確認されなかった。加えて、TG-DTA 分析により熱処理前後での活物質複合体中の炭素量を測定したが、熱処理前後にて炭素量の変化はなかった(還元熱処理中の炭素の脱離や酸化は生じていないことを確認した)。ゆえに、電池特性の変化は、主にガラス中の Fe³⁺の還元(Fe²⁺の存在)の影響によると推測される。充放電時には Li⁺が正極活物質粒子から脱挿入され、電荷補償のためにガラス中の Fe^{2+/3+}が変化する必要がある(Fig.4.32)。通常ガラスは低電子伝導であるので、充電時に電荷補償を行う場合には Li⁺の近傍に Fe²⁺が存在する必要があると考えられる。つまりガラス構造において、以下のように Li⁺の第 2 近接に Fe²⁺が存在する必要があると考えられる。



§4.3.1.3.3 において、ガラス中の Fe³⁺の Fe²⁺への還元に伴い、配位数も同時に 4 配位から 6 配位へと変化していることを示した。これにより、Li⁺の第 2 近接に Fe²⁺が存在する(=Fe²⁺の第 2 近接に Li⁺が存在する)割合が増加したことで充放電可能な Li⁺量が増え(ベースアップ)、結果として放電容量の向上に繋がったと考えられる。

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

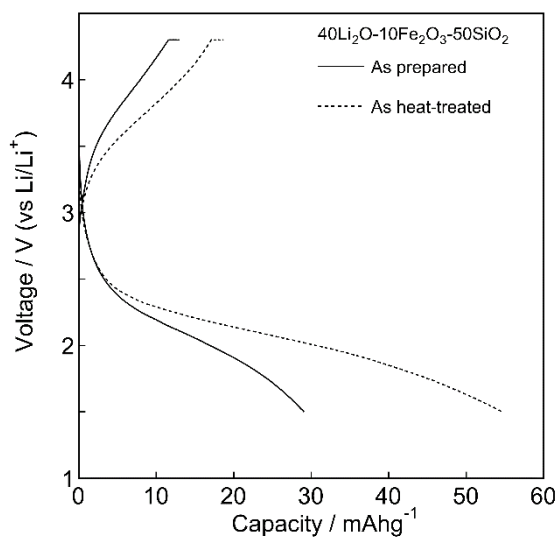


Fig.4.23 415LFS/C 試料の 5% H_2 /Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理前後における初回充放電曲線

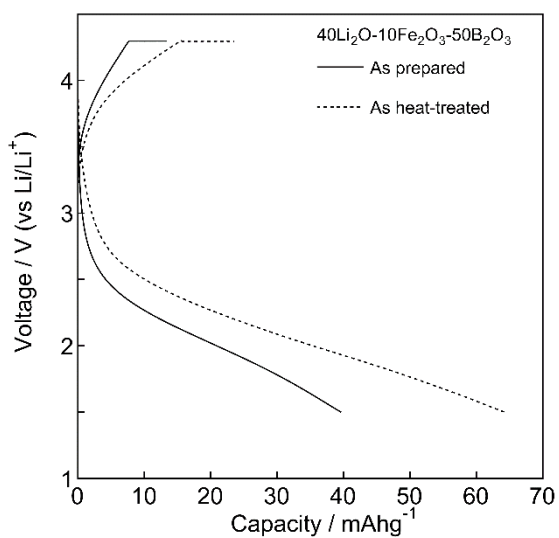


Fig.4.24 415LFB/C 試料の 5% H_2 /Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理前後における初回充放電曲線

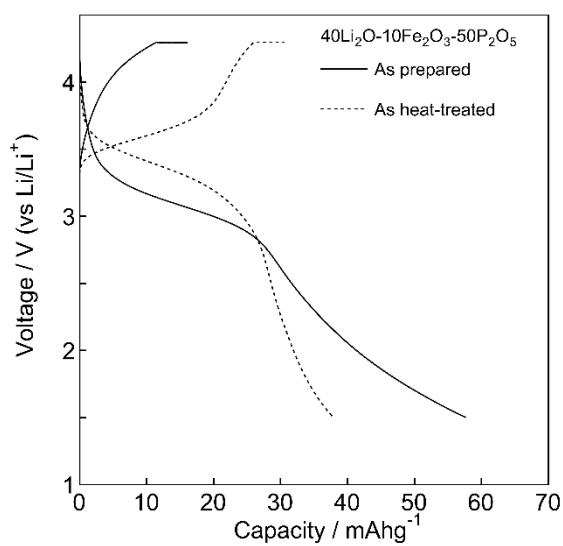


Fig.4.25 415LFP/C 試料の 5% H_2 /Ar 雰囲気 400°C10 時間熱処理前後における初回充放電曲線

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

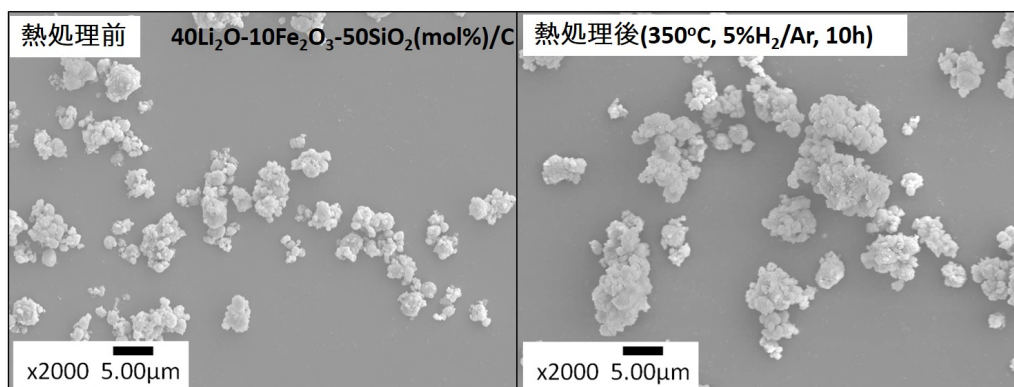


Fig.4.26 415LFS/C 試料の熱処理前後の SEM 像

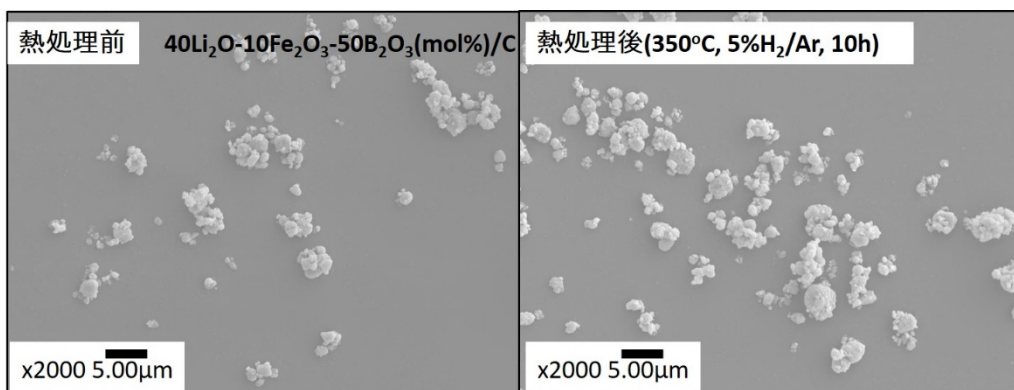


Fig.4.27 415LFB/C 試料の熱処理前後の SEM 像

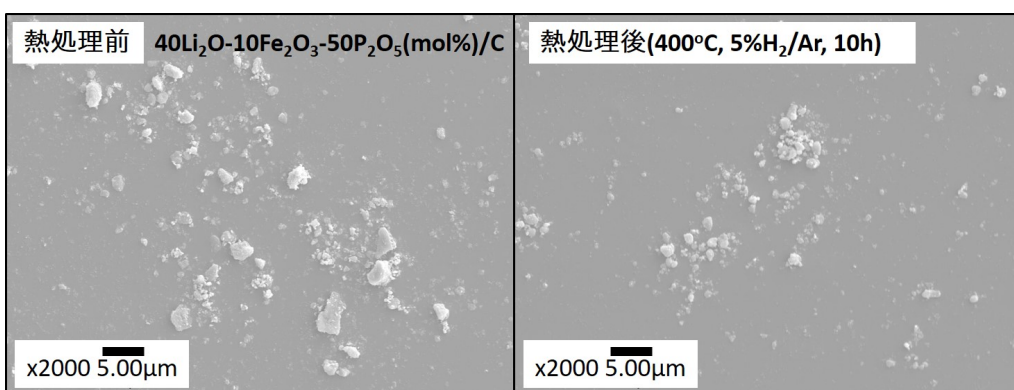


Fig.4.28 415LFP/C 試料の熱処理前後の SEM 像

第4章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

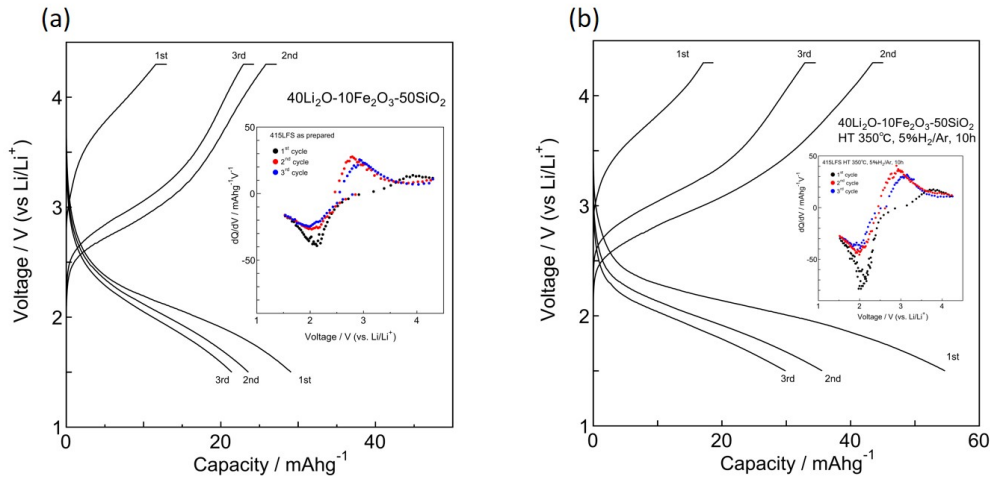


Fig.4.29 415LFS 試料の(a)還元熱処理前、(b)還元熱処理後の充放電プロファイルと dQ/dV プロット

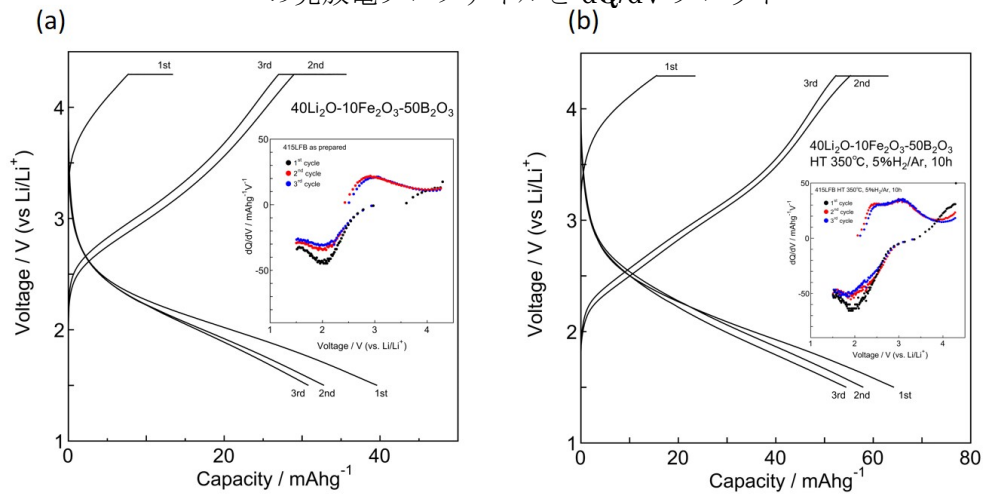


Fig.4.30 415LFB 試料の(a)還元熱処理前、(b)還元熱処理後の充放電プロファイルと dQ/dV プロット

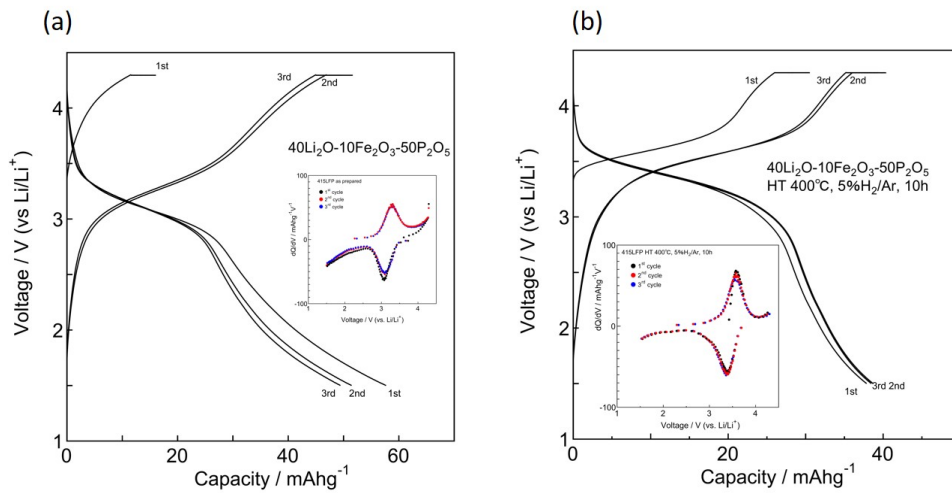


Fig.4.31 415LFP 試料の(a)還元熱処理前、(b)還元熱処理後の充放電プロファイルと dQ/dV プロット

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

Table 4.11 各ガラス正極の充放電容量と充放電電圧†

サイクル数		充放電容量 / mAhg ⁻¹ (充放電電圧 / V)					
		40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50SiO ₂		40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50B ₂ O ₃		40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅	
		As-quenched	Heat-treated	As-quenched	Heat-treated	As-quenched	Heat-treated
1	充電	13.0 (3.9)	16.8 (3.8)	13.4 (***)	23.5 (***)	16.1 (***)	30.5 (3.6)
	放電	29.1 (1.9)	54.6 (2.1)	39.6 (2.0)	64.3 (1.9)	57.7 (3.1)	37.9 (3.4)
2	充電	27.2 (2.7)	40.7 (2.9)	35.7 (2.8)	63.1 (2.4, 3.0)	51.7 (3.3)	40.4 (3.6)
	放電	23.5 (1.9)	35.5 (2.0)	32.8 (2.0)	58.0 (1.9, 2.5)	51.5 (3.1)	38.7 (3.4)
3	充電	24.3 (2.9)	31.2 (3.1)	33.8 (2.9)	59.4 (2.4, 3.0)	49.8 (3.3)	39.3 (3.6)
	放電	21.4 (2.0)	29.9 (2.0)	30.8 (2.0)	54.5 (1.9, 2.5)	49.4 (3.1)	38.5 (3.4)

(†充放電電圧は Fig.4.29-Fig.4.31 における dQ/dV プロットにおける極大値、極小値の値である)

Table 4.12 各ガラス組成における理論容量

ガラス系名	理論容量† / mAhg ⁻¹
415LFS	92.5
415LFB	85.4
415LFP	54.2

(†理論容量は最大反応電子数を Fe イオン量と仮定し(4.6)式に従って計算した。これは、充放電に伴う Li⁺の脱挿入に伴い、遷移金属による電荷補償が必要であるためである。(4.6)式において、 n は反応可能電子数(=Fe モル濃度)、 M_w はガラスの平均分子量、 F は Faraday 定数(96485 C/mol)である。)

$$\text{理論容量} = \frac{1000 \times n \times F}{M_w \times 3600 [\text{sec/h}]} \quad \cdots (4.6)$$

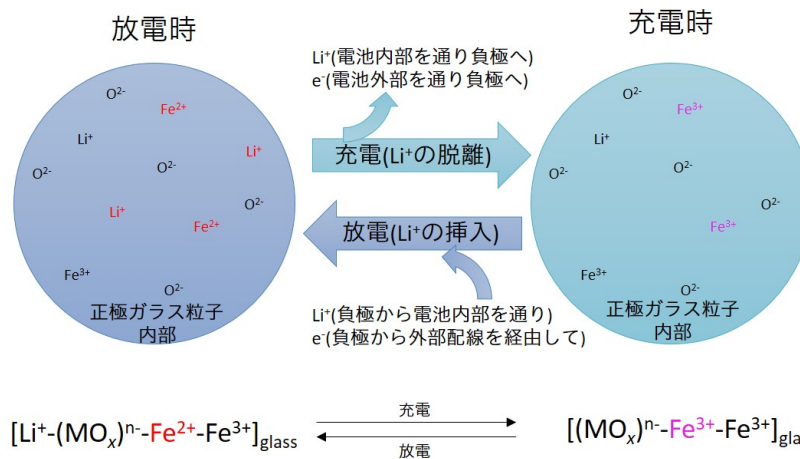


Fig.4.32 ガラス正極粒子での充放電機構模式図((MO_x)_nはガラス骨格ユニットを意味)

一方で 415LFP においては、還元熱処理により放電容量は減少し、放電電圧は向上した。また、415LFP では還元熱処理前後にて充放電曲線が大きく異なっており、鉄イオン (Fe^{2+} と Fe^{3+}) の配位数変化の他にも、ガラス構造($[\text{PO}_x]_n$ ユニット)の影響があるのではないかと推測される。Fig.4.33 に、還元熱処理前後の 415LFP 試料の P2p-XPS スペクトルを示す。Nocun^らは Li^+ イオン伝導ガラスのガラス構造について調査しており、Q1 および Q0 構造中の P2p ピークが高 B.E.側(~ 134.5 eV)に、Q2 構造中の P2p ピークが低エネルギー側(~ 133.4 eV)に位置することを報告している³⁰⁾。Fig.4.33 において、還元熱処理前後の P2p-XPS スペクトル位置は異なっており、還元熱処理により高 B.E.側にピークがシフトした($134.02\text{eV} \rightarrow 134.63\text{eV}$)。以上より、還元熱処理によりリン酸ガラス構造が Q2 構造から主に Q1 および Q0 構造(Fig.4.34)に変化したと推測される。Hoppe^らは、修飾酸化物が $\text{P}=\text{O}$ 二重結合の近傍に局在化(存在)することを明らかにしている^{31,32)}。また、Yu^らは Na-Fe-P-O ガラスの理想的な構造を Fig.4.35 の通り提案している³³⁾。以上のことから、今回、415LFP ガラスの還元熱処理において、 Fe^{3+} (4 配位)が Fe^{2+} (6 配位)へと変化する際に、リン酸ユニットの酸素を共有することで Q2 から Q1 や Q0 へと変化したと推測される。また、この際に Fe-O-P 結合の割合が相対的に増えたことで、 Fe-O-Li のような結合が減少し、充放電容量が低下したのではないかと推測される。ただし、Fig.4.34 にて示す通り、 $[\text{PO}_x]_n$ ユニット中のそれぞれの P-O 結合は非共有電子を共役するため(図中点線)、415LFS や 415LFB などと比較して、理論容量に対する実測容量の割合が大きいと考えられる。

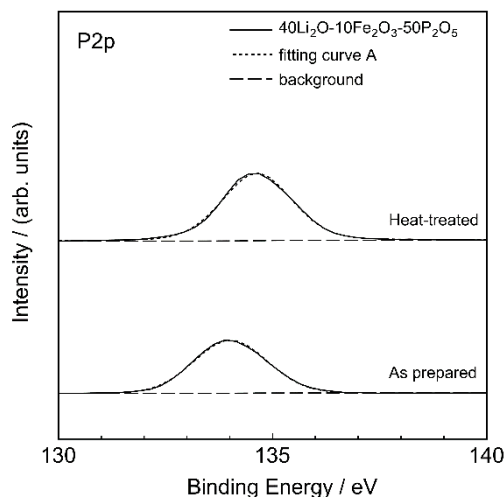


Fig.4.33 415LFP 試料の還元熱処理前後の P2p-XPS スペクトル

Table 4.13 415LFP 試料の還元熱処理前後の P2p-XPS スペクトルフィッティング結果

ガラス組成 / mol%	P_{2p}	
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV
40Li ₂ O-10Fe ₂ O ₃ -50P ₂ O ₅		
As-quenched	134.02	2.01
Heat-treated	134.63	1.90

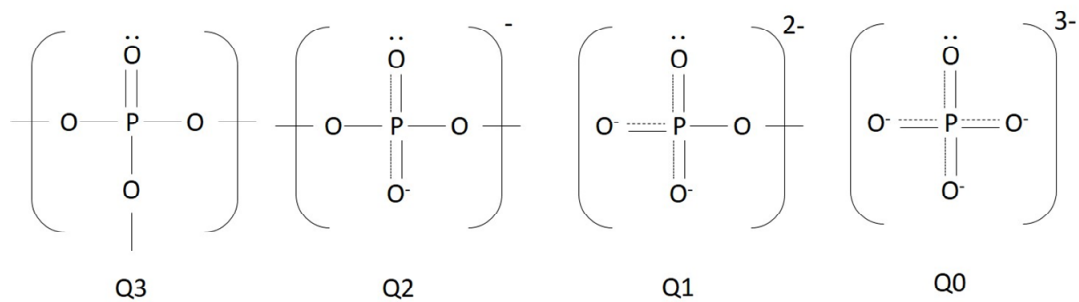


Fig.4.34 リン酸ガラス基本ユニット構造

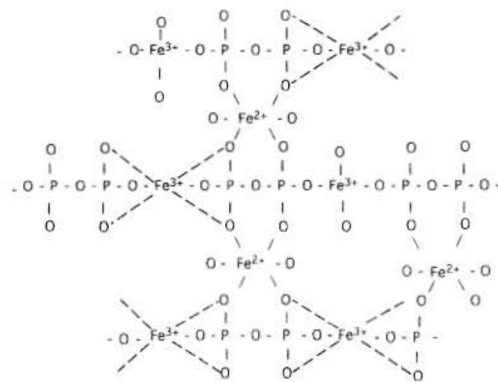


Fig.4.35 (Na)·Fe·P·O ガラスの理想的なガラス構造模式図³³⁾

上記で述べたとおり、リン酸塩ガラス系ではリン酸ガラス基本ユニットの影響が大きいことが推測される。そこで、 $33.3\text{Li}_2\text{O}\cdot 33.3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 33.3\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%、 LiFePO_4 結晶量論組成、ガラス正極理論放電容量 162mAhg^{-1})(333LFP)ガラスを作製し、充放電試験を行った。結果を Fig.4.36-4.38 に示す。Fig.4.36 において、還元熱処理により 415LFP と同様の傾向を示した。一方で、333LFP においては、 1.5V 付近に新たな平坦電位が現れた。333LFP 組成は 415LFP 組成と比較して O/P 原子比が大きく(333LFP; 4.5、415LFP; 3.2)、より $\text{Q0}([\text{PO}_4]^{3-}\text{ユニット})$ に近い構造を有していると考えられる。

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

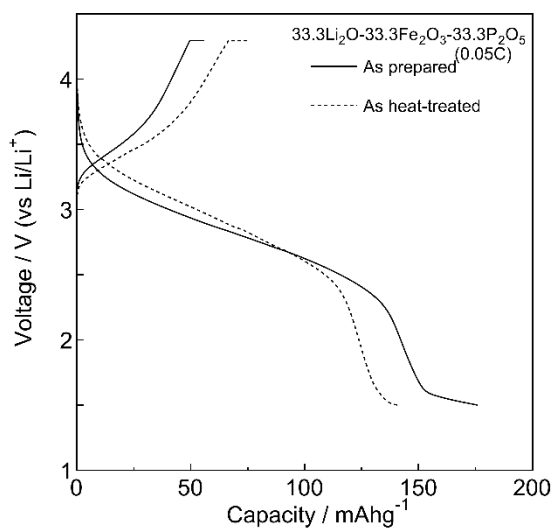


Fig.4.36 333LFP/C 試料の 5% H_2/Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理前後における初回充放電曲線

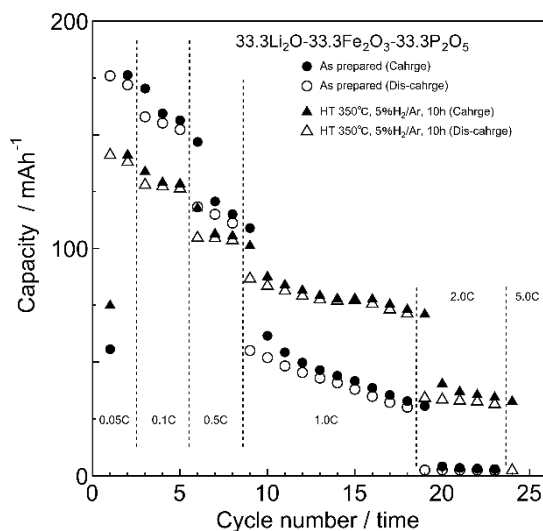


Fig.4.37 333LFP/C 試料の 5% H_2/Ar 雰囲気 350°C10 時間熱処理前後におけるサイクル特性

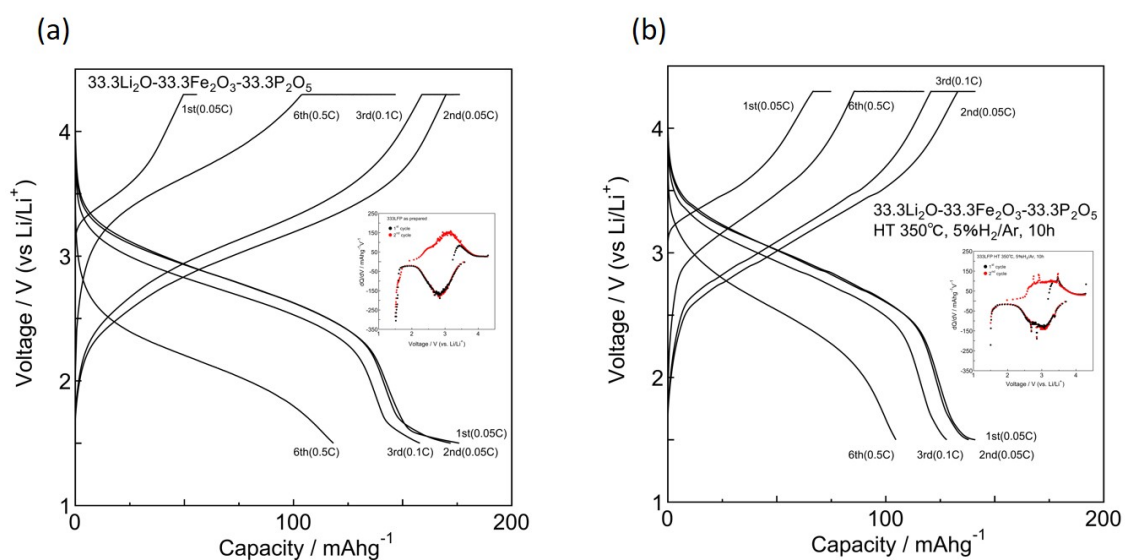


Fig.4.38 333LFP 試料の(a)還元熱処理前、(b)還元熱処理後の充放電プロファイルと dQ/dV プロット

4.3.1.5 充放電前後のガラス正極における結晶析出の有無と鉄価数評価

§4.3.1.4 にて、ガラス構造と電池特性について結果および考察を行った。本項では、ケイ酸塩ガラス正極の充放電機構を明らかにするため、特に充放電前後の急冷ケイ酸ガラス正極について XRD 測定および XPS 測定を行った。Fig.4.39 に充放電前後における Ex-situ XRD 測定結果を示す。

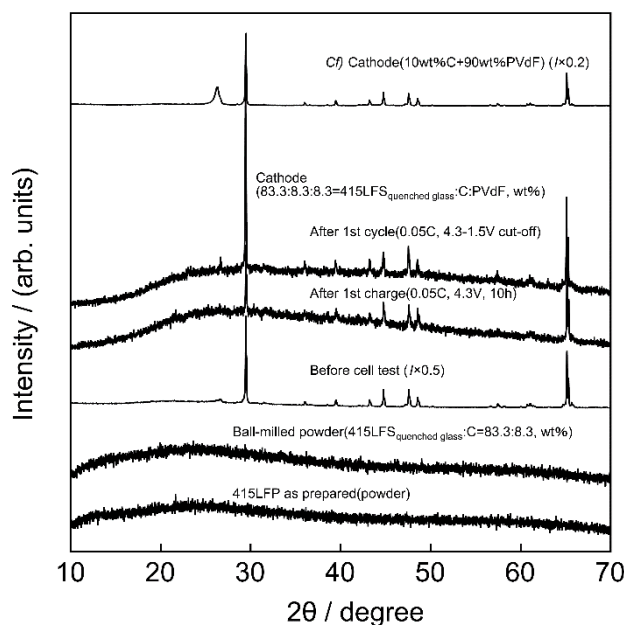


Fig.4.39 415LFS 急冷ガラス正極の充放電前後での Ex-situ XRD 測定結果

(充電後、放電後の正極は、各充放電操作完了後に低湿度(<0.01rh%(25°C))低酸素(<0.0%)アルゴングローブボックス内で分解し、プロピレンカーボネート(PC)にて洗浄・乾燥した。その後、即座に XRD 測定を行った。)

Fig.4.39 において充電時、充放電後ともにポリフッ化ビニリデン(正極電極の結着剤成分、PVdF)の X 線回折のみが検出され、他の結晶相は存在していなかった。この結果より、415LFS ガラス正極は、充放電中に結晶析出などせずにガラス状態のまま存在することを明らかにし、リチウム鉄系酸塩ガラスとして LIB 正極に利用可能であることを明らかにした。

第 4 章

リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

これまでの試験電池では、電解液に $1\text{mol/L}(\text{EC}:\text{DEC}=50:50 \text{ v/v}\%)\text{-LiPF}_6$ 、結着剤に PVdF を使用していたが、各材料に含まれるフッ素の F1s サテライトピークが Fe2p ピーク範囲に重なる問題が生じた(Fig.4.40-4.41)。

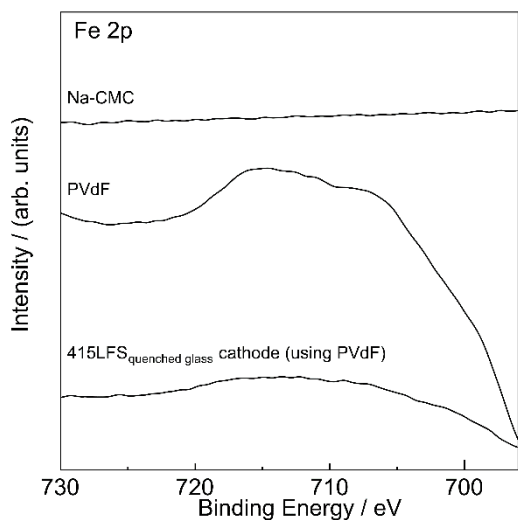


Fig.4.40 PVdF を結着剤として用いた 415LFS 急冷ガラス正極と各種結着剤の XPS 測定結果(Fe2p スペクトル範囲)
(PVdF をおいて 700-720eV にブロードなピークが確認され、Fe2p 自体のピークが確認できないことが分かる)

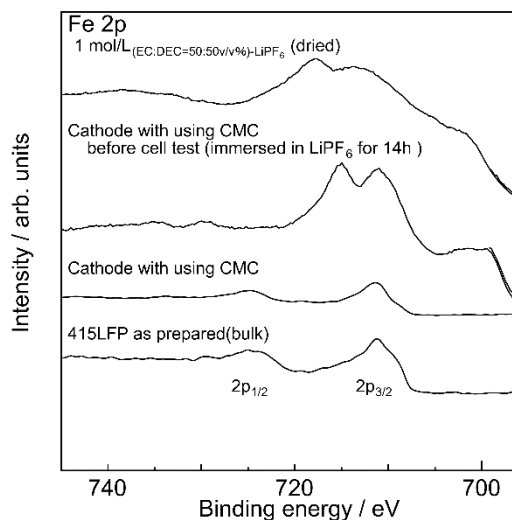


Fig.4.41 1M-LiPF₆ を電解液として用いた充放電前 415LFS 急冷ガラス正極と 1M-LiPF₆(乾燥後)の XPS 測定結果(Fe2p スペクトル範囲)(LiPF₆ 由来のピークが Fe2p ピークと重なり、評価ができないことが分かる)

そのため、XPS 測定用の電極(結着剤)ならびに電解液に、カルボキシメチルセルロースナトリウム (ナカライテスク、EP、Na-CMC)と $1\text{mol/L}(\text{EC}:\text{DEC}=50:50 \text{ v/v}\%)\text{-LiClO}_4$ (関東化学、素材研究用)をそれぞれ使用した。電極合剤組成は、PVdF の際と同様とした。Fig.4.42-4.45 に充放電前後正極の XPS 測定結果をしめす。なお、充電後、放電後の正極電極は、各充放電操作完了後に低湿度(<0.01rh%(25°C))低酸素(<0.0%)アルゴングローブボックス内で分解し、プロピレンカーボネート(PC)にて洗浄・乾燥した後、トランスファーベッセルを用いて大気曝露無しに XPS 装置に導入・測定した。測定条件は§4.2.5.1 と同様にした。

第4章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

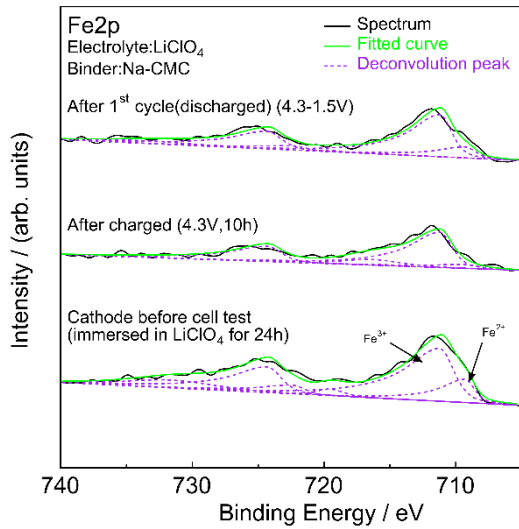


Fig.4.42 415LFS 急冷ガラス正極の充放電前後での Fe2p-XPS スペクトル

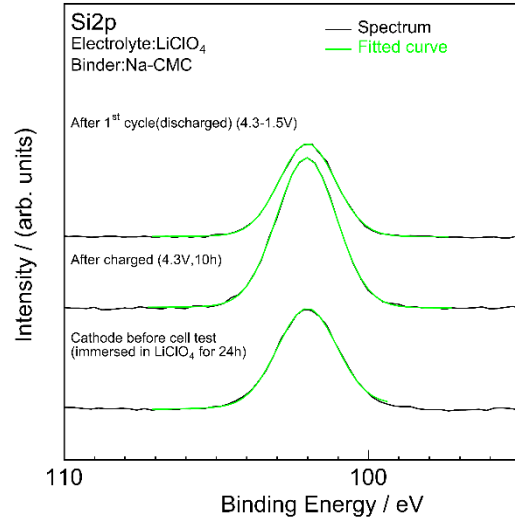


Fig.4.43 415LFS 急冷ガラス正極の充放電前後での Si2p-XPS スペクトル

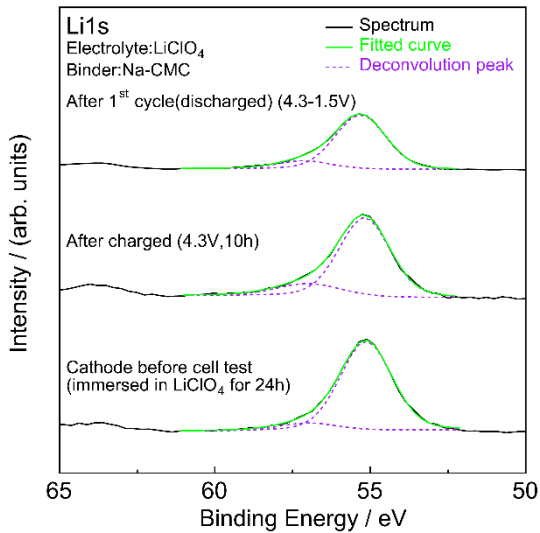


Fig.4.44 415LFS 急冷ガラス正極の充放電前後での Li1s-XPS スペクトル

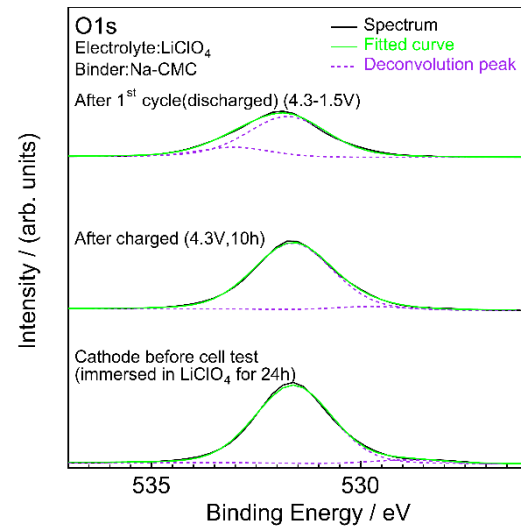


Fig.4.45 415LFS 急冷ガラス正極の充放電前後での O1s-XPS スペクトル

Table 4.14 充放電前後における R(Fe²⁺)変化

正極状態	Fe ³⁺		Fe ²⁺		R(Fe ²⁺)
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	
充放電前	711.20	2.44	709.3	1.70	23.4
4.3V,10h充電後	711.20	2.17	709.3	2.50	10.7
放電後(1.5Vcut-off)	711.20	2.10	709.3	1.91	19.2

(今回 Fig.4.42 の Fe2p_{3/2} をもとにフィッティングを行った。その際、結合エネルギー位置は固定とした。R(Fe²⁺)は(4.4)式により算出した)

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

Table 4.15 充放電前後における Si2p の結合エネルギーと半値幅

正極状態	Si 2p	
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV
充放電前	102.02	2.29
4.3V-10h充電後	102.03	2.32
1.5Vまで放電後	102.01	2.17

Fig.4.42 での充放電前後の Fe2p-XPS スペクトル測定結果より、充電により Fe^{2+} が Fe^{3+} に、放電により Fe^{3+} が Fe^{2+} へと変化していることを確認した。この結果より、充放電(Li^+ の脱挿入)に伴う電荷補償の役割を、ガラス中の $\text{Fe}^{2+/3+}$ が担っていることを明らかにした。一方で、初回放電後の $R(\text{Fe}^{2+})$ が 19% と小さい値を示した。これは、結着剤に Na-CMC を使用したために、電極状態(粒子の分散具合や集電体との密着具合)などが悪く (Fig.4.46(b))、PVdF や LiPF_6 を使用した場合に比べ充放電反応が十分に進行していないことによる。しかしながら、本結果により可逆的な酸化還元が生じていることが確認でき、PVdF などを使用した場合は初回放電後の $R(\text{Fe}^{2+})$ はより大きな値を有していると推測される。

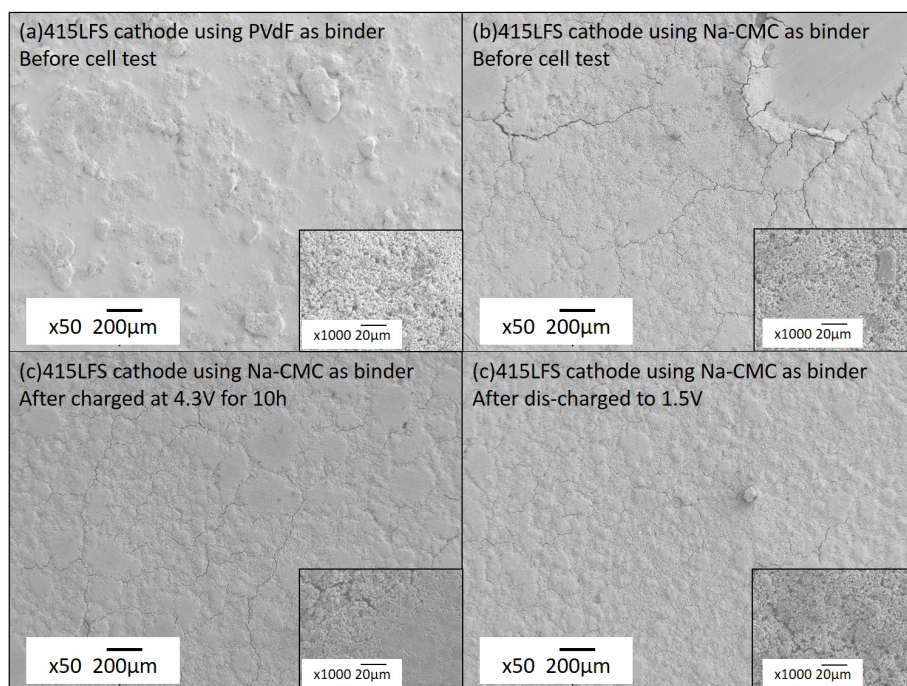


Fig.4.46 415LFS ガラス正極電極の SEM 像

第 4 章

リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

Si2p-XPS スペクトルに関しては、充電により若干高結合エネルギー(B.E.)側に、放電により低 B.E.側にシフトしたがほぼ変化は無く、ガラス基本骨格([SiO_x]ⁿユニット)の結合状態はほとんど変化していないと示唆される。ゆえに、[SiO_x]ⁿユニットにイオン結合(Si-O···Li⁺)している Li⁺イオンは、充放電時に脱離挿入されておらず、主に[FeO_x]ⁿユニット近傍の Li⁺イオンが充放電に利用されていると推測される。なお、今回 Li1s ならびに O1s-XPS スペクトルも測定したが、Li や O は電解質や結着剤由来などの情報も含まれるため、議論していない。

以上より、本項では充放電に伴いガラス中の Fe^{2+/3+}が電荷補償として機能すること、Fe^{2+/3+}近傍の Li⁺イオンが充放電に利用されることを示唆した。

4.3.2 フッ素置換 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%) ガラス正極の創製と評価

4.3.2.1 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%) ガラス化範囲と結晶化挙動

4.3.2.1.1 急冷試料のガラス化の確認

Fig.4.47 ならびに Fig.4.48 に $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$) (結晶量論組成: $\text{Li}_8\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{O}_{17-0.1x}\text{F}_{0.2x}$) 急冷試料の XRD、DTA 測定結果を示す。

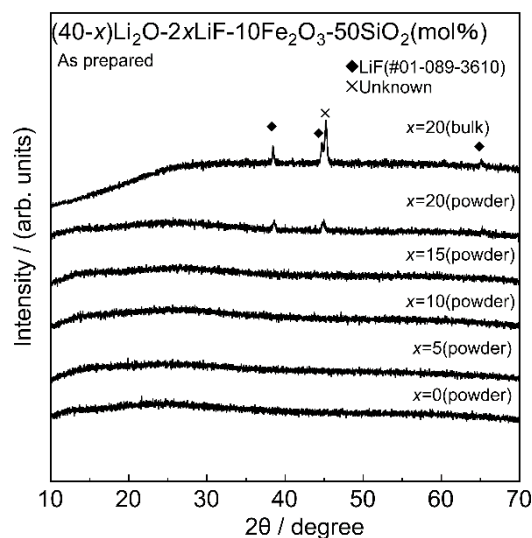


Fig.4.47 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$) 急冷試料の XRD 測定結果

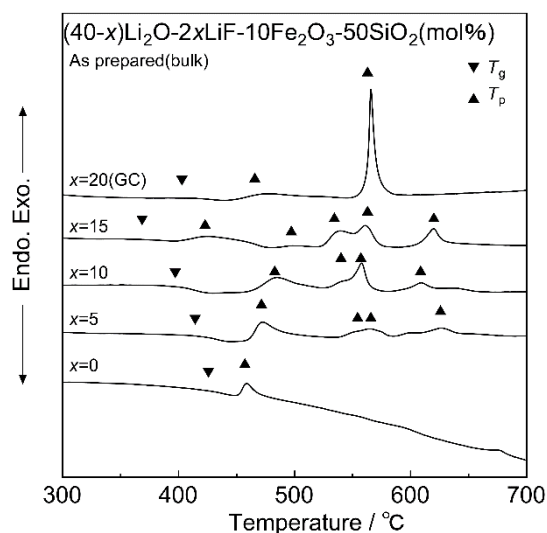


Fig.4.48 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$) 急冷バルク試料の DTA 測定結果

Table 4.16 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$) 急冷試料の
ガラス転移温度 T_g 、結晶化ピーク温度 T_p 、 ΔT 、密度 d 、充填率 V_p

x / mol%	T_g / °C	T_{p1} / °C	T_{p2} / °C	T_{p3} / °C	T_{p4} / °C	T_{p5} / °C	$\Delta T = T_p - T_g$	d / gcm ⁻³	V_p^+
$x=0$	434	***	458	***	***	***	24	2.721(13)	0.517
$x=5$	420	***	471	552	566	627	51	2.764(9)	0.530
$x=10$	397	***	484	541	558	609	87	2.739(5)	0.537
$x=15$	366	422	500	537	562	620	56	2.722(8)	0.542
$x=20(\text{GC})$	418	474	***	***	566	***	56	***	***

(† V_p は(4.1)式および Table 4.20- $R(\text{Fe}^{2+})$ の結果を基に計算した。計算時のイオン半径は参考文献²⁰⁾の値を使用した)

Fig.4.47-4.48 の結果より、今回 $x = 0-15$ の範囲にてガラス化することを明らかにした。 $x = 20$ 試料は急冷時に一部結晶析出し、結晶(LiF(ICDD:01-089-3610)、未知結晶)・ガラス複合体として得られた。Fig.4.49-(a)に $x = 20$ 試料の試料外観写真を示す。Fig.4.49(a)において、層状の色むらを確認した。この原因を確認するために EPMA による、元素分析を行った。 $x = 20$ 試料の断面(表面近傍)の EPMA 元素マッピング結果を、Fig.4.49-(b)に示す。今回使用した EPMA では、Li および F の検出が性能上不可能であるので、Fig.4.49-(b)では O、Fe、Si の元素マッピングを示している。試料表面から $\sim 170\mu\text{m}$ までの深さでは EPMA 組成像において組成揺らぎは確認できず、残存ガラス相中にナノ結晶が均一分散していると推測される(バルク表面の XRD 測定(Fig.4.47)において、回折ピークを確認しているため)。一方で、表面から $170\mu\text{m}$ 程度内部においては、最大で $\sim 2\mu\text{m}$ の球状の組成揺らぎを確認した。表面に比べ試料内部では急冷時の冷却速度が遅くなるため、結晶成長が生じ EPMA により検出できたと考えられる。この組成揺らぎ部分に対して元素マッピングを行った結果、黒点部分において O、Fe、Si が存在しないことを確認した。以上の結果より、試料内部の黒点は LiF 結晶であると考えられ、急冷中に試料表面近傍ではナノ結晶が、試料内部においては $2\mu\text{m}$ 以下の LiF 結晶が析出していることを明らかにした。

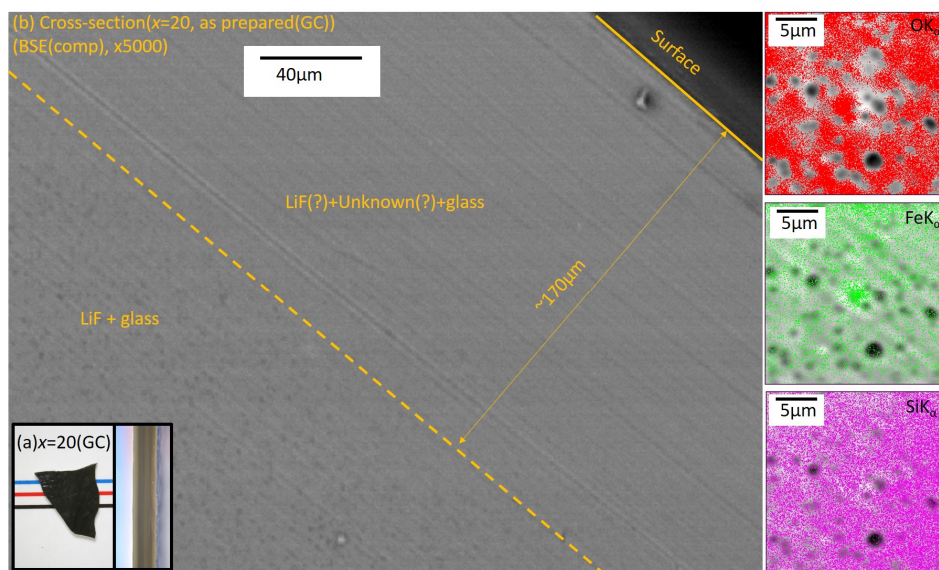


Fig.4.49 $x = 20$ 急冷試料断面の(a)外観写真、(b)EPMA による組成像と元素マッピング(元素マッピングは試料内部($\sim 190\mu\text{m}$)における、黒点部分について行った)

急冷試料の熱物性に関しては、 $x = 0-15$ 急冷試料において、LiF の置換に伴い T_g が減少することを確認した。Park らは、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ スラッグの構造について報告しており、フッ素の添加により Si-O-Si の三次元骨格が、鎖状(2 次元)、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 単量体へと切断されることを明らかにしている³⁴⁾。ゆえに、 $(40-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 2x\text{LiF} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x = 0-15$)にお

いても、LiF の置換により Si-O-(Si,Fe) 結合が切断されたことでガラスの粘性が小さくなり、結果 T_g が低温側にシフトしたと考えられる(ガラス構造の詳細は、§4.3.2.2 にて記載する)。一方で、 $x=20$ の T_g は、 $x=15$ の T_g よりも高温側にシフトした。 $x=20$ 急冷試料では LiF が急冷中に析出しており、残存ガラス相の LiF 割合が低下したためにこのような傾向を示したと考えられる。

4.3.2.1.2 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=5-20$) ガラスの結晶化挙動

弗ケイ酸ガラス粉末試料について結晶化を行い、析出結晶相を確認した。今回試料中にフッ素が含まれるため、熱処理雰囲気は不活性ガス(N_2)を使用した。Fig.4.50-4.53 に熱処理後試料の粉末 XRD 測定結果を示す。 $x=5-20$ 試料における主結晶相は、 $\text{LiFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (ICDD: 01-073-7634)および Li_2SiO_3 (ICDD: 00-029-0828)であった。また、 $x=5-15$ 試料では低温での熱処理により 415LFS と同様の未知結晶が析出し、 $x=15$ 試料では更に LiF(ICDD: 01-089-3610)が析出した。一方で、 $x=20$ 試料では低温での熱処理(458°C)により LiF の回折強度が増加しており、LiF 結晶の成長を確認した。また、より高温での熱処理(559°C)では主結晶相の他に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (ICDD: 00-040-0376)の析出を確認した。以上より、フッ素置換ケイ酸塩ガラスの析出結晶相を明らかにし、弗ケイ酸塩系の結晶は析出しないことを明らかにした。

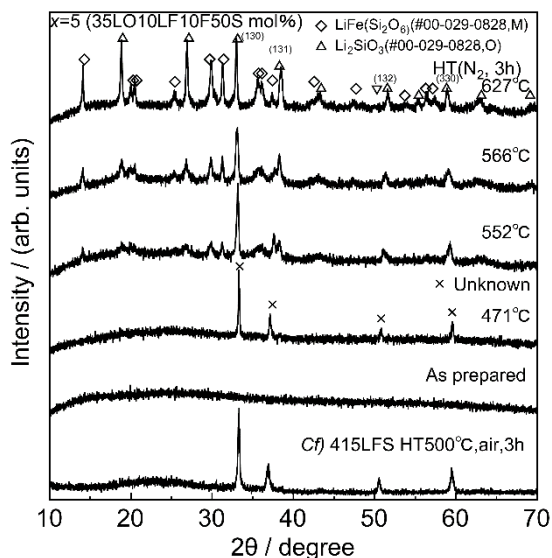


Fig.4.50 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=5$) 熱処理後試料の XRD 測定結果

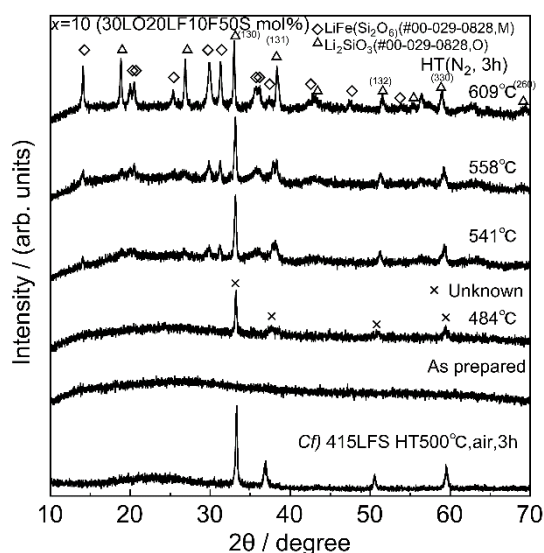


Fig.4.51 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=10$) 熱処理後試料の XRD 測定結果

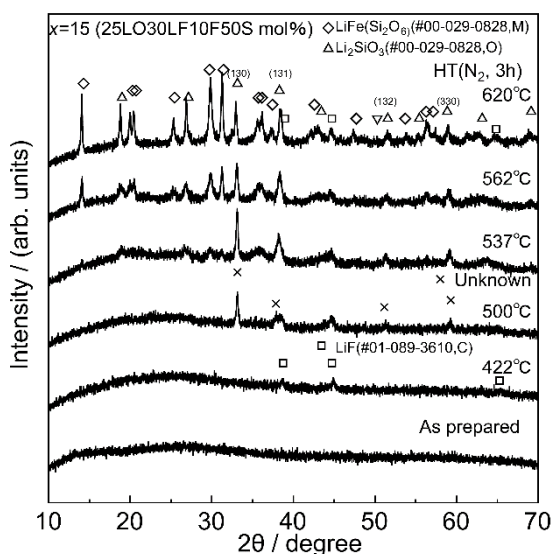


Fig.4.52 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x = 15$) 熱処理後試料の XRD 測定結果

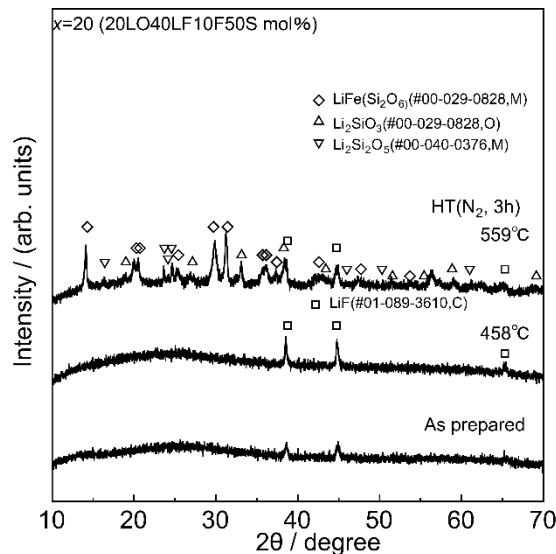


Fig.4.53 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x = 20$) 熱処理後試料の XRD 測定結果

4.3.2.2 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x = 0-15$) のガラス構造

今回、フッ素置換に伴うガラス構造変化を明らかにするため、ラマン測定並びに XPS 測定を行った。以下に各結果を示す。

4.3.2.2.1 ラマン測定

Fig.4.54 に $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x = 0-15$) 急冷ガラスのラマン散乱スペクトルを示す。ケイ酸ガラスや、ケイ酸ガラスに微量のフッ素を導入した際のラマン測定はこれまでに報告が有り³⁵⁻³⁷⁾、Mysen は $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の伸縮・変角振動によるラマンピークが $600-700\text{ cm}^{-1}$ に現れることを報告している³⁵⁾。Table 4.17 に、ケイ酸塩系ガラスのラマンシフト報告例を示す。Fig.4.54 においてフッ素の置換(x の増加)に伴い、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合(架橋酸素との結合)由来($600\text{ cm}^{-1}-700\text{ cm}^{-1}$)の散乱強度が減少し、 $\text{Si}-\text{O}^-$ 結合(非架橋酸素との結合)由来($970, 1100\text{ cm}^{-1}$)の散乱強度が増加していることが確認できる。以上より、フッ素の置換に伴い、ガラス構造($\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}, \text{Fe})$ 結合)が破壊され $\text{Si}-\text{O}^-$ のような結合が形成されることを明らかにした。加えて、 940 cm^{-1} における散乱強度も増加していることから、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ユニット中の酸素がフッ素に置換した、 $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ ユニットが一部形成していると考えられる。

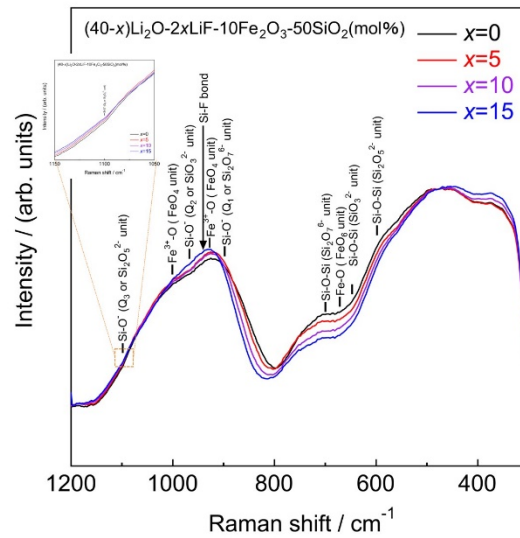


Fig.4.54 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-15$)急冷ガラスの正規化後
ラマン散乱スペクトル

Table 4.17 ケイ酸塩系ガラスにおけるラマンシフト報告例 ³⁵⁻³⁷⁾

ラマンシフト/ cm^{-1}	結合種	ユニット
440	Si-O rocking vibration	***
480	O rocking motion	3D glass network
540	O rocking motion	3D glass network
600	Si-O-Si stretching and bending	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$
650	Si-O-Si stretching and bending	SiO_3^{2-}
670	Fe-O stretching	FeO_6
700	Si-O-Si stretching and bending	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
900	Si-O⁻ stretching	Q_1 or $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
925	Fe^{3+} -O stretching	FeO_4
940	Si-F stretching	SiO_3F
970	Si-O⁻ stretching	Q_2 or SiO_3^{2-}
980	Fe^{3+} -O stretching	FeO_4
1000	Fe^{3+} -O stretching	FeO_4
1050	Si-O-Si stretching	***
1100	Si-O⁻ stretching	Q_3 or $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

4.3.2.2.2 XPS 測定

(40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x =0-15)急冷ガラスの XPS 測定結果を、Fig.4.55(a)-(e)に示す。

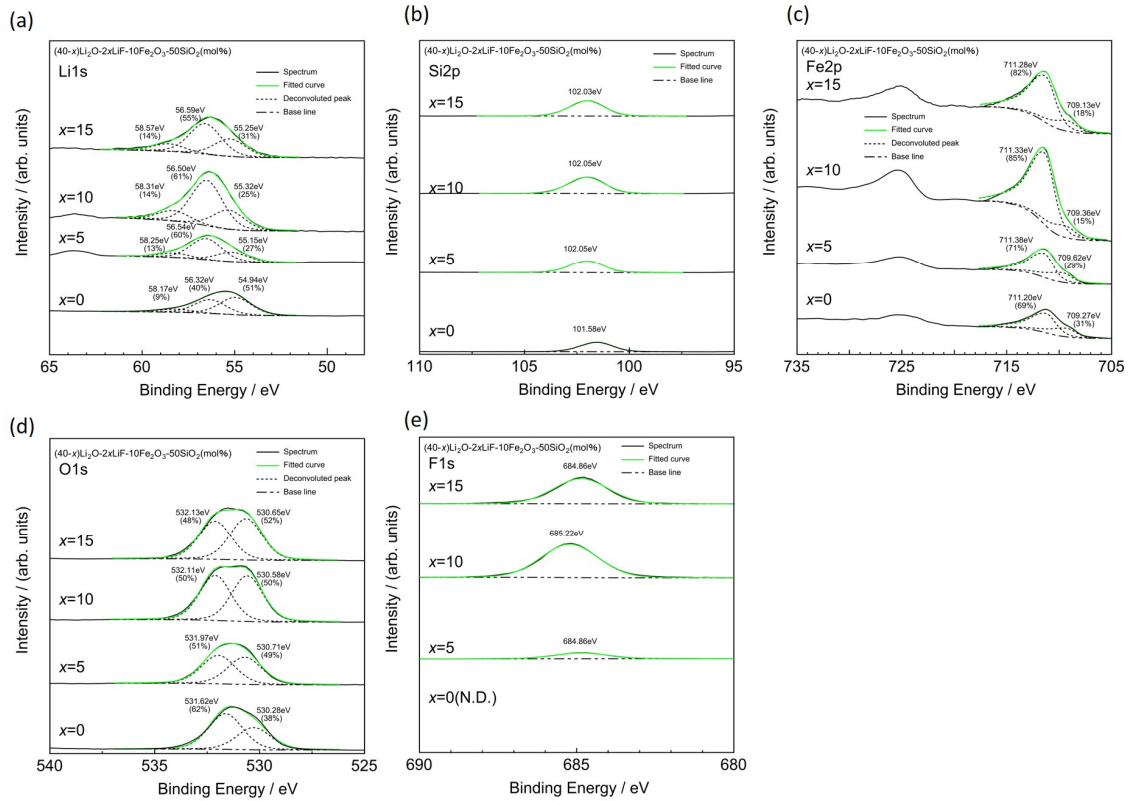


Fig.4.55 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x =0-15)急冷ガラスの(a)Li1s、(b)Si2p、(c)Fe2p、(d)O1s、(e)F1s における XPS スペクトル

Table 4.18 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x =0-15)急冷ガラスの Li1s-XPS
フィッティング結果(半値幅固定にてフィッティング)

x / mol%	Li 1s(ピーク1)		Li 1s(ピーク2)		Li 1s(ピーク3)	
	結合エネルギー(割合) / eV	半値幅 / eV	結合エネルギー(割合) / eV	半値幅 / eV	結合エネルギー(割合) / eV	半値幅 / eV
0	58.17 (9%)	2.00	56.32 (40%)	2.00	54.94 (51%)	2.00
5	58.25 (13%)	2.00	56.54 (60%)	2.00	55.15 (27%)	2.00
10	58.31 (14%)	2.00	56.50 (61%)	2.00	55.32 (25%)	2.00
15	58.57 (14%)	2.00	56.59 (55%)	2.00	55.25 (31%)	2.00

Table 4.19 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x =0-15)急冷ガラスの Si2p-XPS
フィッティング結果

Si 2p		
x / mol%	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV
0	101.58	1.82
5	102.05	1.86
10	102.05	2.02
15	102.03	1.94

Table 4.20 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-15)急冷ガラスの Fe2p_{3/2}-XPS
フィッティング結果(非対称フィッティング)

x / mol%	Fe2p _{3/2} (Fe ³⁺)		Fe2p _{3/2} (Fe ²⁺)		R(Fe ²⁺) / %
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	
0	711.20	2.13	709.27	2.13	31
5	711.38	1.99	709.62	2.13	29
10	711.33	2.06	709.36	2.13	15
15	711.28	2.19	709.13	2.13	18

Table 4.21 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-15)急冷ガラスの O1s-XPS
フィッティング結果(R(NBO)は各ピーク面積比より算出)

x / mol%	O1s 架橋酸素(BO)		O1s 非架橋酸素(NBO)		R(NBO) / %
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV	
0	531.62	1.90	520.28	1.90	38
5	531.97	1.90	530.71	1.90	49
10	532.11	1.75	530.58	1.75	50
15	532.13	1.80	530.65	1.80	52

Table 4.22 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-15)急冷ガラスの Si2p-XPS
フィッティング結果

x / mol%	F 1s	
	結合エネルギー / eV	半値幅 / eV
0	***	***
5	684.86	2.02
10	685.22	2.09
15	684.86	2.01

Fig.4.55 の結果より、フッ素の置換により Li,Si,Fe,O の各主ピーク位置は高 B.E. 側にシフトした。§4.3.1.3.1 でも述べたとおり XPS では各原子の電子状態を評価することができ、注目原子が電子に富んでいるときは低 B.E.を示し、電子が疎なときは高 B.E.側にピーク位置はシフトする。Table 4.23 に各元素の電気陰性度を一例として示す³⁸⁾。フッ素は酸素などと比較して大きな電気陰性度を有しており、他の元素よりも電子を引きつける力が強い。そのため、今回フッ素の置換により Li、Si、Fe、O 周囲の電子がフッ素に引きつけられたことにより各元素の周囲は電子不足になったと考えられ、この影響により各ピーク位置が高 B.E.側にシフトしたと考えられる。また、Li、Si、Fe、O における XPS スペクトルにおいて、フッ素の置換量の変化に伴うピーク位置の変化はほぼ無かった。以上より、フッ素は特定のガラス構造ユニットと局所的に結合するのではなく、[SiO_x]ⁿ⁻や[FeO_x]ⁿ⁻などと平均的に結合(存在)していると考えられる。

Table 4.23 各元素の電気陰性度³⁸⁾

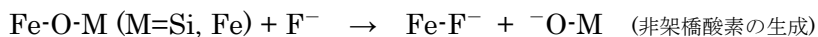
元素	電気陰性度
Li	0.98
Si	1.90
Fe	1.83
O	3.44
F	3.98

今回 $R(Fe^{2+})$ を算出した結果、各ガラス組成において大きく値が異なった。この理由としてはフッ素による影響ではなく、ガラス作製時の熔融温度の影響によると考えられる。一般に、エリンガム図で示されるように酸化還元平衡は温度により変化し、熔融(加熱)温度が高温である方が低価数を取りやすい³⁹⁾。今回作製したガラスは、 x の増加に伴いより低い温度で熔融(作製)しており、結果として Fe^{2+} の割合が減少した。Fig.4.55(a)(XPS-Li1s)に関しては、このスペクトル範囲には $Fe3p$ のピークが重なっており、考察が困難であるために本論文では議論しない。

Fig.4.55(d)(XPS-O1s)において、今回 2 つのピークに分離した。一般的に、ケイ酸ガラス中には非架橋酸素(NBO)と架橋酸素(BO)の二種類が存在することが知られており、それぞれ $\sim 530\text{eV}$ 、 $\sim 531.5\text{eV}$ にピークが存在することが報告されている(基準: 284.6eV (C1s))⁴⁰⁾。これらの値は、分離後のピーク位置とほぼ同程度を示していることから、Ref.40 と同様に低 B.E.側のピークは NBO、高 B.E.側のピークは BO によるものと帰属した。フッ素の置換(x の増加)に伴い NBO の割合は増加しており、フッ素の置換によりガラス構造の切断が生じていると推測される。この結果は、フッ素置換による T_g の減少傾向(Fig.4.48)および Si-O-(Si,Fe)結合の減少傾向(Fig.4.54)からも、矛盾無く説明できる。

Fig.4.55(e)(XPS-F1s)においては、フッ素の置換量によりピーク位置が大きくシフトした。Jeong らによれば、 SiO_xF_y フィルムにおける F1s (Si-F)の結合エネルギーは 685.5eV 、F1s(Si-F₂)の結合エネルギーは 686.7eV であると報告した⁴¹⁾。同様に、Ksrai らは鉄フッ化物結晶について XPS 測定を行っており、F1s (Fe-F) の結合エネルギーが $684.9\text{--}685.0\text{eV}$ であることを報告している⁴²⁾。今回作製したガラスの F1s 結合エネルギーは $684.86\text{--}685.22\text{eV}$ の範囲であり、フッ素はおもに鉄と結合していると推測される。

ラマン測定および XPS 測定の結果より、LiF の置換により以下のようなガラス構造の切断が生じていることを明らかにし、またフッ素はガラス中で鉄と結合している($\approx F^-$ は $Fe-O-M$ ($M=Si, Fe$)結合を優先的に切断する)ことを示唆した。



4.3.2.3 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の電気伝導度評価

Fig.4.56 に各急冷試料の Arrhenius プロットを、Fig.4.57 に電気伝導度および活性化エネルギーと x の関係のグラフを示す。

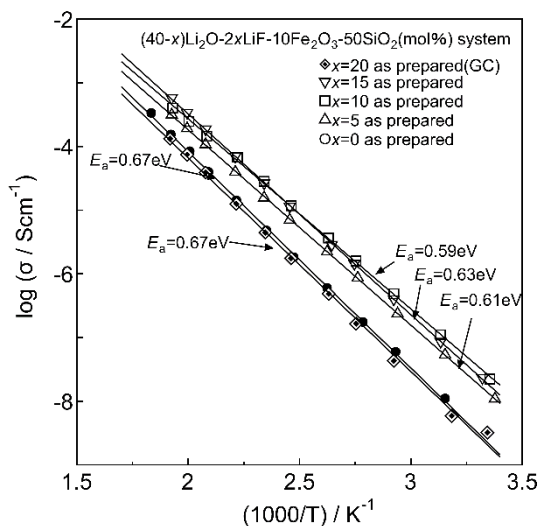


Fig.4.56 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の Arrhenius プロット

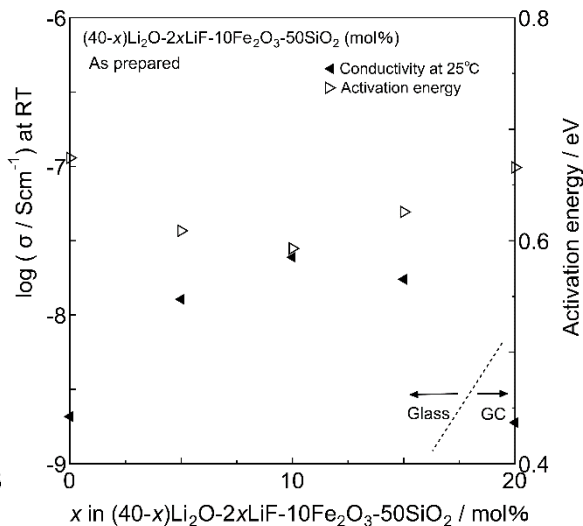


Fig.4.57 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の組成と電気伝導度、活性化エネルギーとの関係

Table 4.24 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の σ および E_a

x / mol%	25°Cにおける電気伝導度 σ / Scm ⁻¹	活性化エネルギー E _a / eV
0	2.1 × 10 ⁻⁹	0.67
5	1.3 × 10 ⁻⁸	0.61
10	2.4 × 10 ⁻⁸	0.59
15	1.7 × 10 ⁻⁸	0.63
20 (GC)	1.9 × 10 ⁻⁹	0.67

Fig.4.56 において電気伝導度の温度依存性は直線を示しており、Arrhenius 式($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$)に従うことを確認した。ゆえに、アレニウス式および Arrhenius プロットの傾き切片を用いて、活性化エネルギーと室温(25°C)における電気伝導度を算出した(Fig.4.57)。§4.3.1.3.2でも述べたように x=0 試料(415LFS)は主にイオン伝導を示していると考えられ、フッ素置換試料(x=5-20)においてもほぼ同様の活性化エネルギーと CPE 定数 p(~0.8)を示していることから、主にイオン伝導であると考えられる。Fig.4.57 において電気伝導度と活性化エネルギーは逆比例の関係にあり、活性化エネルギー(Li⁺の移動のし易さ)が電気伝導度に大きく影響している。x=0-10 の範囲においては、フッ素置換量(x)の増大に伴い電気伝導度は増加、活性化エネルギーは減少した。また、x=10 で電気伝導度は極大値(1.3×10⁻⁸

Scm^{-1})、活性化エネルギーは極小値(0.59eV)を示した。活性化エネルギー E_a は(4.5)式で示されるように、静電的結合エネルギー E_b とネック部分を通ずるのに必要なエネルギー E_s の和で表される。Table 4.16 で示したように、本組成系においてはフッ素の置換に伴い充填率が増加(自由体積が減少)していることから、 $x=0-10$ 試料においてネック部分の空隙が大きくなり E_s が低下したとは考えにくい。通常、ガラス中において Li は Li^+ イオンとして存在しており、非架橋酸素($\text{M}_{(\text{Si,Fe})}\text{-O}^-$)やフッ素($\text{M}_{(\text{Si,Fe})}\text{-F}^-$)にイオン結合($\text{M}_{(\text{Si,Fe})}\text{-O}^- \cdots \text{Li}^+$ 、 $\text{M}_{(\text{Si,Fe})}\text{-F}^- \cdots \text{Li}^+$)していると考えられる。この時のイオン結合解離エネルギー(D_{0298})は、それぞれ $38.9\text{kJmol}^{-1}(\text{Li}^+\text{-O})$ 、 $7\text{kJmol}^{-1}(\text{Li}^+\text{-F})$ である⁴³⁾。ゆえに、 $x=0-10$ において、フッ素置換による活性化エネルギー E_a の減少は、 E_b の減少により Li^+ の移動度(確率)が向上し、結果として電気伝導度が向上したと考えられる。

一方で、 $x=15$ 試料においては $x=10$ 試料と比較して電気伝導度は低下、活性化エネルギーは増加した。この原因は、 $\text{Li}\cdot\text{F}$ の結合度合いの違いによると考えられる。 $x=15$ 試料では低温での熱処理時に LiF 結晶が優先析出しており、 $x=5-15$ 試料と比較して $\text{Li}\cdot\text{F}$ 結合が強固、あるいはガラス中に LiF が多量に存在するために $\text{Li}\cdot\text{F}$ が近傍に存在していると考えられる。この時、イオン結合性は薄れ共有結合性を帯びてくると予想され、 $\text{Li}\cdot\text{F}$ 分子(結合)の結合解離エネルギー (D_{0298})は 577kJmol^{-1} であることが報告されている⁴³⁾。加えて、充填率は増加する傾向があることから、自由体積の減少による Li^+ 移動度の低下も推測される。以上より、 $\text{Li}^+\text{-F}$ 結合や $\text{Li}^+\text{-O}$ 結合よりも強固な $\text{Li}\cdot\text{F}$ 結合の存在や、自由体積の減少により、電気伝導度は低下したと推測される。尚、急冷時に LiF 結晶が析出した試料($x=20$)では、 $x=15$ と比較して更に電気伝導度が低下した。 LiF 結晶の電気伝導度は 25°C において 10^{-14}Scm^{-1} であり⁴⁴⁾、ガラス中に低電気伝導体が存在したために電気伝導度が低下したと結論づけた。(Fig.4.58 に $x=20(\text{GC})$ 試料の Cole-Cole プロットを示す。Fig.4.58 ではつぶれた半円を示し複成分の伝導(ガラス、結晶、イオン伝導、電子伝導)が含まれていると考えられるが、ピーク分離は困難なため、この半円(結晶・ガラス複合体)としての抵抗(電気伝導度)を本論文では使用している。)

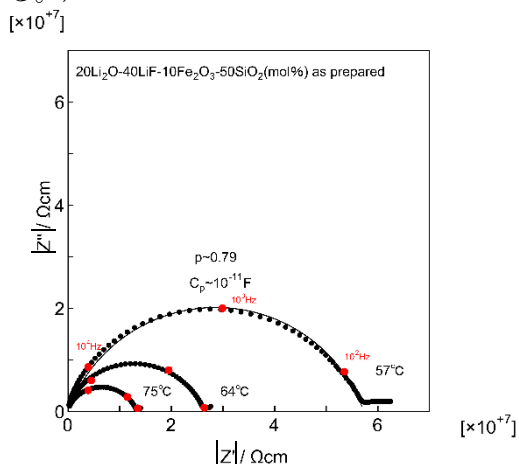


Fig.4.58 (40-x) Li_2O -2x LiF -10 Fe_2O_3 -50 SiO_2 (mol%, $x=20$)急冷試料の Cole-Cole プロット
(図中実線は容量-抵抗並列回路における $|Z|=R/[1+(j\omega RC)^2]$ を用いてフィッティング²⁷⁾を行った結果である。)

4.3.2.4 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$)急冷試料の電池特性評価

Fig.4.59 に各急冷試料の初回充放電曲線を、Fig.4.60 に初回充放電時の dQ/dV プロットを示す。また、Fig.4.59-4.60 より求めた放電容量と放電電圧を組成に対しプロットした図を Fig.4.61 に示す。

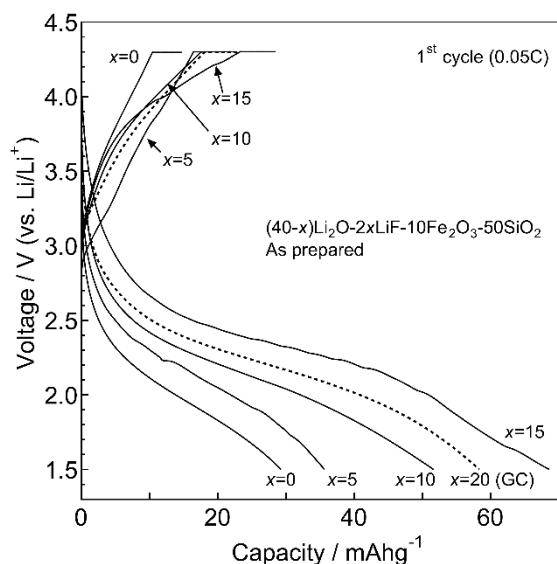


Fig.4.59 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$)急冷試料の初回充放電曲線(0.05C、4.3V-1.5V cut-off)

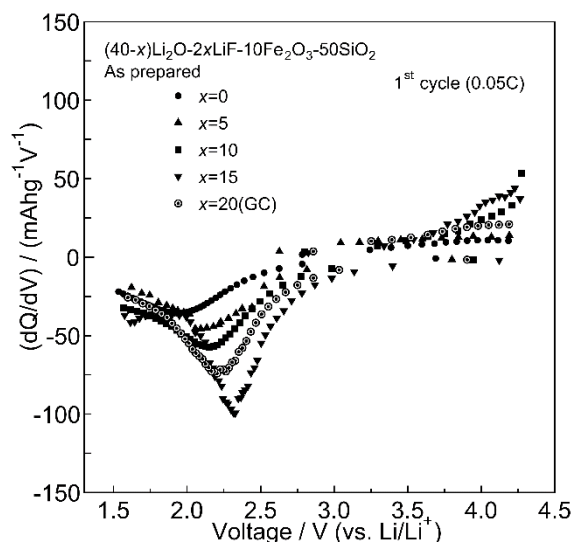


Fig.4.60 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$)急冷試料の初回充放電における dQ/dV プロット

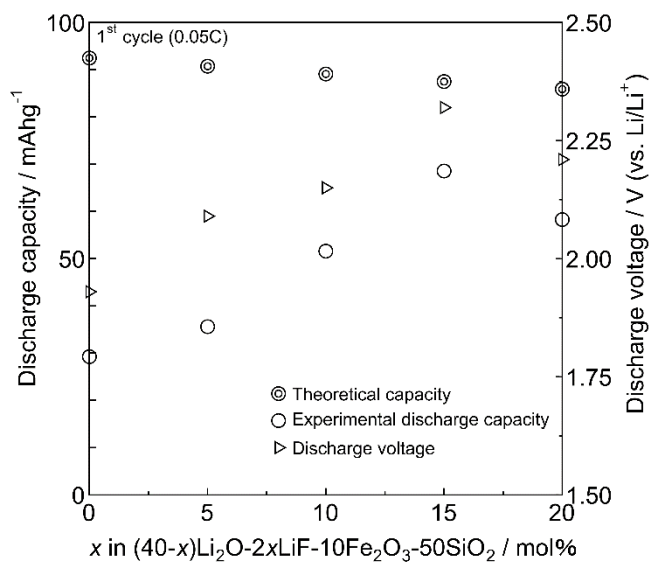


Fig.4.61 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$)急冷試料の初回放電容量、放電平坦電位と組成との関係

第 4 章
リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

Table 4.25 (40-x)Li₂O-2xLiF-10Fe₂O₃-50SiO₂ (mol%, x=0-20)急冷試料の初回充放電容量と充放電電位(初回充電時の電圧は Fig.4.60-dQ/dV プロットより求めることができなかったため、***として表記)

x / mol%	理論容量 / mAhg ⁻¹	初回容量/mAhg ⁻¹ (電圧 / V vs Li/Li ⁺)		理論容量に対する 実測放電容量の割合 / %
		充電	放電	
0	92.5	14.6 (***)	29.2 (1.93)	32
5	90.8	20.7 (***)	35.6 (2.09)	39
10	89.1	22.7 (***)	51.6 (2.15)	58
15	87.5	28.4 (***)	68.6 (2.32)	78
20 (GC)	85.9	22.9 (***)	58.3 (2.21)	68

Fig.4.61 より、急冷時にガラス化した試料(x =0-15)においては、フッ素置換量(x)の増大に伴い、放電容量および放電時平坦電位の向上を確認した。今回作製した試料組成は結晶量論式で表すと Li₈Fe₂Si₅O_{17-0.1x}F_{0.2x} であり、充放電容量に直接影響するリチウムや鉄原子の割合はほぼ一定である(正確には、酸素 1 つに対してフッ素 2 つを置換させるため、x の増加に伴いリチウムや鉄の原子比は減少する)。そのため、理論容量自体が向上しているわけではなく、今回の実測放電容量の向上は放電電位や電気伝導度の向上の影響によると考えられる。電池の作動電圧 V_{wk} は、(4.7)式の通り表記することができる。

$$V_{wk} = E_{emf} - (\eta_{ac}^c + \eta_{conc}^c + \eta_{ac}^a + \eta_{conc}^a + \eta_{\Omega}) \quad \cdots(4.7)$$

ここで、E_{emf} は起電力、η_{ac} は活性化過電圧、η_{conc} は濃度過電圧、η_Ω は抵抗過電圧であり、上付き文字の c、a はそれぞれ正極、負極を意味する。リチウムイオン電池における起電力 E_{emf} は充電放電時の電池全体におけるギブズエネルギー変化量 ΔG=(G(充電時)-G(放電時))= -nFE_{emf} で表記される。Li 金属を負極として比較した場合、ΔG(≈E_{emf})は結晶構造や遷移金属元素の種類・価数に影響を受ける。今回、作製したすべての試料において、遷移金属元素は Fe であり、Fe²⁺/Fe³⁺の酸化還元範囲にて同様に充放電を行っており、起電力 E_{emf} はほぼ同程度であると考えられる。また、全ての試験電池において、正極電極組成比(試料：結着剤：導電助剤、重量比)や電極作製条件(粒径、塗工厚など)、使用した電解液や負極(Li 金属)は同様であるため、η_{conc}^c、η_{ac}^a、η_{conc}^a、η_Ω は一定であると考えられる。以上より、作動電池電圧 V_{wk} の向上は η_{ac}^c の低下によると推測される。活性化過電圧は、電極表面における電気化学反応(充放電)を行うのに必要な活性化エネルギーである。充放電時には、①リチウムイオンの脱挿入、②電子の授受、③遷移金属の酸化還元が生じ、通常はリチウムイオ

ンの移動(脱挿入)に律速されやすい。これまでの結果により、フッ素の置換に伴う①ガラス構造の切断、② $\text{Li}^+\cdot\text{O}$ イオン結合よりも結合解離エネルギーの小さな $\text{Li}^+\cdot\text{F}$ イオン結合の生成を明らかにしており、これにより活性化過電圧が低下し、作動電圧や放電容量が向上したと考えられる。 $x=15$ 試料は他の試料と比較して、高い放電電位と明確な平坦電位を示した。通常、 LiFePO_4 などの Li^+ イオンの特定のサイトを有している結晶は、充放電時に 2 相反応 ($\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$) で電気化学反応が進行するために平坦電位が明確に現れる。今回、 $x=15$ 試料においても明確な放電電位を示した理由としては、 $\text{Li}\cdot\text{F}$ といった比較的強固な結合の存在により、ガラス構造中に Li^+ イオンが比較的安定に存在できるサイトができたためだと推測される。

Fig.4.62 にレート特性試験結果を、Fig.4.63 に各急冷試料の充放電曲線(1,2,3,6 サイクル目)を示す。Fig.4.62 で示す通り、作製したフッ素置換ケイ酸ガラス正極は可逆的に充放電が可能であることを確認し、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸ガラスが LIB 正極として使用可能であることを明らかにした。また、 $x=0\text{-}15$ ガラス正極試料において、フッ素置換量(x)の増大によりレート特性も改善することを明らかにした。特に、 $x=15$ 置換試料では 1.0C での充放電においてもおよそ 30mAhg^{-1} (理論容量の約 34%)の放電容量を示した。今後、電気自動車などの LIB としての利用を考えた場合、高速で充放電可能な電極材料の開発が重要で有り、フッ素置換により高速充放電に対応可能であることを示唆した。

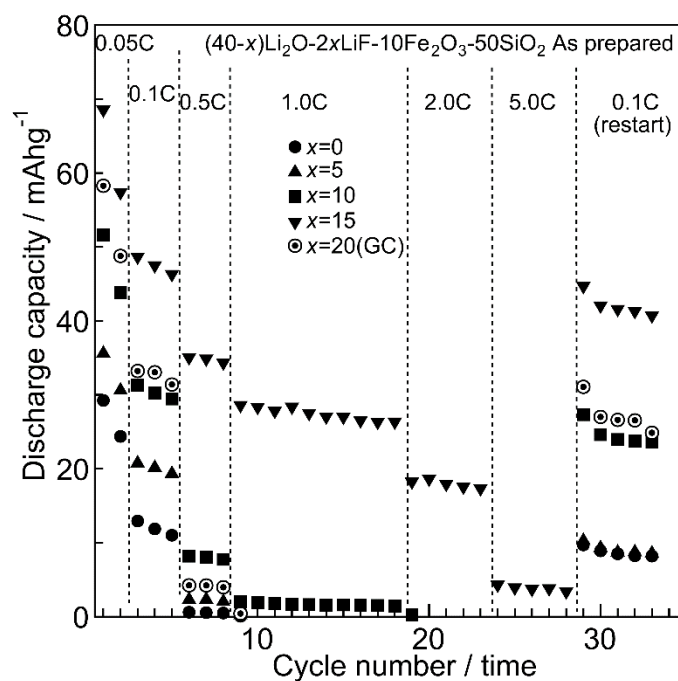


Fig.4.62 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot 2x\text{LiF}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0\text{-}20$)急冷試料のレート特性試験結果

第 4 章 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

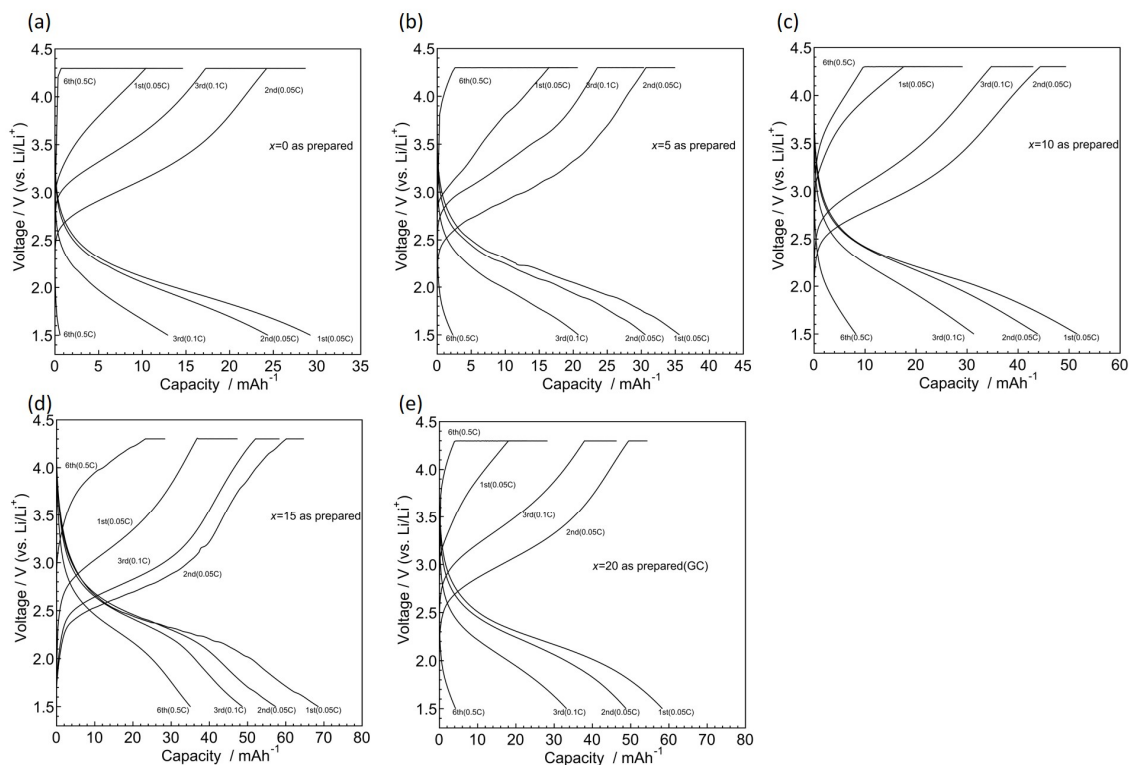
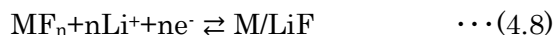


Fig.4.63 (a) $x=0$ 、(b) $x=5$ 、(c) $x=10$ 、(d) $x=15$ 、(e) $x=20$ 急冷試料の 1,2,3,6 サイクル目における充放電曲線

一方で、 $x=20$ 試料は電気伝導度の結果と同様に、 $x=15$ 試料と比較してレート特性は悪化した。この原因は、急冷時に LiF 結晶が析出したことによる電気伝導度の低下と、単位体積(\approx 重量)あたりに含まれるガラス分率の低下によると考えられる。一方で、 Li らは(4.8)式で示すコンバージョン反応を利用した LIB 電池について報告している^{45,46)}。(4.8)式において M は遷移金属を意味し、 LiF 結晶とフッ化金属結晶とのコンバージョン反応である。



そこで、 LiF が試料中に含まれる組成 $x=20$ において、充放電によるコンバージョン反応が生じていないか(金属が析出していないか)を確認するために、 $x=20$ 正極の充放電前後の XRD 測定を行った。結果を Fig.4.64 に示す。Fig.4.64 において金属の析出は確認できず、 $x=20$ においても、充放電はガラスが担っていることを明らかにした。尚、 $x=5\text{--}15$ においても同様に XRD 測定を行ったが、いずれも充放電による結晶析出は認められず Fig.4.39 と同様の XRD プロファイルが得られた。以上より、本項ではフッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが、LIB 正極として利用可能であること、ケイ酸塩ガラスへのフッ素置換により電池特性が向上することを明らかにした。

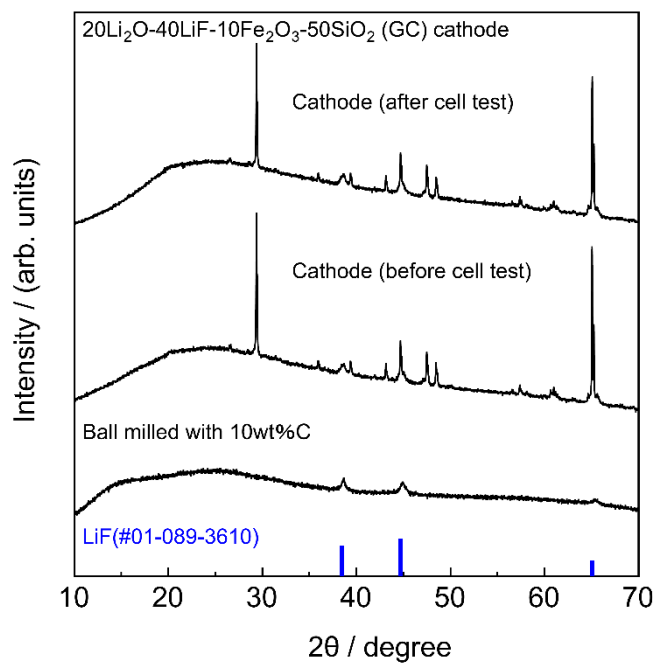


Fig.4.64 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=20$)急冷試料の充放電前後における XRD 測定結果(充電放電後の正極は、各充放電操作完了後に低湿度(<0.01rh%(25°C))低酸素(<0.0%)アルゴングローブボックス内で分解し、プロピレンカーボネート(PC)にて洗浄・乾燥した。その後、即座に XRD 測定を行った。)

4.4 結言

本章では、リチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製、ならびにガラス構造と電気化学特性の関係の解明を試みた。また、ガラス構造との関係を明らかにするために、同組成におけるホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラスを作製、加えてガラス中の Fe^{3+} の還元を試み電気化学特性変化を明らかにした。更に、ガラス構造の切断による Li^+ イオン移動度ひいては充放電特性の向上を目的に、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製と電気化学特性評価を試みた。以下に、得られた結果を内容毎にまとめる。

4.4.1 $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)(415LFS)ガラス正極の創製と評価

本項では、ガラス化する組成の中で最も多くリチウムを含む組成 $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, 415LFS)に焦点を当て、ガラス正極の創製と評価を試みた。また、ガラス構造と諸物性との関係を明らかにするために、ケイ酸をホウ酸、リン酸に置換した同組成ガラス($40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50(\text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)$ (mol%, 415LFB, 415LFP))をそれぞれ作製し、同様に評価した。加えて、ガラス中の Fe^{3+} の還元による効果を明らかにした。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 415LFS、415LFB、415LFP ガラスを作製し、 T_p 以下における結晶化挙動と結晶化開始温度を明らかにした。特に 415LFS に関しては T_p において未知結晶が析出し、長時間の熱処理においても結晶子径は増加しなかった。以上より、結晶組成とガラス組成は等しくなく、結晶析出に伴い排斥された SiO_2 リッチ相(高粘度相)の存在により、結晶成長が阻害されたことを示唆した。
- (2) 415LFS、415LFB、415LFP ガラスにおける T_g と Si-O、B-O、P-O 単結合強度の比較により、今回作製した 415LFS ガラスは 415LFB や 415LFP ガラスと比較して、ガラス基本骨格が硬い(=強固な)構造であることを明らかにした。
- (3) ガラスの結晶化を引き起こさずに、ガラス中の Fe^{3+} の還元可能な最適な温度(415LFS、415LFB : 350°C 、415LFP : 400°C)を明らかにした。また、熱処理前後の試料の XPS 測定結果により、各温度において Fe^{3+} の還元が生じていることを明らかにした。
- (4) 還元熱処理後の 415LFS バルクガラス断面の XPS 測定結果より、10 時間での還元熱処理によりバルク中心($\sim 310\mu\text{m}$)まで還元が進行していること、また酸化還元反応が内部方向に対して平衡に達していることを確認した。正極活物質は通常粉末($D < \text{数 } \mu\text{m}$)として使用するため、10 時間での還元熱処理で十分であることを明らかにした。
- (5) 還元熱処理前後のガラス試料について物性評価を行った。ガラス中の Fe^{2+} 価数の割合($R(\text{Fe}^{2+})$)の増加に伴い、密度(充填率)および活性化エネルギー(電気伝導に関する)は増加し、室温(25°C)における電気伝導度は低下した。この理由は、還元熱処理により Fe^{3+} が Fe^{2+} へと変化する際に配位数も 4 配位から 6 配位に変化し、構造

の緻密化により引き起こされたと考えられ、還元熱処理(Fe^{2+} の増加)によりガラス構造が変化したことを明らかにした。

- (6) 還元熱処理により、415LFS、415LFB において放電容量の向上を確認した。これは、還元熱処理によりガラス構造が変化(6 配位 Fe^{2+} の増加)し、 Li^+ の第 2 近接に Fe^{2+} が存在する(= Fe^{2+} の第 2 近接に Li^+ が存在する)割合が増加したことで充放電可能な Li^+ 量が増えたためであると考察した。一方で、415LFP においては還元熱処理により放電容量は向上しなかったが、放電電圧が向上した。415LFP においては、リン酸ガラス構造が Q2 構造から主に Q1 および Q0 構造に変化したため、放電電圧が向上したと考えられる。
- (7) 415LFS 正極の充放電前後の XRD、XPS 測定により、リチウム鉄ケイ酸ガラスがガラス状態のまま充放電反応に寄与していることを確認した。加えて、充放電反応時の電荷補償はガラス中の $\text{Fe}^{2+/3+}$ が担っていることを示した。以上より、リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが LIB 正極として利用可能であることを、初めて明らかにした。

以上より本項では、ガラス系の異なる $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)(\text{mol}\%)$ ガラスを作製し、各種ガラスが LIB 正極として動作することを明らかにした。また、ガラス中の Fe^{3+} の還元を行い、ガラス構造(母ガラス成分、Fe の配位数)の違いにより、電気化学特性が異なることを示した。リチウム鉄ケイ酸塩ガラスの LIB 正極動作に関する報告例は存在しておらず、本報告が初めてである。

4.4.2 フッ素置換 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot 2x\text{LiF}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)ガラス正極の創製と評価

本項では、ガラス構造の破壊により Li^+ イオン移動度ひいては充放電特性が向上すると考え、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製と電気化学特性評価を試みた。調査組成は、結晶量論式で示すと $\text{Li}_8\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{O}_{17-0.1x}\text{F}_{0.2x}$ であり、カチオン比固定として酸素 1 つに対してフッ素 2 つを置換する組成系とした。また、フッ素を置換した際のガラス構造変化、結晶化挙動を明らかにした。得られた結果は以下の通りである。

- (1) $(40-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot 2x\text{LiF}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)ガラスのガラス化範囲を明らかにし、 $x=0-15$ ではガラス化、 $x=20$ では LiF 結晶と未知結晶(微量)が急冷中に析出することを確認した。 $x=20$ 急冷試料は DTA 測定の結果において T_g を有しており、結晶-ガラス複合体として得られていることを確認した。
- (2) $x=20$ 急冷試料の断面について EPMA による元素マッピングを行った結果、表面近傍(0-170 μm)において組成ゆらぎは確認できず、試料内部(>~170 μm)では最大

2 μ m 程度の LiF 結晶を確認した。以上より、試料表面と内部での冷却速度の違いにより、表面近傍ではナノ結晶、試料内部では比較的結晶が粗大化していることを明らかにした。

- (3) ガラス試料($x=0-15$)の DTA 測定により、フッ素の置換(x の増大)に伴い T_g が減少することを確認した。また、この原因は、ラマン測定および XPS 測定結果から、フッ素の置換によりガラス構造(M-O-M, M=Fe, Si)が切断されたためであると明らかにした。
- (4) 各急冷試料の結晶化挙動を明らかにした。全ての試料において、熱処理により弗ケイ酸塩結晶の析出は認められず、 $x=0-10$ においては初期相に未知結晶が、 $x=15-20$ においては初期相に LiF が析出した。
- (5) $x=0-15$ ガラス試料において、電気伝導度はフッ素の置換により $x=0$ と比較して向上した。特に $x=10$ で極大値 $2.4 \times 10^{-8} \text{Scm}^{-1}$ を記録し、無置換試料($x=0$, $2.1 \times 10^{-9} \text{Scm}^{-1}$)と比較しておよそ 10 倍向上した。 $x=0-10$ に関しては、 x (フッ素置換量)の増大に伴い電気伝導度は向上する傾向を示したが、それ以上の組成($x=15, 20$)において電気伝導度は低下した。この原因は XPS 測定結果より、 $x=15$ ガラス中では $x=10$ 試料と比較して Li-F 結合がより強固に変化したためであると考察した。尚、 $x=20$ 急冷試料(結晶-ガラス複合体)における電気伝導度の低下は、低電気伝導結晶 LiF の析出によると考えられる。
- (6) $x=0-15$ ガラス試料において、 x (フッ素置換量)の増大に伴い実測放電容量、放電平坦電位、レート特性が向上することを明らかにした。ガラス正極へのフッ素置換による電池特性の向上に関する報告例はなく、本報告が初めてである。各電池特性の原因としては、電気伝導度の際と同様に、ガラス中のリチウムの結合様式(存在状態)の違いが大きく影響していると考察した。
- (7) $x=20$ 試料は、 $x=15$ 試料と比較して電池特性が悪化した。この原因は急冷中に LiF 結晶が析出したためである。また、充放電前後の XRD 測定により、LiF/Fe を利用したコンバージョン反応は生じておらず、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが充放電に寄与していることを明らかにした。

以上より本項では、 $(40-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 2x\text{LiF} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%, $x=0-20$) ガラスの作製を試み、ガラス化範囲、結晶化挙動、電気化学特性を評価し、ガラス構造との関係を明らかにした。また、本研究により、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが LIB 正極として利用可能であること、ケイ酸塩ガラス正極においてフッ素置換による電気化学特性の向上に有効であることを初めて明らかにした。

4.5 参考文献

- 1) M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, "Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 ", *Mat. Res. Bull.*, **19** (1984) pp179-187.
- 2) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, "Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphate", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) pp1609-1613.
- 3) J.-M. Trascon, M. Aemand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, **414** (2001) pp359-367.
- 4) T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Yamamoto, Y. Makimura, "A3-Volt Lithium-Ion Cell with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$: A Method to Prepare Stable Positive-Electrode Material of Highly Crystallized $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ ", *Chem. Lett.*, **30** (2001) pp1270-1271.
- 5) M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **195** (2010) pp7904-7929.
- 6) S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, "Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes", *Nature Materials*, **1** (2002) pp123-128.
- 7) Y. Sakurai, J. Yamaki, " V_2O_5 - P_2O_5 Glasses as Cathode for Lithium Secondary Battery", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) pp512-513.
- 8) M. Uchiyama, S. Slane, E. Plichta, M. Salomon, "Vanadium-Molybdenum Oxides and Their P_2O_5 Glasses as Intercalation Cathodes for Rechargeable Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) pp36-42.
- 9) G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang, L. Li, " $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ Secondary Batteries -Synthesis and Characterization of an Amorphous Form of the Cathode", *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) pp2365-2370.
- 10) M. Isono, S. Okada, J. Yamaki, "Synthesis and electrochemical characterization of amorphous Li-Fe-P-B-O cathode materials for lithium batteries", *J. Power Sources*, **195** (2010) pp593-598.
- 11) K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, "A fast synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ crystals via glass-ceramic processing and their battery performance", *J. Power Sources*, **196** (2011) pp9618-9624.
- 12) U. Hoppe, Behavior of the packing densities of alkali germanate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **248** (1999) pp11-18.
- 13) K. Shinozaki, K. Hashimoto, T. Honma, T. Komatsu, "TEM analysis fo crystal structure of metastable BiBO_3 (II) phase formed in glass by laser-induced crystallization", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **35** (2015) pp2541-2546.

- 14) K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu, “New oxyfluoride glass with high fluorine content and laser patterning of nonlinear optical BaAlBO₃F₂ single crystal line”, *J. Appl. Phys.*, **112** (2012) pp(093506-1)-(093506-7).
- 15) K. Sun, M. L. Huggins, “Energy additivity in oxygen-containing crystals and glasses II”, *J. Phys. Chem.*, **51** (1947) pp438-443.
- 16) P. J. Bray, J. G. O’Keefe, “Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses”, *Phys. Chem. Glasses*, **4** (1963) pp37-46.
- 17) N. S. McIntyre, “X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides”, *Analytical Chem.*, **49** (1977) pp1521-1529.
- 18) A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, “Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds”, *Surf. Interface Anal.*, **36** (2004) pp1564-1574.
- 19) A. R. Hanifi, A. Genson, M. J. Pomeroy, S. Hampshire, “Independent but Additive Effects of Fluorine and Nitrogen Substitution on Properties of a Calcium Aluminosilicate Glass”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (2012) pp600-606.
- 20) R. D. Shanon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) pp751-767.
- 21) E.-T. Kang, M.-J. Kim, J.-H. Byun, S.-M. Lee, “The ionic conductivity and structure of Li₂O-ZrO₂-SiO₂ glasses”, *Phys. Chem. Glas.*, **49** (2008) pp90-96.
- 22) A. Levasseur, M. Kbal, P. Hagenmuller, “Elaboration and characterization of lithium conducting thin film glasses”, *Solid State Ionics*, **9-10** (1983) pp1439-1444.
- 23) S. W. Martin, C. A. Angell, “DC and AC conductivity in wide composition range Li₂O-P₂O₅ glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, **83** (1986) pp185-207.
- 24) S. N. Salama, Z. S. El Mandouh, “Electrical conductivity data of some iron-containing glass-ceramic”, *Third Euro-Ceramics*, **2** (1993) pp1205-1210.
- 25) E. Mansour, H. Doweidar, G. El-Damrawi, Y. M. Moustafa, “Mixed alkali effect in polaronic conducting iron borate glasses”, *J. Mat. Sci.*, **39** (2004) pp4325-4329.
- 26) T. Okada, T. Honma, T. Komatsu, “Synthesis and Li⁺ ion conductivity of Li₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses and glass-ceramics”, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) pp1443-1448.
- 27) Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. In Progress in Chemometrics Research, Pomerantsev A. L., Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2005, pp. 89–102 (the program is available online at <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>).
- 28) H. Hirashima, T. Yoshida, R. Brueckner, “Redox equilibria and constitution of polyvalent ions in oxide melts and glasses”, *Glastech. Ber.*, **61** (1988) pp283-292.
- 29) O. L. Anderson, D. A. Stuart, “Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods”, *J. Am. Ceram.*, **37** (1954) pp573-580.

- 30) M. Nocuń, “Structural studies of phosphate glasses with high ionic conductivity”, *J. Non-Cryst. Solids*, **333** (2004) pp90-94.
- 31) U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz, “The dependence of structural peculiarities in binary phosphate glasses on their network modifier content”, *J. Non-Cryst. Solids*, **192-193** (1995) pp28-31.
- 32) U. Hoppe, “A structural model for phosphate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, **195** (1996) pp138-147.
- 33) X. Yu, D. E. Day, G. J. Long, R. K. Brow, “Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, **215** (1997) pp21-31.
- 34) J. H. Park, G. J. Min, H. S. Song, “FT-IR spectroscopic study on structure of CaO-SiO₂ and CaO-SiO₂-CaF₂ slags”, *ISIJ Inter.*, **42** (2002) pp344-351.
- 35) B. O. Mysen, “Iron and phosphorus in calcium silicate quenched melts”, *Chem. Geo.*, **98** (1992) pp175-202.
- 36) M. Kyoto, Y. Ohoga, S. Ishikawa, Y. Ishiguro, “Characterization of fluorine-doped silica glasses”, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) pp2738-2744.
- 37) N. Shimodaira, K. Saito, A. J. Ikushima, “Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperatures”, *J. App. Phys.*, **91** (2002) pp3522-3525.
- 38) A. L. Allred, “Electronegativity values from thermochemical data”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17** (1961) pp215-221.
- 39) 電気化学会編、“第 6 版電気化学便覧”、丸善出版株式会社(2013)、pp86-94、§2.4.3 高温状態図。
- 40) P. W. Wang, L. Zhang, “Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra”, *J. Non-Cryst. Solids*, **194** (1996) pp129-134.
- 41) S.-H. Jeong, J. Nishii, H.-R. Park, J.-K. Kim, B.-T. Lee, “Influence of fluorine doping on SiO_xF_y films prepared from a TEOS/O₂/CF₄ mixture using a plasma enhanced chemical vapor deposition system”, *Surf. Coat. Tech.*, **168** (2003) pp51-56.
- 42) M. Kasrai, D. S. Urch, “Electronic structure of iron(II) and iron(III) fluorides using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies”, *J. Chem. Soc. :Faraday Trans. 2*, **75** (1979) 4522-1531.
- 43) Y. R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, *CRC Press*, 2007.
- 44) C. Li, L. Gu, J. Maier, “Enhancement of the Li Conductivity in LiF by introducing Glass/Crystal Interfaces”, *Adv. Funct. Mater.*, **22** (2012) pp1145-1149.
- 45) H. Li, G. Richter, J. Maier, “Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries”, *Adv. Mater.*, **15** (2003) pp736-739.

- 46) F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci, “Carbon metal fluoride nanocomposites-High-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries”, *J. electrochem. Soc.*, **150** (2003) ppA1318-A1327.

第 5 章

総括

第5章 総括

本研究では、溶融急冷法(ガラス結晶化法)によるリチウムイオン二次電池の新規正極材料の創製について取り組んだ。特に、元素戦略上有利な鉄およびケイ素を含むリチウム鉄ケイ酸塩組成に注目し、結晶化機構の解明、 Li(Fe,Mn)SiO_4 の創製、ガラス正極の創製と評価を行った。以下に、各章の目的と結果を記す。

●第1章 序論

本章では、研究背景となるリチウムイオン二次電池、および代替正極材料の研究・開発状況や重要性について述べた。また、代替正極材料の創製の手法としてガラス結晶化法(溶融急冷法)や、ガラスを LIB 正極として利用する有用性を示した。そして、本研究対象であるリチウム鉄ケイ酸塩組成についての特徴を記述し、本論文の目的である結晶化機構の解明、新規正極材料 Li(Fe,Mn)SiO_4 およびケイ酸塩ガラス正極の創製の意義を述べた。

●第2章 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価

本章では、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 三元系における結晶化機構、ならびに電気化学特性の解明を行った。調査組成は $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$ ($x=0\sim3$, $y=0\sim2$, $z=0\sim3$) として、析出結晶相および電気化学特性を評価した。また、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系について体系的にまとめることで組成と各種物性との関係を明らかにし、電気伝導度の制御と新規(未知)結晶の析出に成功した。電気伝導度は $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の減少により向上し、 $\text{LiFeSi}_{0.5}\text{O}_4$ 結晶量論組成において最大値 $1.7\times 10^{-1}\text{Scm}^{-1}$ を示した。

加えて、本章では特に LiFeSiO_4 結晶量論組成($x=y=1$, $z=2$)の結晶化機構に注目し、時間-温度-変態(TTT, Time-Temperature-Transformation)図を提案し、冷却速度と析出結晶相ならびに各種物性との関係を明らかにした。これにより、本組成における TTT 図の提案に成功し、冷却条件による析出結晶相ならびに電気伝導度の制御に成功し、最大で $4.4\times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ を記録した。一方で、電池性能に関しては冷却速度の減少により、著しく悪化することを確認した。この原因としては、冷却速度の低下に伴う LiFeSiO_4 以外の結晶相の析出によると考えられ、電池性能向上のためには目的結晶のみの結晶化度を増加させる必要があることを示した。

●第3章 Mn 置換 Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製と電気化学特性評価

本章では電気化学特性の向上を目的に、熔融急冷法により Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製を試みた。調査組成は $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{MnO}_2 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%)とし、 $x=0-7.5$ の範囲において目的結晶 Li(Fe,Mn)SiO_4 の創製に成功した。一方で、 $x=10-25$ の組成においては熔融急冷によりガラス化し、結晶化時の雰囲気制御により異なる結晶が析出することを明らかにした。還元雰囲気下熱処理ではオリビン型 (Fe,Mn)SiO_4 結晶が、大気雰囲気下熱処理ではスピネル型 $\text{Li(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$ 結晶が析出した。

電気伝導度に関しては $\text{Mn}(x)$ の増加に伴い減少する傾向を確認し、室温(25°C)における電気伝導度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1} - 2.4 \times 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ を示した。また、 $x=2.5-7.5$ 組成の急冷固化試料は、電気伝導度の Arrhenius プロット時に変曲点を示し、主伝導機構(主伝導母体)が結晶からガラスに変化したことが示唆された。電池特性については、急冷試料に対して初期充放電試験を行った。目的結晶析出組成($x=0-7.5$)において実測放電容量は Mn 置換量により変化し、 $x=2.5$ で極大値 50mAhg^{-1} (未置換($x=0$)試料に対して 1.7 倍向上)を示した。また、急冷時にガラス化した試料($x=10$)において、最大の放電容量 83mAhg^{-1} (未置換($x=0$)試料に対して 2.8 倍向上)を確認し、充放電により Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶が析出したことにより放電容量が向上したことを明らかにした。以上より、Mn の置換により放電容量の向上が可能であることを明らかにした。一方で、Mn 置換による平均放電電圧の向上は明確に確認できなかった。この原因としては、充放電曲線が電極状態(正極電極材の表面形態)に強く影響を受けたためであると推測される。

●第4章 リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価

本章ではリチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製、ならびにガラス構造と電気化学特性の関係の解明を試みた。ガラス構造との関係を明らかにするために、同組成のホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ならびにガラス中の Fe^{3+} の還元を施したガラスを作製した。加えて、ガラス構造の破壊により Li^+ イオン移動度や充放電特性が向上すると考え、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の創製と電気化学特性評価を試みた。調査組成は、それぞれ $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)$ (mol%、415LFS、415LFB、415LFP とそれぞれ呼称)、 $(40-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 2x\text{LiF} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ (mol%、LFSF と呼称)とした。

今回、415LFS、415LFB、415LFP ガラスを作製し、 T_p 以下における結晶化挙動と結晶化開始温度を明らかにした。ガラスの結晶化を引き起こさずに、ガラス中の Fe^{3+} の還元可能な最適な温度(415LFS、415LFB : 350°C 、415LFP : 400°C)を確認し、XPS 測定結果により、還元熱処理によりバルク内部($\sim 310\mu\text{m}$)まで Fe^{3+} の還元が生じていることを明らかにした。還元熱処理前後のガラス試料について物性評価を行い、ガラス中の Fe^{2+} 価数の割合($R(\text{Fe}^{2+})$)の増加に伴い密度(充填率)および電気伝導に関する活性化エネルギーは増加し、室温(25°C)における電気伝導度は低下することを確認した。この理由は、還元熱処理によるガ

第5章 総括

ラス構造($[\text{FeO}_x]_n$ の配位数)変化のよることを明らかにした。電池特性に関しては、415LFS、415LFBにおいて放電容量の向上を確認した。これは、還元熱処理によりガラス構造が変化(6 配位 Fe^{2+} の増加)し、 Li^+ の第 2 近接に Fe^{2+} が存在する(= Fe^{2+} の第 2 近接に Li^+ が存在する)割合が増加したことで充放電可能な Li^+ 量が増えたためであると考察した。一方で、415LFP においては還元熱処理により放電電圧が向上し、リン酸ガラス構造が Q2 構造から主に Q1 および Q0 構造に変化したことが影響し、この様な結果になったと考えられる。以上より、ガラス構造と電気化学物性の関係を明らかにした。加えて、充放電前後正極の XRD、XPS 測定により、リチウム鉄ケイ酸ガラスがガラス状態のまま充放電反応に寄与していること、充放電反応時の電荷補償はガラス中の $\text{Fe}^{2+/3+}$ が担っていることを明らかにし、リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが LIB 正極として利用可能であることを初めて明らかにした。

LFSF 系に関しては、ガラス化範囲、結晶化挙動、ならびに電気化学特性を明らかにした。 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)組成において、 $x=0-15$ ではガラス化、 $x=20$ では LiF 結晶と未知結晶(微量)が急冷中に析出することを確認した。全ての急冷試料において熱処理(結晶化)による弗ケイ酸塩結晶の析出は認められず、 $x=0-10$ においては低温での熱処理により未知結晶が、 $x=15-20$ においては LiF が初相として析出した。ガラス試料のラマン測定、XPS 測定ならびに T_g の値より、フッ素の置換によりガラス構造(M-O-M, M=Fe,Si)が切断されることを明らかにした。 $x=0-15$ 試料において、フッ素置換により電気伝導度は向上し、 $x=10$ で極大値 $2.4 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ を記録した(無置換試料($x=0$, $2.1 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$)と比較しておよそ 10 倍向上)。また、 $x=15$ 試料については、 $x=10$ 試料と比較して電気伝導度は低下した。電池特性は、 $x=0-15$ 組成範囲において、フッ素の置換に伴い放電容量および放電電位は向上した。ガラス試料($x=0-15$)における電気化学特性(電気伝導度、電池特性)の変化は、ガラス構造変化(ガラス中のリチウムの結合様式(存在状態)の違い)が大きく影響していると考えた。特に、 $x=15$ ガラス試料では他の弗ケイ酸塩ガラスと比較して Li-F 結合が強固であったために明確な平坦電位が確認できたと考えられる。一方で、急冷中に LiF 結晶が析出した結晶・ガラス複合体試料($x=20$)は、 $x=15$ ガラス試料と比較して、電気伝導度ならびに電池特性ともに低下した。これは電気伝導度の低い LiF 結晶の析出によると考えられる。また、充放電前後の XRD 測定により、LiF/Fe を利用したコンバージョン反応は生じておらず、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが充放電に寄与していることを明らかにした。以上より、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが LIB 正極として利用可能であること、ケイ酸塩ガラス正極においてフッ素置換による電気化学特性の向上に有効であることを初めて明らかにした。

第 5 章 総括

本研究では、リチウムイオン二次電池用新規ケイ酸塩系ガラスセラミックス正極材料の創製ならびに評価を目的に、リチウム鉄ケイ酸塩系ガラスセラミックスについて研究を行った。第 2 章では、結晶化機構ならびにガラス化範囲と電気化学特性評価を行い、析出結晶相と電気化学特性の関係を明らかにした。第 3 章では、 LiFeSiO_4 結晶の電池特性の改善を目的に研究を行い、新規正極結晶 Li(Fe,Mn)SiO_4 の創製および電池特性の向上に成功した。第 4 章では、ケイ酸塩ガラス正極の創製を試み、リチウム鉄ケイ酸塩ガラスが LIB 正極として動作可能であることを実証した。加えて、ガラス構造と電気化学特性の関係を明らかにし、ガラス中の Fe^{3+} の還元やフッ素置換により電池特性の向上が可能であることを示した。いずれの試料(正極)も「熔融急冷法(ガラス結晶化法)」により作製しており、固相法などの合成手法と比較して短時間・簡便に試料合成が可能なため、産業的にも有利であると考えられる。

本成果により、熔融急冷法(ガラス結晶化法)は新規結晶の合成手法としてだけでなく、各種条件(組成、冷却速度など)により物性を制御することが可能であることを示した。また、ケイ酸塩ガラス正極の開発に成功し、ガラス構造と物性の関係を明らかにした。ガラスは結晶と比較して、非常に簡便に合成できることや柔軟な組成設計が可能であることから、本研究により新規正極材料の開発に繋がる新たな観点を示したと結論づける。

原著論文

第 2 章

- 題目 : “Formation Behavior and High Electrical Conductivity of Metastable Lithium Iron Silicate Crystals in Rapid Quenching of $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ Melts”
- 著者 : T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu
- 発表誌名 : *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**[3], pp. 835-842, 2014

第 3 章

- 題目 : “Electrochemical performance of composites of spinel-type $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ nanocrystals and glassy phase synthesized by quenching of melts”
- 著者 : T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu
- 発表誌名 : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**[1], pp. 26-32, 2015

第 4 章

- 題目 : “Electrochemical performance as cathode of lithium iron silicate, borate and phosphate glasses with different Fe^{2+} fractions”
- 著者 : T. Togashi, T. Honma, K. Shinozaki, T. Komatsu
- 発表誌名 : *J. Non-Cryst. Solids.*, **436**, pp. 51-57, 2016

研究発表・業績等

(1) 国際学会発表 7 件

題目： Relationship between the formation behavior of spinel-type lithium iron silicate crystals and cooling condition in melting method

発表者： ○T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu

学会名： 10th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Goslar (Germany), September 23-26, 2012, Abstract. p.109

題目： Relationship between the Formation Behavior and Cooling Conditions for Melts in the Composition of Spinel-Type Lithium Iron Silicate Crystals

発表者： ○T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu

学会名： The 2ND INTERNATIONAL GIGAKU CONFERENCE IN NAGAOKA, Nagaoka (Japan), June 21-23, 2013, Abstract. p.131 (GP-33)

題目： Synthesis and Battery Performance of Spinel-Type Lithium Iron Manganese Silicate Crystals

発表者： ○T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu

学会名： 38th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach (USA), January 26-31, 2014, Abstract. p.65 (ICACC-S6-P053-2014)

題目： Variation of iron valence state in lithium iron silicate glasses by annealing in reducing atmosphere and their electrochemical properties

発表者： ○T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu

学会名： 39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach (USA), January 25-30, 2015, Abstract. p.8 (ICACC-S6-006-2015)

題目： Preparation of lithium-iron-fluorosilicate glass cathodes and those electrochemical properties

発表者： ○T. Togashi, T. Honma, K. Shinozaki, T. Komatsu

学会名： 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Nagaoka (Japan), October 11-14, 2015, Abstract. p.59 (P4)

題目： Preparation of lithium-iron-fluorosilicate glass cathodes and their battery performance

発表者： ○T. Togashi, K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu

学会名： The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Nagaoka (Japan), November 18-21, 2015, Abstract. p.143 (FU-P4)

題目： Preparation and battery performance of lithium-iron-fluorosilicate glass cathode

発表者： ○T. Togashi, K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu

学会名： 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach (USA), January 24-29, 2016, Abstract. p.59 (ICACC-S6-022-2016)

(2) 国内学会発表 14件

題目： 溶融固化によるスピネル型 LiFeSiO_4 結晶の創製と電気伝導度評価

発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行

学会名： 平成 23 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、日本大学工学部(福島県)、2011 年 10 月、講演要旨集、p.8 (1A-08)

題目： 溶融固化によるスピネル型 LiFeSiO_4 結晶の創製と電気伝導度評価
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 第 17 回高専シンポジウム in 熊本、崇城大学市民ホール・熊本市
国際交流会館(熊本県)、2012 年 1 月、講演要旨集、p.204 (KE16)

題目： 溶融法によるスピネル型リチウム鉄シリケート結晶の作製と冷却条件との関係
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 日本セラミックス協会 2012 年年会、京都大学(京都府)、2012 年 3 月、
講演要旨集、p.300 (3D31)

題目： リチウム鉄シリケート系ガラスにおける析出結晶と電気伝導度
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 第 53 回 ガラスおよびフォトニクス材料討論会、
北海道大学 学術交流会館(北海道)、2012 年 10 月、講演要旨集、p.50
(P1-4)

題目： リチウム鉄ケイ酸塩結晶へのマンガン置換の効果と電気特性
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 第 51 回 セラミックス基礎科学討論会、仙台国際センター(宮城県)、
2013 年 1 月、講演要旨集、p.242 (2E14)

題目： リチウム鉄ケイ酸ガラスからの未知新規結晶の析出と充放電特性
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 第 52 回 セラミックス基礎科学討論会、ウイנקあいち(愛知県)、
2014 年 1 月、講演要旨集、p.227 (2E17)

題目： リチウム遷移金属ケイ酸ガラスの結晶化による新規結晶の創製と電気化学特性
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 2014 年 電気化学会第 81 回大会、関西大学千里山キャンパス（大阪府）、2014 年 3 月、講演要旨集、p.351 (3Q05)

題目： リチウム鉄ケイ酸ガラス活物質の電気化学特性と還元熱処理による影響
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 応用物理学会北陸・信越支部 第 2 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、信州大学工学部 SASTec3 階(長野県)、2014 年 7 月、講演要旨集、p.25 (P-03)

題目： リチウム鉄ケイ酸ガラスの価数状態と電気化学特性
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県)、2014 年 9 月、講演要旨集、2C08

題目： Battery performance of glass cathode with lithium iron silicate and other glass system
発表者： ○T. Togashi, T. Honma, K. Shinozaki, T. Komatsu
学会名： 第 55 回 ガラスおよびフォトニクス材料討論会 英語セッション、東京工業大学(東京都)、2014 年 11 月、講演要旨集、p.23 (OB-04)

題目： リチウム鉄ケイ酸ガラスの価数状態と電気化学特性
発表者： ○富樫拓也、本間剛、小松高行
学会名： 第 55 回 電池討論会、国立京都国際会館(京都府)、2014 年 11 月、講演要旨集、p.147 (2B13)

題目： ガラス-結晶混合粉を原料とした LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 結晶の合成と電気化学特性
発表者： ○富樫拓也、仲丸達也、篠崎健二、本間剛、小松高行
学会名： 日本セラミックス協会 2015 年年会、岡山大学 津島キャンパス(岡山県)、2015 年 3 月、講演要旨集、1P127

題目： フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラス正極の作製と電気化学特性評価
発表者： ○富樫拓也、篠崎健二、本間剛、小松高行
学会名： 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム、富山大学 五福キャンパス(富山県)、2015 年 9 月、講演要旨集、2Q18

題目： フッ素置換によるリチウム鉄珪酸ガラスの電気化学特性の向上
発表者： ○富樫拓也、篠崎健二、本間剛、小松高行
学会名： 第 56 回 ガラスおよびフォトンクス材料討論会、ウインクあいち(愛知県) 2015 年 11 月、講演要旨集、p.41 (PA-03)

(3) 特許

- ・ 特願 2011-535366、特許 第 5446017 号、「リチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法」、本間剛、小松高行、富樫拓也、2010 年 10 月出願、2014 年 1 月取得
- ・ 特願 2011-130817、特開 2013-004181、「リチウムイオン二次電池用正極活物質およびその製造方法」、小松高行、本間剛、富樫拓也、2011 年 6 月出願、2013 年 1 月公開

(4) その他

- ・ 平成 23 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 優秀発表賞、2011 年 10 月受賞
- ・ 平成 24 年度 長岡技術科学大学 修士課程成績優秀者表彰、2013 年 3 月受賞
- ・ 平成 24 年度 長岡技術科学大学 材料開発工学専攻 修士論文発表会 優秀発表賞、2013 年 3 月受賞
- ・ The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka “Best Poster Presentation Award”、2013 年 6 月受賞
- ・ 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids “Best Presentation Award”、2015 年 10 月受賞
- ・ 旭硝子奨学金 奨学生
- ・ 日本学術振興会 特別研究員

(5) 主著以外の論文

- ・ T. Honma, **T. Togashi**, H. Kondo, T. Komatsu, H. Yamauchi, A. Sakamoto, T. Sakai, "Tin-phosphate glass anode for sodium ion batteries", *APL mat.*, **1** (2013) pp (052101-1)-(052101-6).
- ・ T. Honma, N. Ito, **T. Togashi**, A. Sato, T. Komatsu, "Triclinic $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ glass-ceramics with high current density performance for sodium ion battery", *J. Power Sources*, **227** (2013) pp31-34.
- ・ T. Honma, A. Sato, N. Ito, **T. Togashi**, K. Shinozaki, T. Komatsu, "Crystallization behavior of sodium iron phosphate glass $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+0.5x}\text{P}_2\text{O}_7$ for sodium ion batteries", *J. Non-Cryst. Solids*, **404** (2014) pp26-31.
- ・ T. Honma, **T. Togashi**, N. Ito, T. Komatsu, "Sodium Iron phosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ Glass-ceramics for sodium ion battery", *Ceram. Engineer. Sci. Proc.*, **34** (2014) pp33-40.
- ・ T. Honma, M. Okamoto, **T. Togashi**, N. Ito, K. Shinozaki, T. Komatsu, "Electrical conductivity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glass and fabrication of glass-ceramic composites with NASICON type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ", *Solid State Ionics*, **269** (2015) pp19-23.

謝辞

本研究の遂行と論文の完成において、多大なるご助言、ご鞭撻を賜りました小松高行 教授ならびに本間剛 准教授に深く感謝いたします。

本論文の審査および完成にあたり貴重なご意見を頂きました、石橋隆幸 准教授、田中諭 准教授、岡元智一郎 准教授に深く感謝いたします。また、透過型電子顕微鏡、収束イオンビーム法について御指導賜りました、篠崎健二 助教、元長岡技術科学大学機械系 大石敬一郎 准教授、レーザー粒度分布測定装置をお貸しいただいた小林高臣 教授に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行において多くの御助言、並びに研究に対する姿勢を御指導いただきました、OLED Material Solutions 株式会社 坂本明彦 氏、北海道大学 中西貴之 助教、株式会社リチウムエナジー アンド パワー株式会社 長嶺健太 氏、日本電気硝子株式会社 鈴木太志 氏、コーニングジャパン株式会社 木岡桂太郎 氏、ならびに研究室の卒業生の皆様に深く感謝いたします。また、実験に関しての御助言のみならず、研究生活を楽しいものにしていただきました、本研究室の井上太介 氏、王勇 氏には感謝の念が絶えません。又、ガラスの基礎、社会について広く学ばせていただきました、AGC 旭硝子中央研究所の皆様に深く感謝いたします。皆々様の、ますますの御発展御健勝をお祈り申し上げます。

研究生活を共にした、同期の井田博詞 君、井田達也 君、小川和喜 君に厚くお礼申し上げます。皆様には多々御迷惑をおかけしたことをお詫びすると共に、皆様のますますの御活躍、御健勝を心よりお祈り申し上げます。そして、研究生活をより一層楽しいものにさせていただきました後輩の皆様、本当にありがとうございました。今後ともよろしく願いいたします。

博士課程の研究に当たり、日本学術振興会特別研究員奨励費(研究課題番号：15J00795「ガラス正極活物質による次世代蓄電デバイス開発とハイブリッドガラス伝導体の創製」)の助成を受けました。深く感謝いたします。

最後に、ここまで学生生活を続けるに当たり、数々の援助と応援をしてくださった同級生の皆様、家族に深く感謝いたします。

平成 28 年 3 月

富樫 拓也 