

論文内容の要旨

氏 名 富樫 拓也

〔 論文題目：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 〕

本研究は、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(LIB)の新規正極材料の創製を主眼にしている。LIBは、良好な電池特性を有するためにモバイル機器の電源として主に利用されているが、現行の正極活物質には LiCoO_2 が用いられており、安全性、価格、環境負荷に問題がある。そのため、 LiCoO_2 に代わる新規正極活物質の開発が望まれており、本研究では、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た。本研究ではガラスセラミックスの結晶化機構を解明し、新規正極材料 Li(Fe,Mn)SiO_4 の創製・電池特性の向上に成功した。加えて、ケイ酸塩系ガラスがリチウムイオン二次電池正極として使用可能であること、ガラス構造と電気化学物性の関係を初めて明らかにした。学位論文の構成を以下に示す。

第1章では、本研究の背景、目的、意義について述べた。

第2章では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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 $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{Fe}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ ($x=0-3$, $y=0-2$, $z=0-3$) として、析出結晶相および電気化学特性を評価した。また、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比に強く依存することを明らかにし、 $\text{LiFeSi}_{0.5}\text{O}_4$ 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。

第3章では、電気化学特性の向上を目的に、溶融急冷法により Li(Fe,Mn)SiO_4 結晶の創製を試みた。調査組成は $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2$ (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、 $x=10-25$ の組成においては溶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。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。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} ($x=0$ の 1.7 倍) 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。

第 4 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 $40\text{Li}_2\text{O}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)$ (mol%)、 $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)とした。本研究により、ケイ酸塩ガラスならびにフッ素置換ケイ酸塩ガラスが LIB 正極に使用可能である事を初めて明らかにし、新規正極材料の創製に成功したと結論づけた。また、ガラス構造と電気化学物性の関係を明らかにし、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た。加えて、還元熱処理により Fe^{2+} の第 2 近接に Li^+ が存在する割合が増加し、充放電容量が向上することを示した。

フッ素置換ケイ酸塩ガラスに関しては、 $x=0-15$ ではガラス化、 $x=20$ では LiF 結晶と未知結晶が急冷中に析出することを確認した。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、 $x=0-15$ 組成範囲(ガラス)においてフッ素置換による電気伝導度の向上を明らかにした($x=10$ で極大値 $2.4 \times 10^{-8} \text{Scm}^{-1}$ 、 $x=0$ の約 10 倍)。また、電池特性についてもフッ素の置換に伴い放電容量および放電電位の向上を確認した。 $x=0-15$ における電気化学特性の変化は、ガラス構造変化が大きく影響していることを示唆した。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。

第 5 章では本論文を総括した。本研究により、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た。