

マンガンスピネル正極の モルフォロジー制御

平成 26 年度

三重大学 大学院 工学研究科

博士前期課程 2 年 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

松田 雄貴

目次

1. 序章

- 1-1 研究背景
- 1-2 正極活物質
- 1-3 研究目的

2. 実験

- 2-1 $\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ のキャラクタリゼーション
- 2-2 $\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の焼成
- 2-3 走査電子顕微鏡 (SEM) 解析
- 2-4 高温 XRD (HT-XRD) 測定
- 2-5 TG-DTA 測定
- 2-6 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の合成

3. 結果と考察

- 3-1 $\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の大気下焼成温度依存性
 - 3-1-1 各焼成温度における表面形態
- 3-2 HT-XRD 測定による XRD 回析パターン
 - 3-2-1 昇温過程での挙動
 - 3-2-2 降温過程での挙動
 - 3-2-3 測定前後のピークパターン比較
- 3-3 大気雰囲気下 TG-DTA 測定
 - 3-3-1 測定結果
 - 3-3-2 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ との比較
- 3-4 窒素雰囲気下 TG-DTA 測定
 - 3-4-1 測定結果
 - 3-4-2 昇温過程比較
 - 3-4-3 降温過程比較
- 3-5 窒素雰囲気下 HT-XRD 測定
 - 3-5-1 昇温過程での挙動
 - 3-5-2 降温過程での挙動
 - 3-5-3 中温域での挙動
 - 3-5-4 測定前後でのピークパターン比較
- 3-6 $\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の窒素雰囲気下焼成

4. 総括

5. 参考文献

一章 序論

1-1 研究背景

情報化の進む現代社会において、携帯電話やノート型パソコンのようなモバイル機器は急速の重要性は増していく一方である。特に資源保有国ではない日本は、京都議定書や東日本大震災を経て、酸性雨や温暖化に影響し、政治的・経済的な圧力を受けやすい石油資源から脱却し、再生可能エネルギーへの転換を求められている。自動車産業においても、米国で ZEV (Zero Emission Vehicle) 規制が一部のメーカーに対して施行され、規制対象の拡大が予定されていることが知られている。ハイブリッド自動車や電気自動車等のよりクリーンな自動車の開発はメーカーの競争力に直接つながるため、精力的な開発が行われている。政治の分野では、制度面の賛否両論はあるものの、太陽光発電を普及させるべく固定価格買い取り制度を導入しその普及に尽力している。このように、再生可能エネルギーを利用した持続可能な社会の実現に向け、日本では国を挙げて取り組んでいるのである。これらに必要なものが電力貯蔵デバイスとしての二次電池である。二次電池は私たちの身の回りにある携帯電話やパソコンのような小型機器から陸上では自動車、海上では船、空の世界では航空機、さらには宇宙船といった特殊な環境まで、幅広い分野で活躍している。電池のさらなる高機能化、低コスト化が求められていることは疑いの余地がない。具体的には、できるだけ体積が小さく、軽量で、サイクル特性がよい二次電池が求められている。

その電池のなかでも。ノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器の普及にともない、幅広い分野で使用されているのがリチウムイオン電池である。

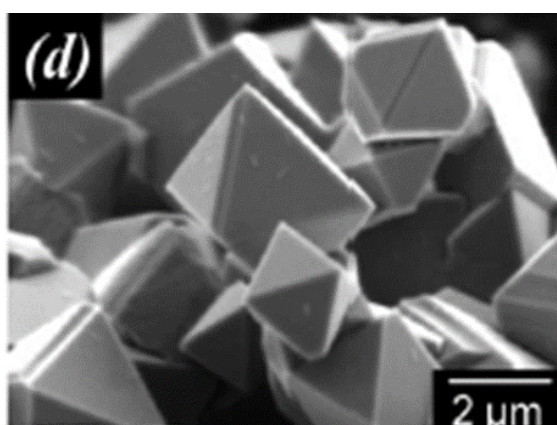
1-2 正極活物質

リチウムイオン電池は、電極材料と電解質材料の組み合わせによって、出力密度・エネルギー密度が大きく左右される。正極活物質材料としては、現在は LiCoO_2 系、 LiNiO_2 系、 LiMnO_4 系が知られている。現在は、合成が比較的容易で安全性も LiNiO_2 系材料より高いことが理由で LiCoO_2 系材料が主に使用されている。しかし Co の原料が高価で、産出国が限られているため、紛争や価格の高騰など、安定供給に不安がある。一方で、 LiMnO_4 は、 Co 系に比べて原材料費が $1/3 \sim 1/5$ と安価に抑えることができる。また、資源として豊富に存在し、世界中の多くの地域から容易に調達することができる。充電時に Ni 系や Co 系材料は Li が引き抜かれすぎると、母体結晶構造が崩れて二次電池としての機能を喪失する。一方で LiMnO_4 は、スピネル構造という、 LiNiO_2 や LiCoO_2 とは異なる構造をもち、充電時に正極材量から Li をすべて引き抜いても、結晶構造が変わらないという特性をもつ。このため、過充電に強いという特徴をもつ。また、高温域では Mn が溶出してしまう特性をもつが、スピネル構造の Mn の一部を Al に置換す

ることで、これを抑制できることが知られている。

1-3 研究目的

近年大阪一律大学の小槻らのグループの報告で活物質の結晶性を向上させ、表面形態をコントロールすることでサイクル特性が向上するという報告がなされている。次に示す図は小槻らのグループの論文からの引用で、粒子がきれいな正八面体の形をしていることが分かる。本研究では、 LiMn_2O_4 の Al 置換体である $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を使い、その表面形態を制御することを目的とした。



Ariyoshi et al. *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A281-A284

二章 実験

2-1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ のキャラクタリゼーション

今回、試料として使用した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ は GS ユアサ社より購入した LiMn204 のアルミ添加物を使用した。この試料は Fig. 2-1 に示すように、スピネル構造をもつ LiMn_2O_4 に一致するピークパターンであった。

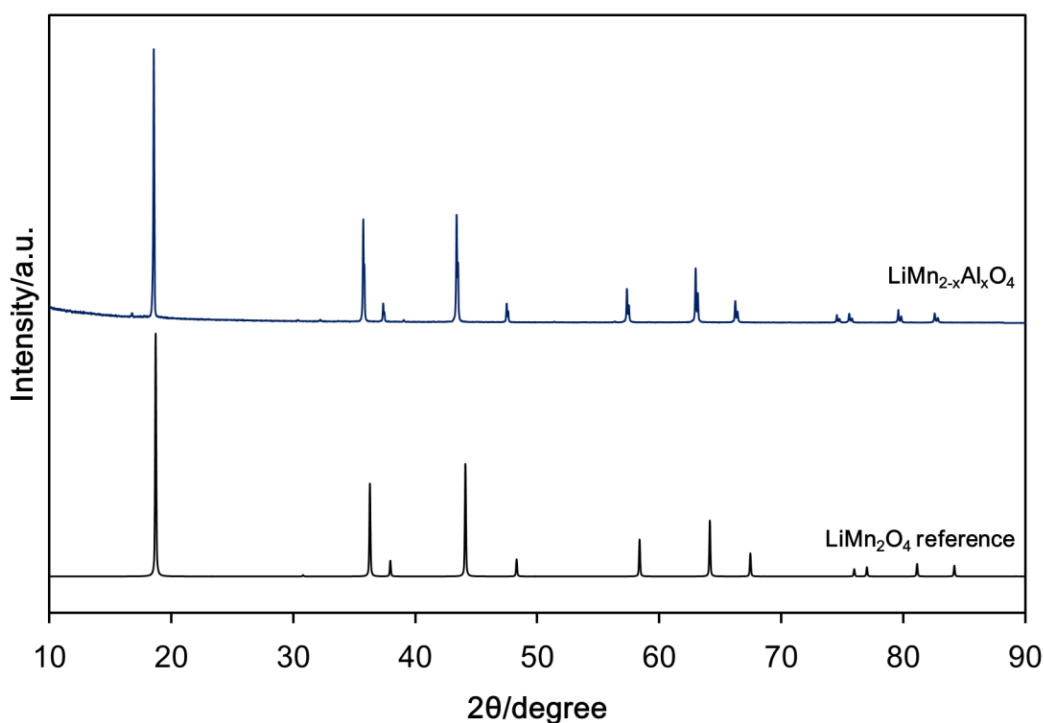


Fig. 2-1 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の LiMn_2O_4 リファレンスピークとの比較

2-2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の焼成

焼成条件を変え、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の焼成温度による表面形態の変化を調べた。 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を Au 板に乗せ、アルミナるつぼに入れ、Fig. 2-2 に示す条件で焼成した。5°C/min で昇温し、焼成温度を 700°C~1050°C の間で 50°C 刻みに設定、10hr 焼成した後、降温過程で酸素による再酸化を行うために 600°C で 24hr 保持、その後 5°C/min で降温した。

窒素雰囲気下での焼成では管状炉を使用した。Fig. 2-2 に示した条件で焼成温度を 700°C~900°C の間で 50°C 刻みに設定し、窒素雰囲気下で 5°C/min で昇温、3hr 焼成した後、大気雰囲気に切り替え 7hr 焼成した。こちらも降温過程での酸素による再酸化を行うために、600°C で 24hr 保持した後、5°C/min で降温した。

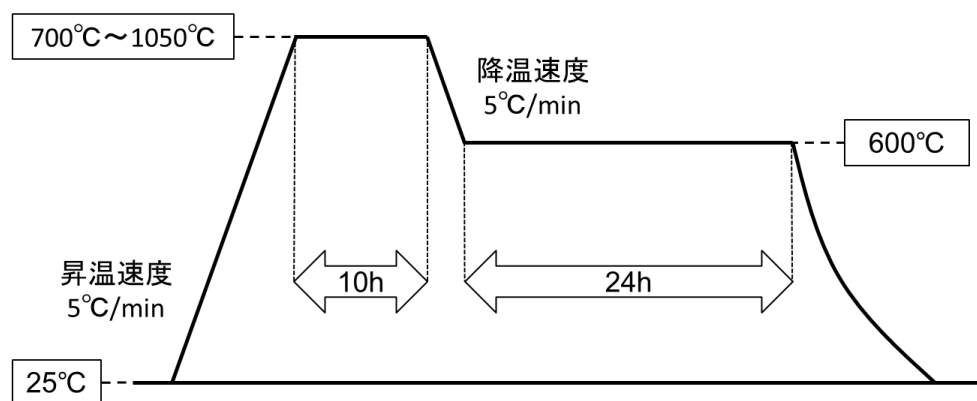


Fig. 2-2 $\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 焼成条件

2-3 走査電子顕微鏡（SEM）解析

試料の焼成前と焼成後の表面形態を観察するため、走査電子顕微鏡（scanning electron microscope, 以下 SEM と省略）を用いて観察した。本研究では（株）日立製作所 - 走査電子顕微鏡 S-4800 を用いて観察を行った。測定は Fig. 2-2 に示した焼成条件で、焼成前と 700°C、800°C、900°C、950°C、1000°C、1050°C の各温度で 10hr 大気雰囲気下焼成し、600°C で 24hr 保持し再酸化させたものについて行った。窒素雰囲気下では、Fig. 2-2 に示した焼成条件で 700°C、750°C、800°C、850°C、900°C、950°C の各温度で窒素雰囲気下 3hr 焼成した後、大気に切り替え 7hr 焼成し、600°C で 24hr 保持し再酸化させたものについて測定した。

2-4 高温 XRD（HT-XRD）測定

$\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の各焼成条件における結晶成長機構を調べるために、高温 XRD 測定（以下、HT-XRD 測定と省略）を行った。本研究では、Bruker の D8 ADVANTAGE を用いて同定を行った。測定は Fig. 2-3 に示すように、 Al_2O_3 製のステージ上に Au 板を敷き、その上に試料を乗せて測定した。管電圧 40kV、管電流 40mA で測定した。次に、測定条件を Fig. 2-4 に示す。大気下、窒素雰囲気下ともに昇温・降温速度を 5°C/min に設定し、昇温・降温過程で 500°C~800°C まで 100°C 刻みに測定し、900°C~1000°C の高温域では 50°C 刻みに測定した。試料全体が炉内の温度と等しくなるよう、各測定温度まで昇温してから測定までの間に、30min の保持時間を設けた。

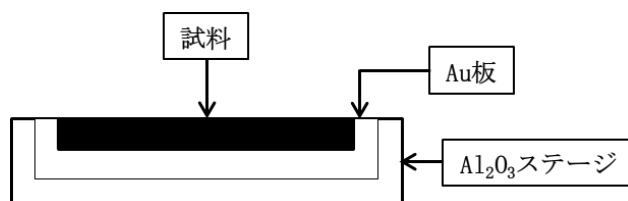


Fig.2-3 測定試料とステージ模式図

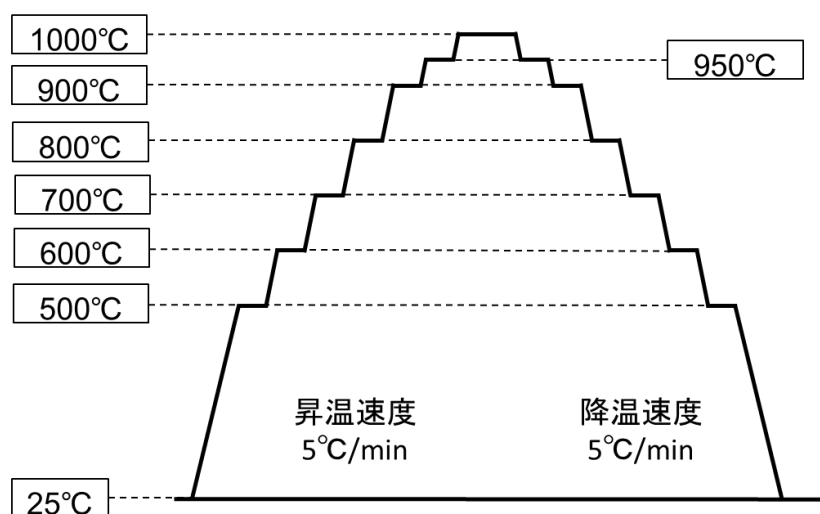


Fig. 2-4 HT-XRD 測定条件

2-5 TG-DTA 測定

HT-XRD 測定結果との比較を行うために大気雰囲気下、窒素雰囲気下で TG-DTA 測定を行った。測定には（株）リガクの Thermo plus EVO TG-8120 を使用した。焼成前の $\text{LiM}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を試料として、Au 製の PAN に入れ、Fig. 2-5 に示す温度プログラムに沿って測定した。昇温速度、降温速度を共に 5°C/min に設定し、1000°C で 30min 保持した。

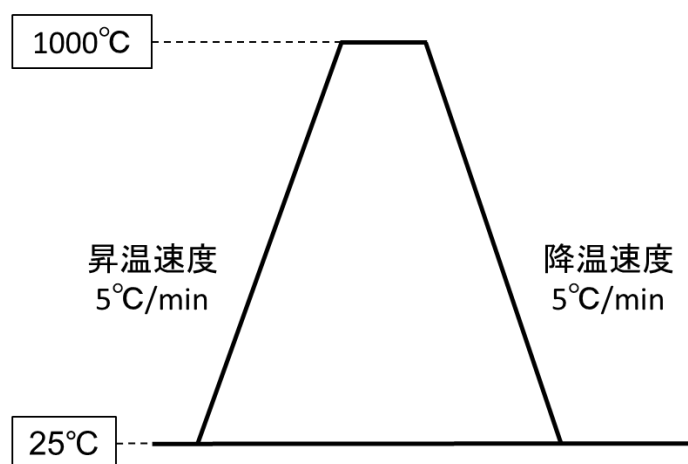


Fig. 2-5 TG-DTA 測定条件

2-6 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の合成およびキャラクタリゼーション

2-6-1 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の合成

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ と比較するために、正八面体への表面形態変化が既に報告されている $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ について DTA 測定を行った。まず、Fig.2-6 に示すような手順で $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ を合成した。 $[\text{NiMn}_3](\text{OH})_8$ をアルミナ坩堝に入れ、昇温速度を 5°C/min に設定し、500°C で 8hr 仮焼した。焼成後の試料を反応するだけの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と共に、30 分間乳鉢で混合した。その後、本焼として昇温速度を 5°C/min、降温速度を 1°C/min に設定し 800°C で 10hr 焼成した。

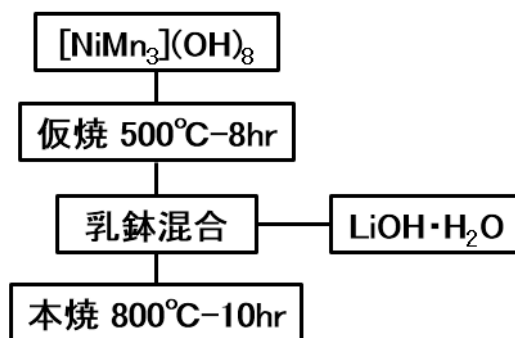


Fig. 2-6 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 合成手順

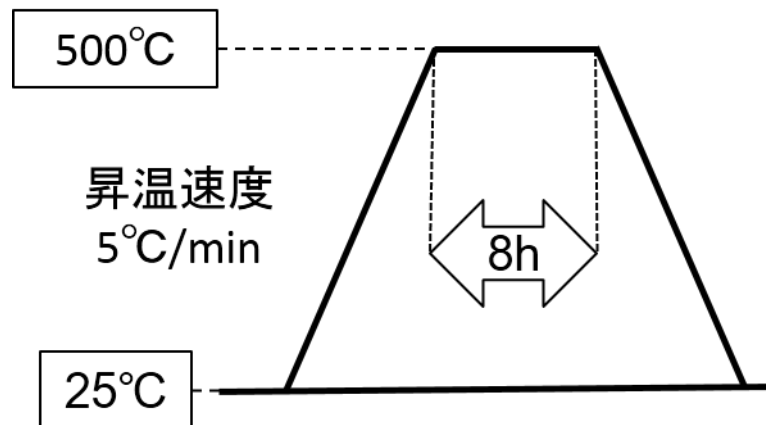


Fig. 2-7 仮焼条件

2-7 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の DTA 測定

合成した $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ について DTA 測定を行った。Fig. 2-7 に示した仮焼を行った後の試料と、反応するだけの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と共に、30 分間乳鉢で混合した。その後、Fig. 2-8 に示す条件で本焼を行いながら DTA 測定を行った。昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ に設定し 800°C で 10hr 焼成した。

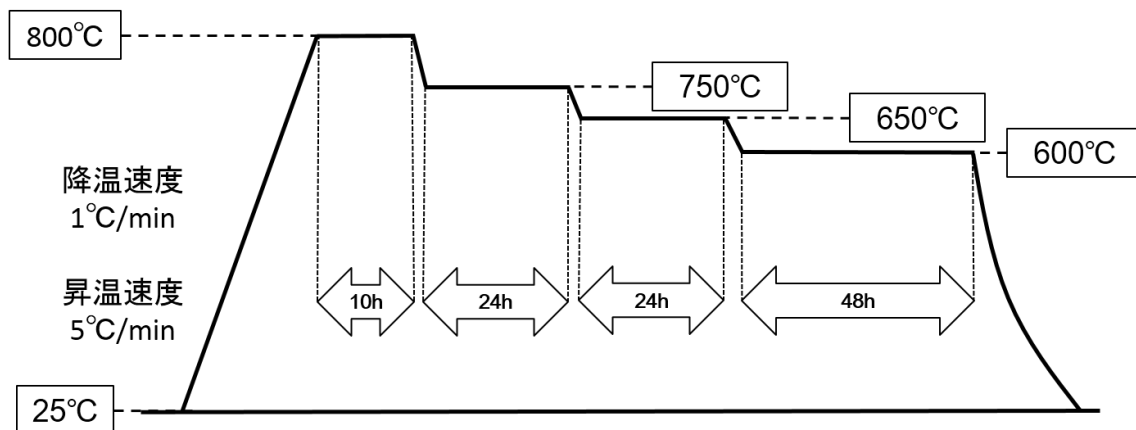


Fig. 2-8 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の DTA 測定条件

三章 結果と考察

3-1. LAMO の大気下焼成温度依存性

3-1-1. 各焼成温度における表面形態

Fig.3-1～Fig.3-9 に焼成前と、700℃～1050℃の範囲で 50℃刻みに焼成した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の SEM 像を示す。焼成前と比較すると、700℃で焼成したものは、一次粒子に大きな変化はなく、二次粒子の粒径にも変化がない。750℃で焼成したものは、一次粒子の粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ に成長している。800℃、850℃で焼成したものは、ともに一次粒子の粒径が $3\sim 4\mu\text{m}$ と、さらに大きく成長している。850℃からは、二次粒子同士の凝集が起こり始めることが分かった。950℃で焼成したものは、一次粒子がさらに成長し、明確な正八面体の形状に成長していることが分かる。800℃焼成したものに比べ、二次粒子同士の凝集もさらに強く起こっていることが分かる。焼成温度が 1000℃を超えると、一次粒子と二次粒子の区別がつかないほどに凝集し、確認できる粒子の粒径は $10\mu\text{m}$ より大きく成長している。また、一次粒子がどろっとした形状に変化している。また、1050℃で焼成したものは、正八面体の各頂点を削ぎ落とした様な表面形状に変化している。

これらのことから、焼成温度が上がるにつれ粒成長し、850℃から表面の形状に変化が出始めるとともに、二次粒子同士の凝集も起こり始めることが分かった。また、950℃で最も綺麗な正八面体になり、それ以上の温度では表面エネルギーがより安定な球体上に形状が変化している。これは 950℃が最も、表面形態が正八面体をとるために拡散しやすく、それ以上に安定な球状にはなりきれない、絶妙な温度であるからだと考えられる。

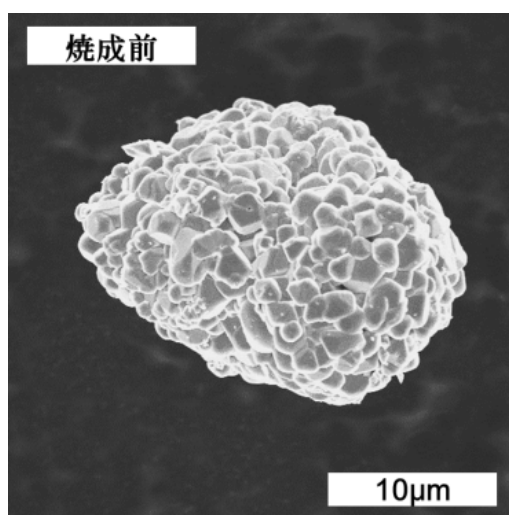


Fig. 3-1 焼成前の LAMO

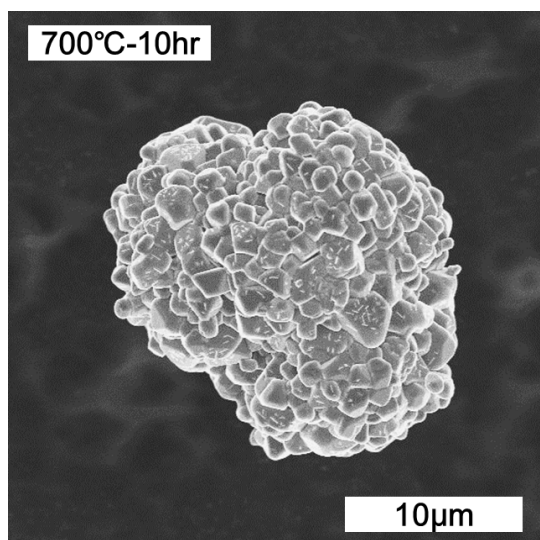


Fig. 3-2 700°C-10hr

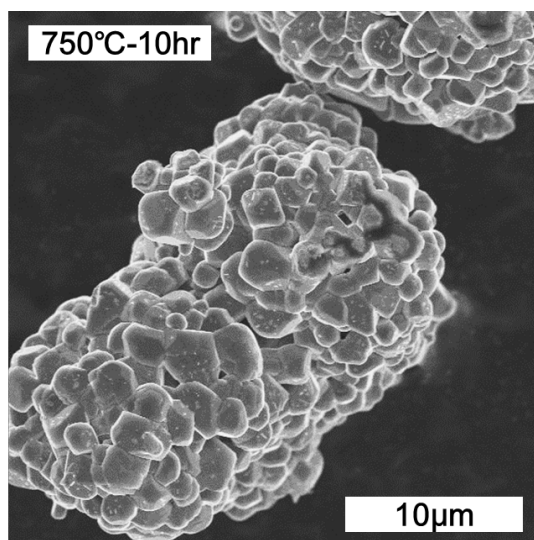


Fig. 3-3 750°C-10hr

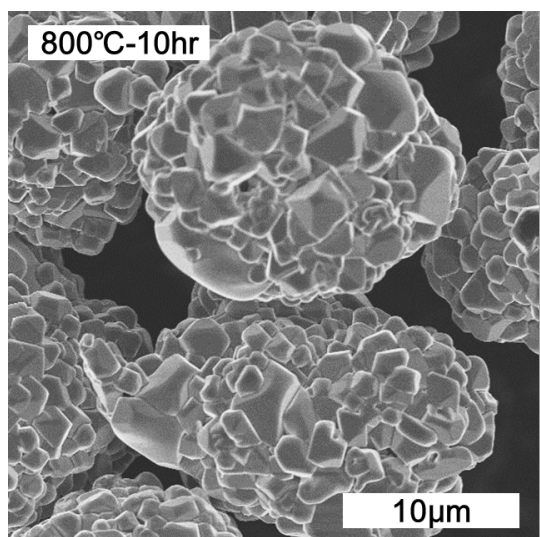


Fig. 3-4 800°C-10hr

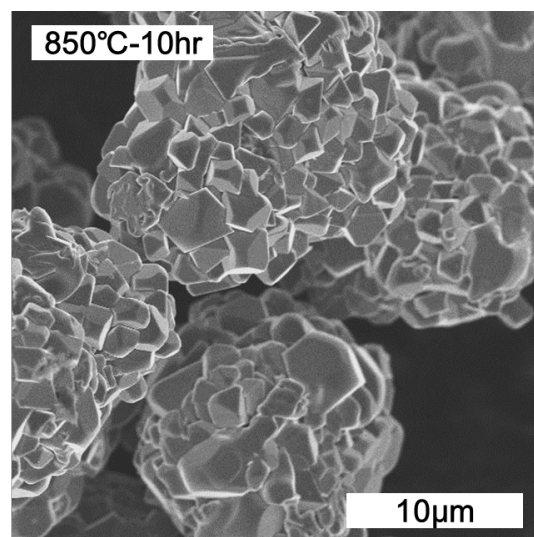


Fig. 3-5 850°C10hr

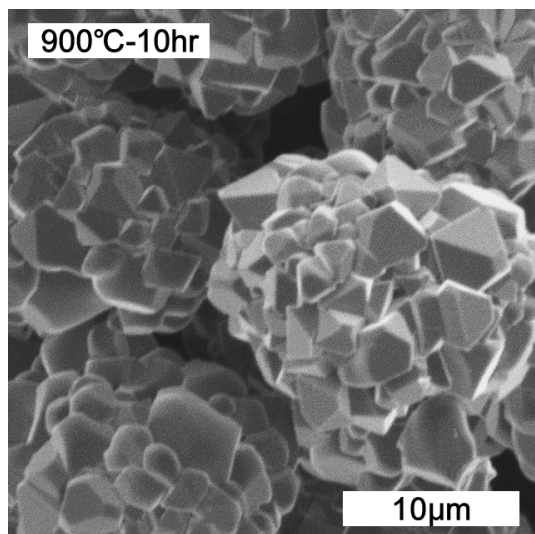


Fig. 3-6 900°C-10hr

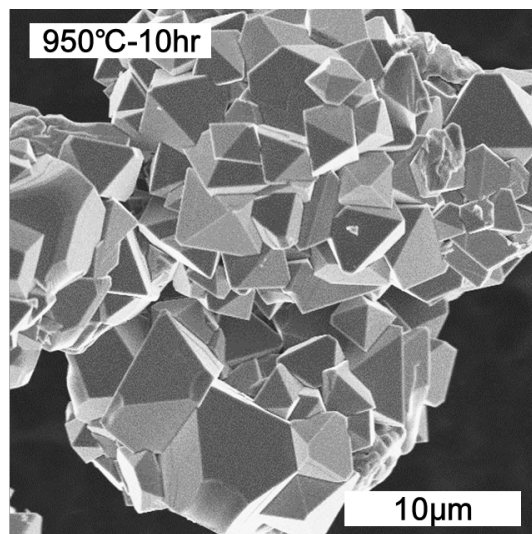


Fig. 3-7 950°C-10hr

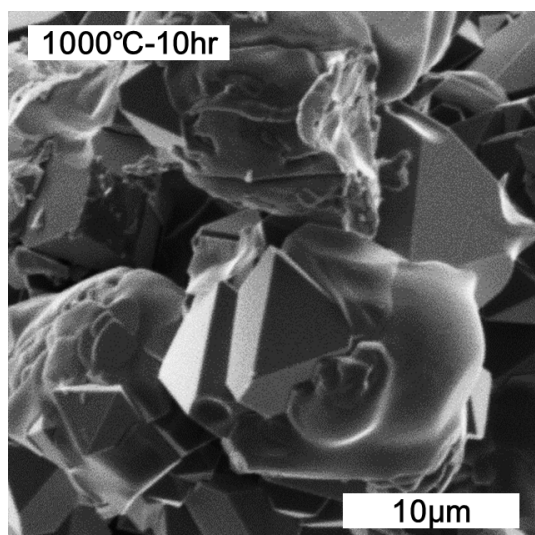


Fig3-8 1000°C-10hr

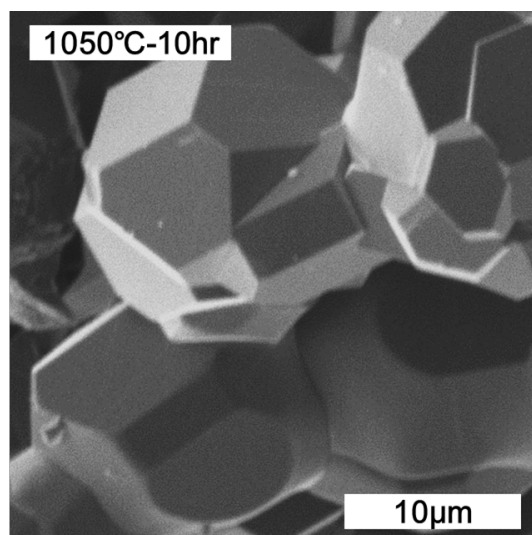


Fig. 3-9 1050°C-10hr

3-2. HT-XRD 測定による XRD 回析パターン

3-2-1. 昇温過程での挙動

3-1 で示した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の焼成温度による表面形態の変化を調べるため、HT-XRD を用いて各設定温度における XRD 測定を行った。Fig. 3-10 に 25°C～1000°Cの昇温過程の回析パターンを示す。

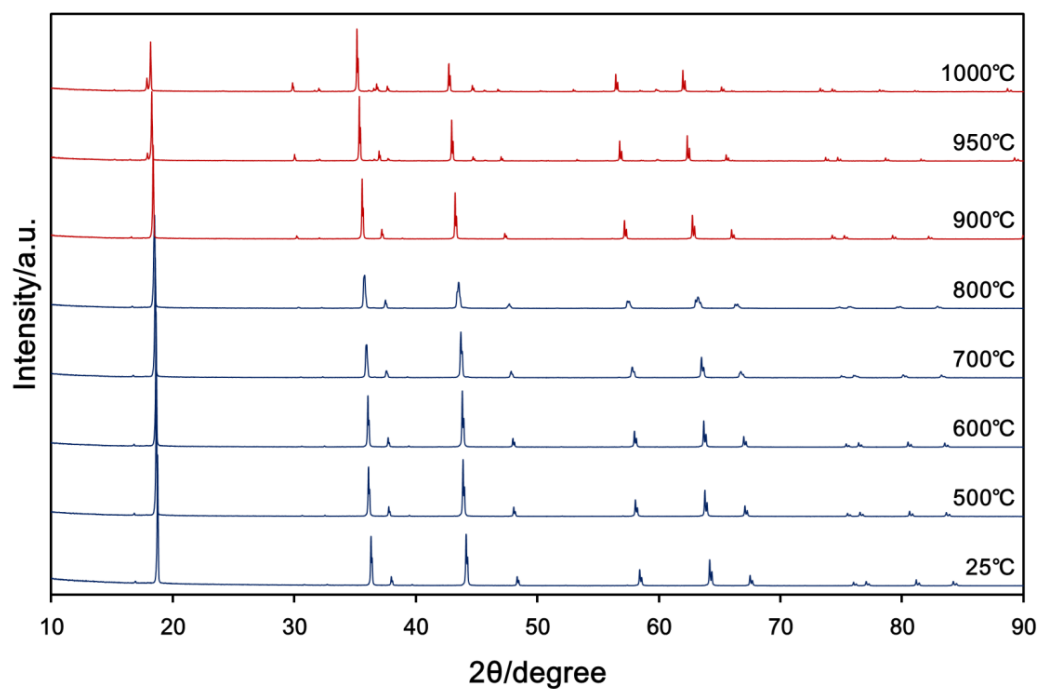


Fig3-10. HT-XRD 測定による昇温過程の回析パターン

測定結果から 800℃までスピネルに帰属するピークが確認された。900℃からは 30° 付近、32° 付近に新たなピークが出現し、36° 付近のピークがよりシャープになっていることが分かった。950℃からは、18° 付近、38° 付近、44° 付近に新たなピークが出現している。このうち 1000℃のピークに注目して、熱膨張によるピークシフトも考慮に入れて解析を行うと、 $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_{2.04}\text{O}_4$ (PDF01-073-5019) のピークパターンがほぼ一致した。この $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ は、Fig. 3-11 に示すように、スピネル構造のリチウムサイトにマンガンが配位した構造になっており、900℃以上の高温域でマンガンが拡散しカチオンミキシングが起こったと考えられる。

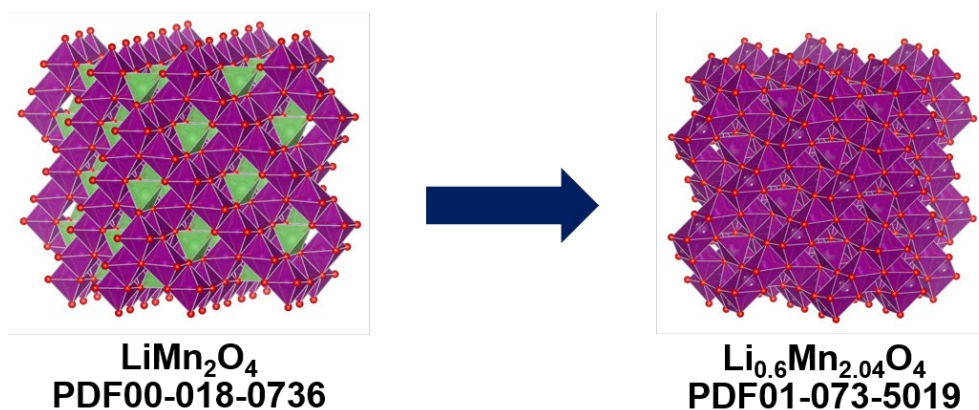


Fig. 3-11 昇温過程での $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の結晶構造変化

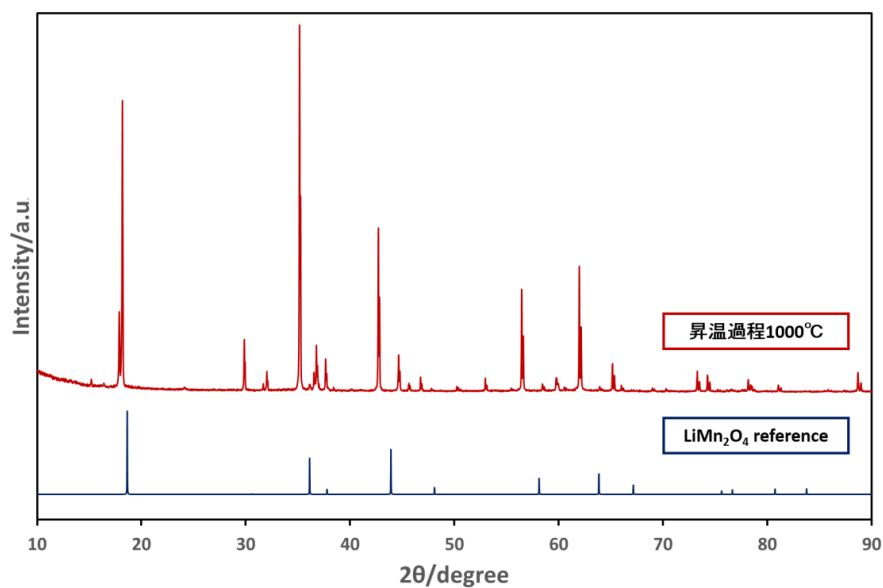


Fig. 3-12 昇温過程 1000°Cでのピーク

3-2-2 降温過程での挙動

Fig. 3-13 に 1000°C～25°Cの降温過程の XRD 測定結果を示す。

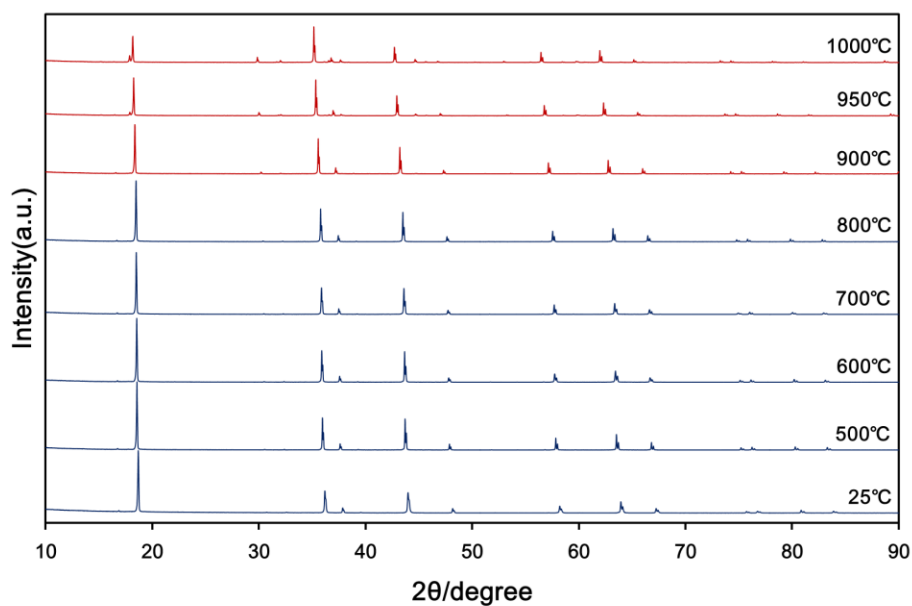


Fig. 3-13 HT-XRD 測定による降温過程の回析パターン

降温過程の XRD 測定から、昇温過程 900°Cから新しく出現した $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_{2.04}\text{O}_4$ のピークは、降温過程でも同じく 900°Cまでしか存在していない。900°Cより下の温度域ではマンガンの拡散が弱まり、もとの LiMn_2O_4 のスピネル構造へと戻ったと考えられる。

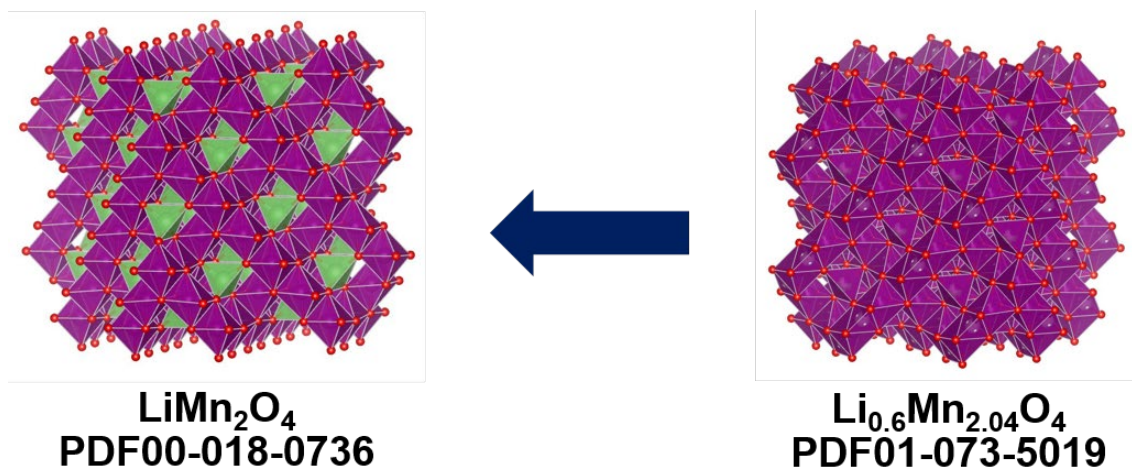


Fig. 3-14 降温過程での $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の結晶構造変化

3-2-3 測定前後でのピークパターン比較

Fig. 3-15 に、昇温過程 25°C と降温過程 25°C のピークパターン比較図を示す。

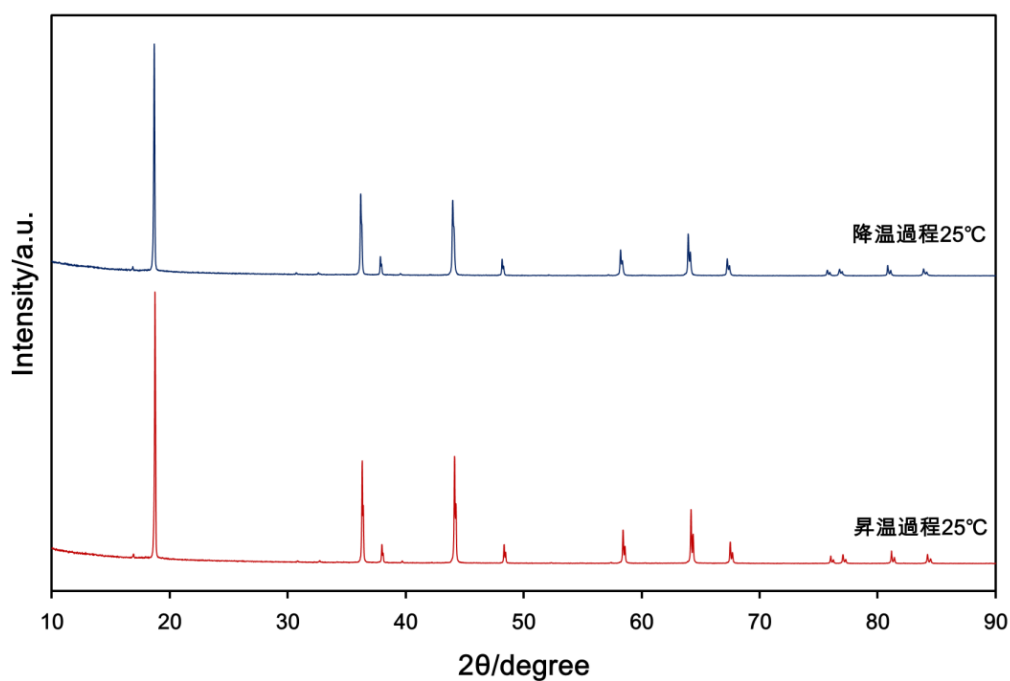


Fig. 3-15 HT-XRD 測定による昇温過程、降温過程それぞれ 25°C の回析パターン

Fig. 3-15 から、昇温過程 25°C と降温過程 25°C でのピークに変化がないことが分かった。これらのことから、この $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ は 900° を境にして、カチオンミキシングによって、Fig. 3-16 に示すように可逆的に相変態することが分かった。

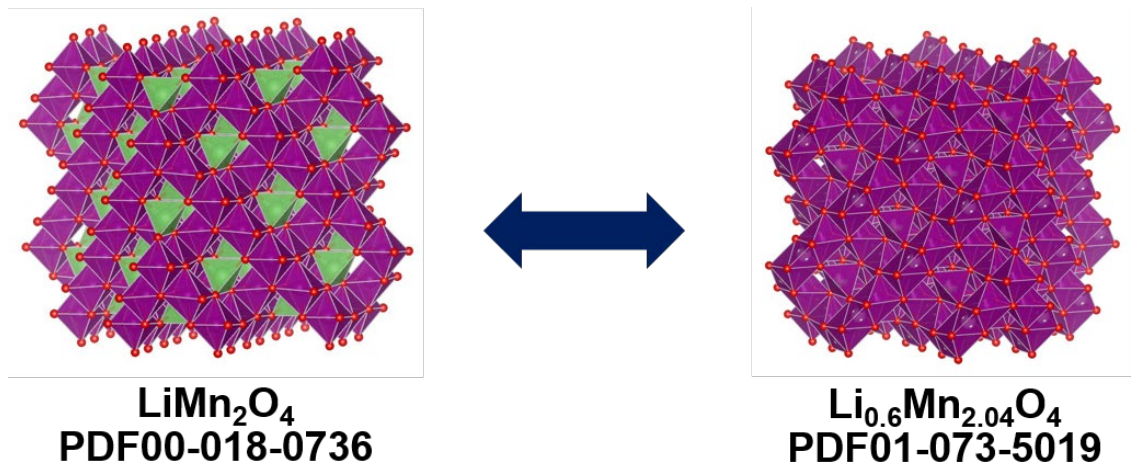


Fig. 3-16 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の可逆的な結晶構造変化

3-3 大気雰囲気下 TG-DTA 測定

3-3-1 測定結果

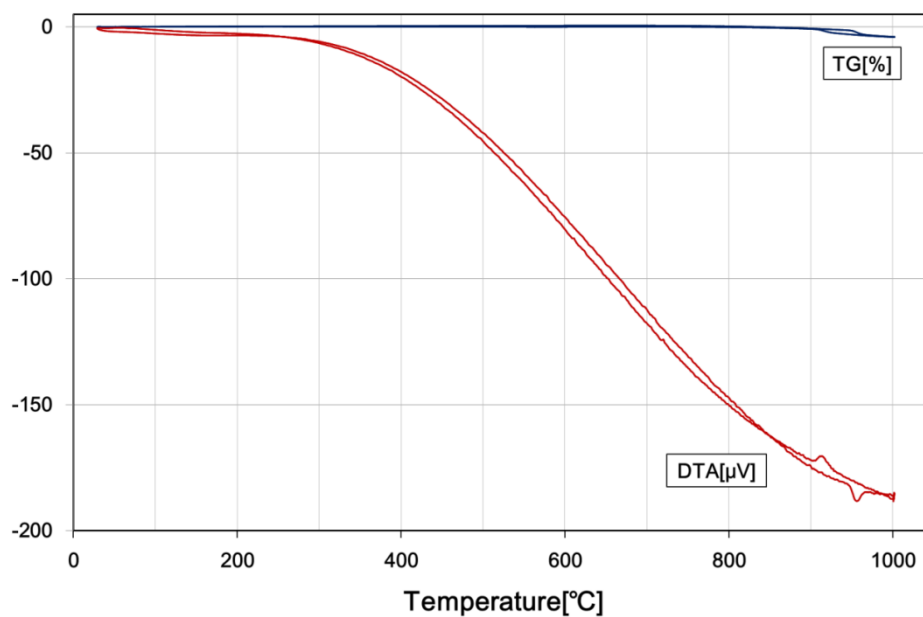


Fig. 3-17 大気雰囲気下での TG-DTA 測定結果

次に Fig. 3-18 に、便宜的に Fig. 3-17 の TG の測定値を変更し、高温域だけを拡大した図を示す。

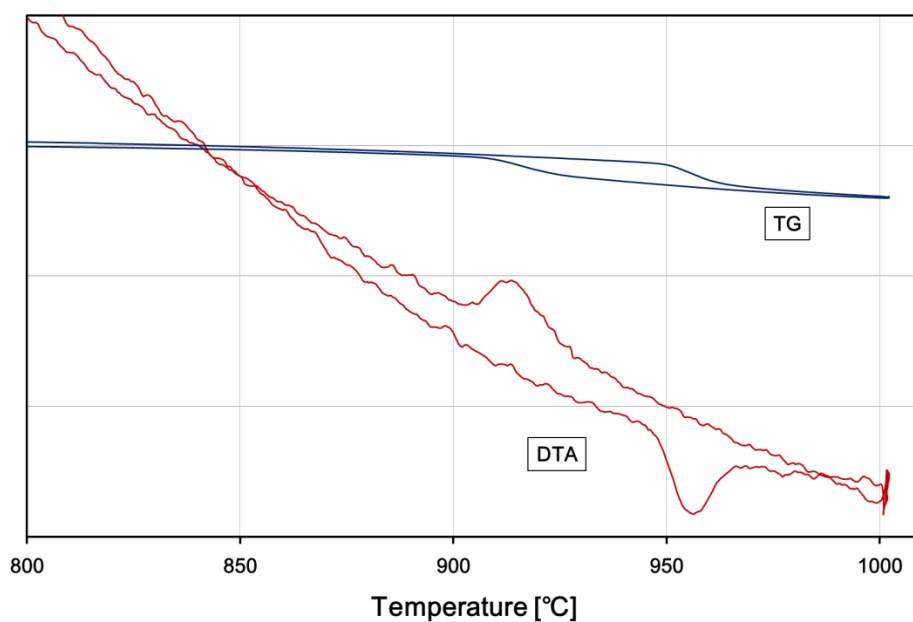


Fig. 3-18 大気雰囲気下 TG-DTA 測定結果 (Fig. 3-13 の拡大便宜図)

Fig. 3-17、Fig. 3-18 に示した TG-DTA 測定結果から、900°C～950°C を境にして重量が増減していることが分かった。また、重量の増減に伴って吸熱反応・発熱反応が起こっていることも分かった。この 900°C～950°C での変化は 3-1 の各焼成温度における SEM 像によって示した表明形態の変化や、3-2 の HT-XRD 回折パターン of the phase transition also consistent. これまでの結果から、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の表面形態変化の原因は、昇温過程で $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ からの酸素欠損、降温過程で $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の再酸化が起こっているからだと推察された。

3-3-2 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ との比較

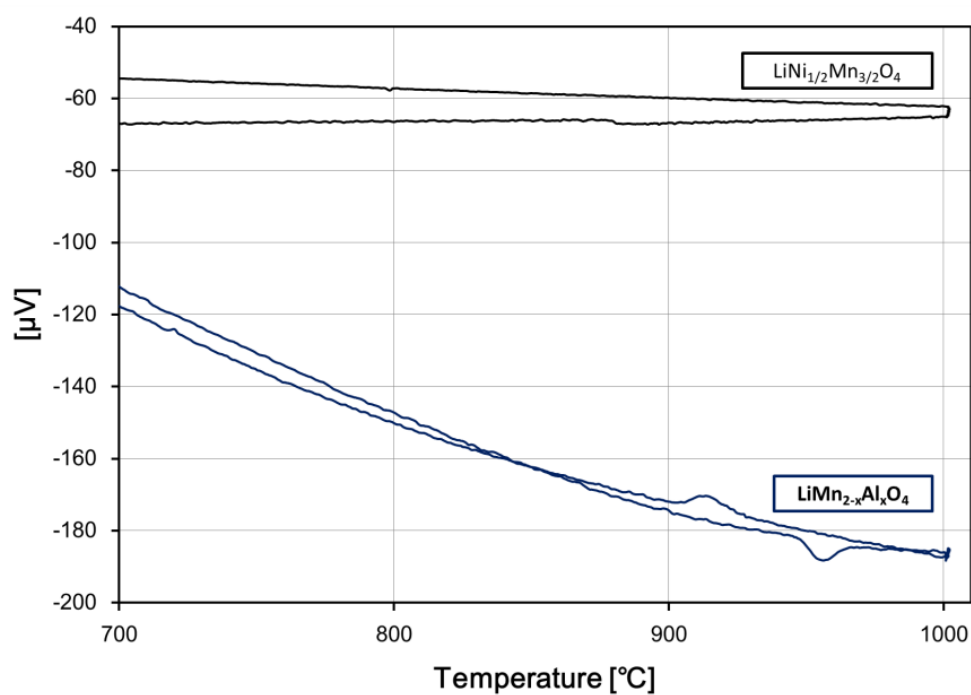


Fig. 3-19 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の DTA 測定結果比較図

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ と $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の DTA 測定結果を比較した。 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ は既に、正八面体の表面形態をとることが知られているが、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ と比較すると、可逆的な反応をしていないことが分かった。

3-4. 窒素雰囲気下 TG-DTA 測定

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の酸素欠損を議論するため、窒素雰囲気下での TG-DTA 測定を行った。Fig. 3-20 にその結果を示す。

3-4-1. 測定結果

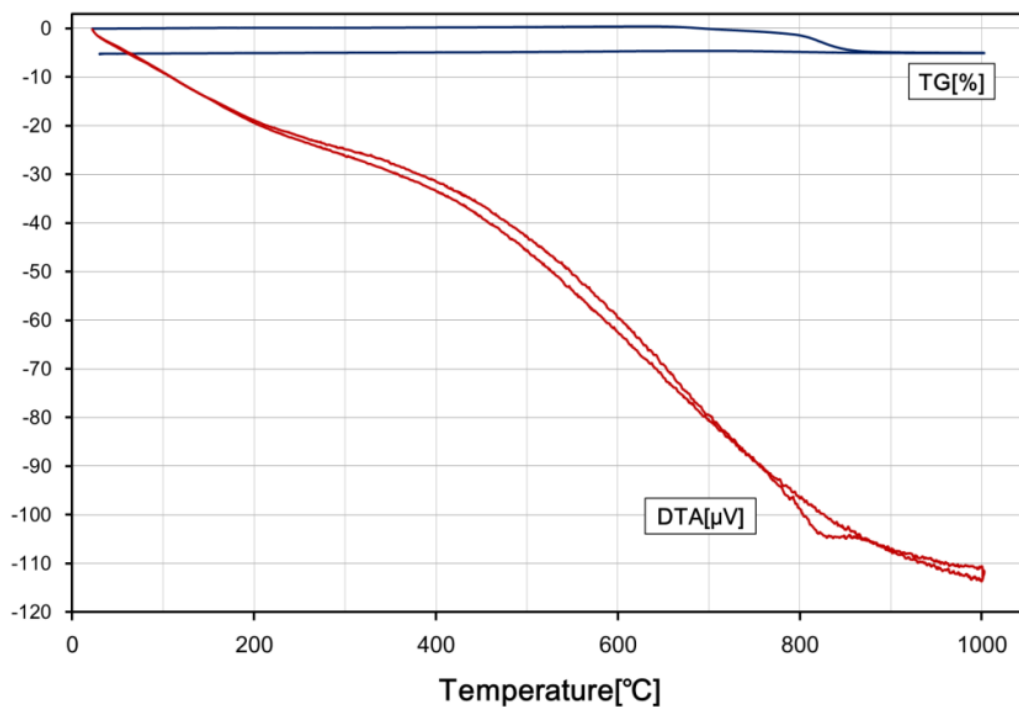


Fig. 3-20 窒素雰囲気下での TG-DTA 測定結果

昇温過程 800°C 付近で重量の減少が起こり、降温過程では重量の戻りがないことが分かった。これは、測定雰囲気が窒素で酸素分圧が低いため、昇温過程では大気雰囲気下と比べより低い温度で酸素欠損が起こるが、降温過程では酸素による再酸化が起こらないためだと考えられる。

次に、Fig. 3-21 に大気雰囲気下での DTA 測定結果と、窒素雰囲気下での DTA 測定結果を比較した図を示す。

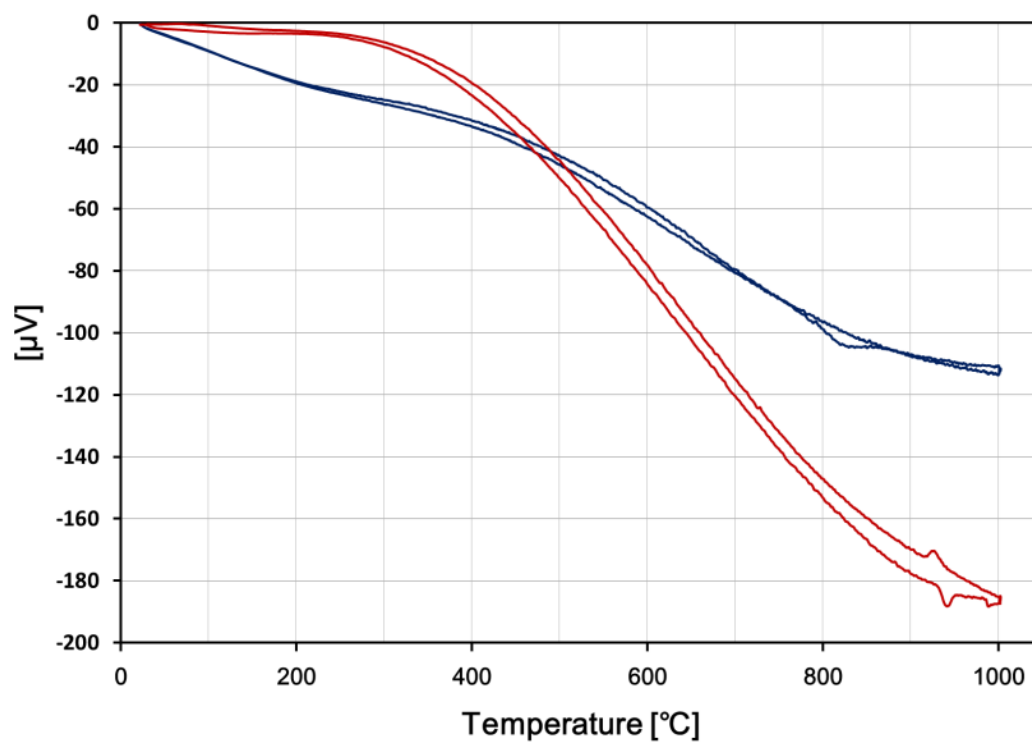


Fig. 3-21 大気雰囲気下と窒素雰囲気下における DTA 測定結果

3-4-2 昇温過程での挙動

Fig. 3-21 を詳しく議論するため、Fig. 3-22 に Fig. 3-21 に示した DTA 測定結果の内、700°C～1000°C の昇温過程を拡大した図を示す。

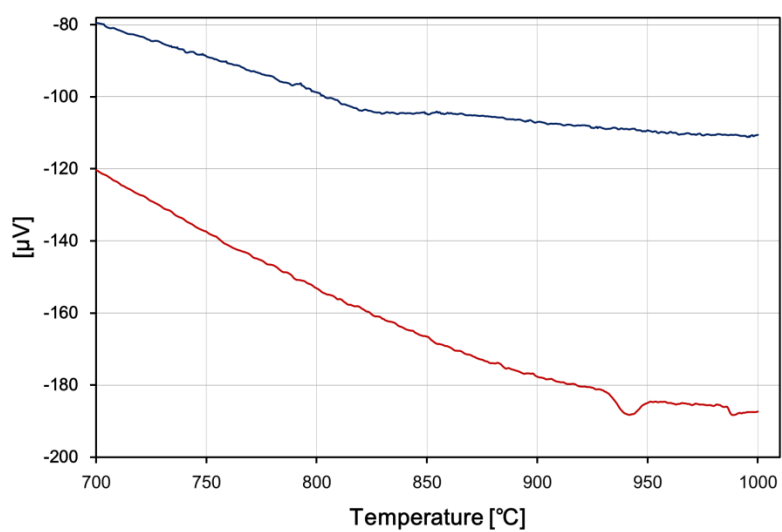


Fig. 3-22 700°C から 1000°C までの昇温過程比較図 (Fig. 3-19 の昇温過程拡大図)

Fig. 3-22 から、昇温過程では、大気雰囲気下で 900～950℃、窒素雰囲気下 800～850℃で吸熱反応が起こっていることが分かる。窒素雰囲気下では大気雰囲気下になら約 100℃低い温度で酸素欠損が起こっている。

3-4-3 降温過程比較

さらに、Fig. 3-23 に Fig. 3-21 に示した DTA 測定結果の内、1000℃～700℃の降温過程を拡大した図を示す。

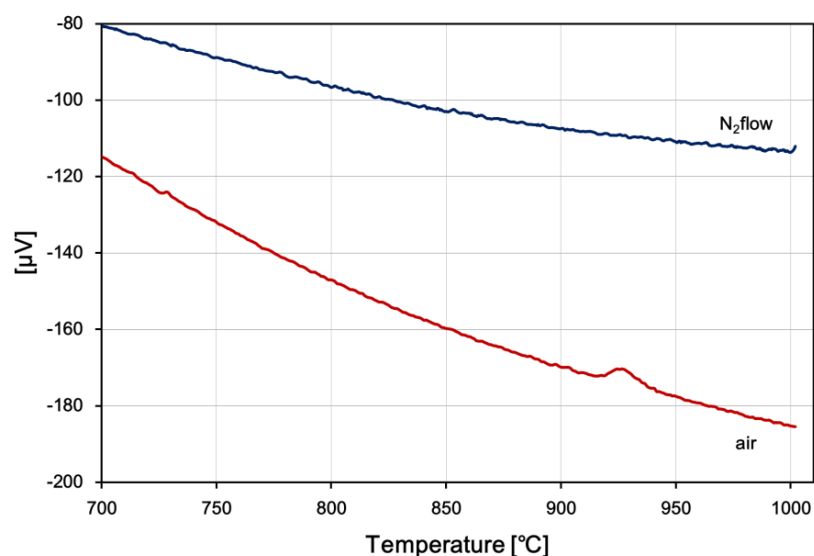


Fig. 3-23 1000℃から 700℃までの降温過程比較図 (Fig. 3-19 の拡大図)

Fig. 3-22、Fig. 3-23 から、降温過程において、大気雰囲気下では発熱反応が起こっているのに対し、窒素雰囲気下では起こっていないことが分かる。これは、先述した酸素による再酸化が起こらないためであると考えられる。

3-5 窒素雰囲気下 HT-XRD 測定

3-5-1 昇温過程での挙動

窒素雰囲気下で HT-XRD 測定を行った。Fig. 3-24 に窒素雰囲気下で行った昇温過程の HT-XRD 測定結果を示す。

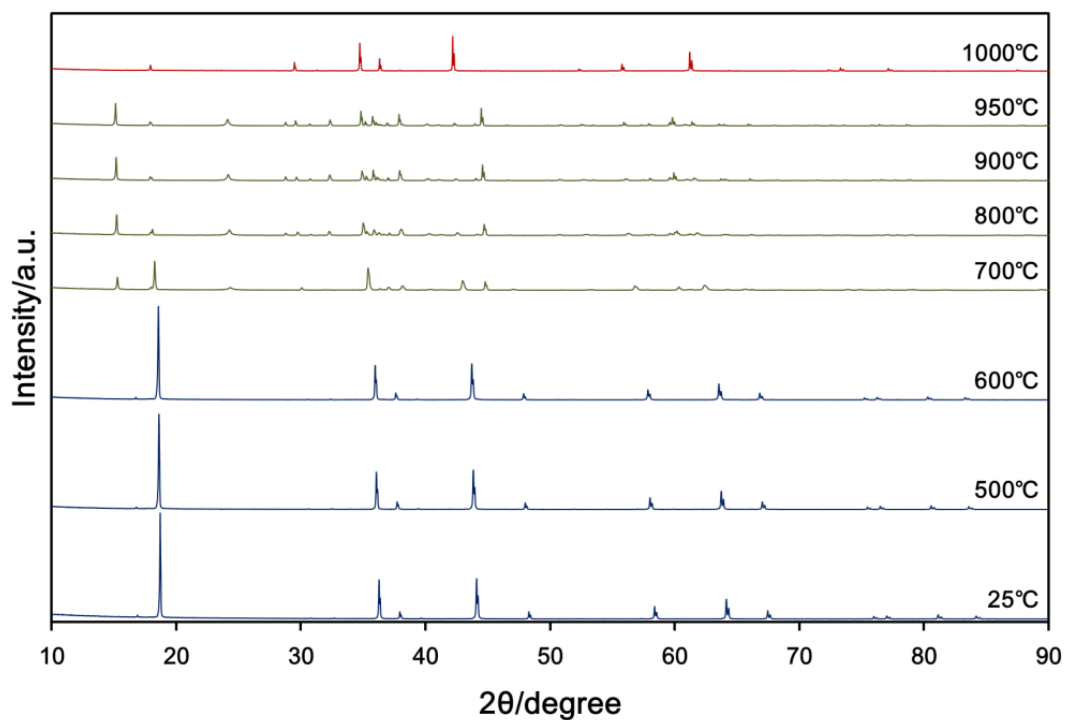


Fig. 3-24 窒素雰囲気下での HT-XRD 測定による昇温過程の回析パターン

Fig. 3-24 から、窒素雰囲気下では昇温過程 600℃まではスピネル相由来のピークを維持しているが、700℃を超えるとスピネル相由来のピークはその強度が急激に低下している。また、15° 付近、23° 付近に新しいピークが出現し、28° ～40° に微細なピークが出現している。1000℃では 15° 付近と 28° ～40° に存在していた細かなピークが消え、34° 付近、36° 付近、42° 付近、61° 付近にはっきりとしたピークが出現している。

この 700℃～950℃までのピークは Mn_3O_4 (PDF00-013-0162) と LiMnO_2 (PDF01-086-0351) の二つのピークの合成であり、1000℃では Mn_3O_4 (PDF00-013-0162) のピークのみとなっていることが分かった。

3-5-2 降温過程での挙動

次に、Fig. 3-25 に窒素雰囲気下で行った降温時の HT-XRD 測定結果を示す。

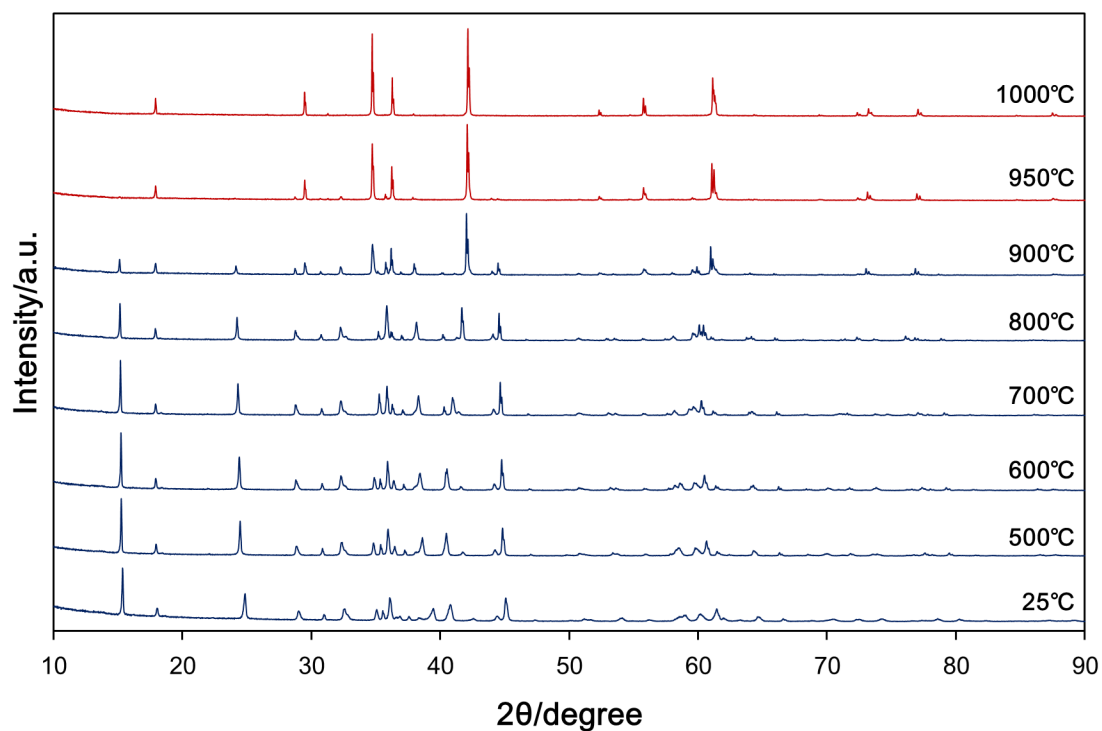


Fig. 3-25 窒素雰囲気下での HT-XRD 測定による降温過程の回析パターン

Fig. 3-25 から、降温過程で 950°C までは Mn_3O_4 (PDF00-013-0162) のピークのみで、900°C から新しいピークが出現し、25°C までピーク強度以外はほぼそのままであることが分かった。

3-5-3 測定前後でのピークパターン比較

Fig. 3-26 に窒素雰囲気下 HT-XRD 測定の、昇温過程 25°C と降温過程 25°C のピークパターン比較図を示す。

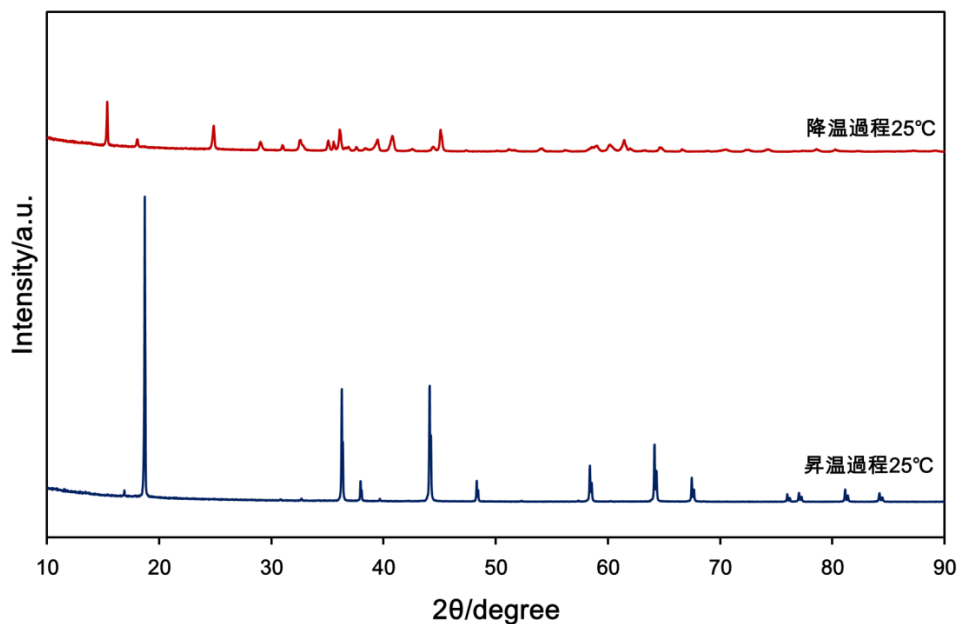


Fig. 3-26 窒素雰囲気下での昇温過程、降温過程それぞれ 25°Cにおける回折パターン

測定の前後に回折パターンが大きく異なっていることから、窒素雰囲気下では可逆的な相変態は起こらず、これは 3-4 で示した窒素雰囲気下 TG-DTA 測定での重量の戻りが無かったことと一致する。また次の Fig. 3-27 に示した、降温過程 25°Cでのピークパターン解析結果から、降温過程 900°C～25°Cでのピークは、 Mn_3O_4 (PDF00-001-1127) と LiMnO_2 の2つのピークが重なったものであることが分かった。またこの LiMnO_2 は Fig. 3-28 に示した結晶構造であった。窒素雰囲気下では、昇温過程 700°Cから Mn_3O_4 と LiMnO_2 の二相に分離し、降温しても相が分離したままになると分かった。

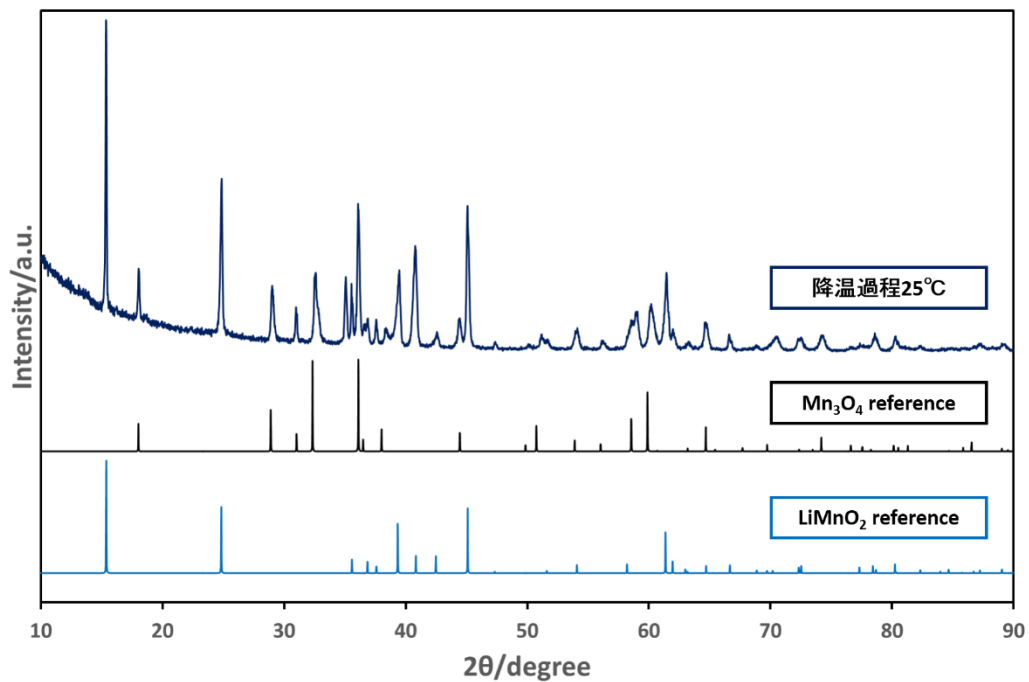


Fig. 3-27 降温過程 25℃でのピークパターン

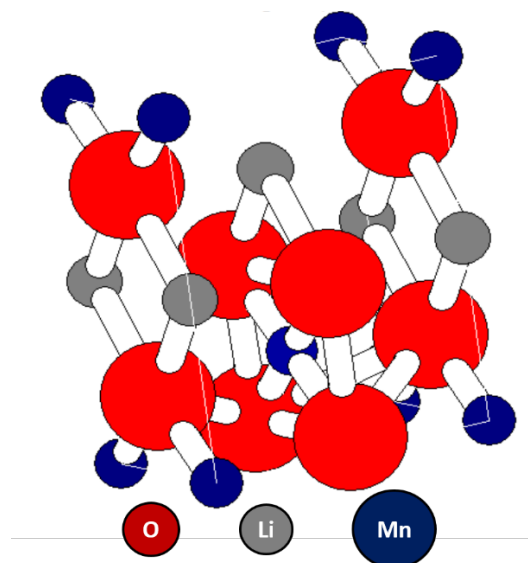


Fig. 3-28 LiMnO_2 の結晶構造

3-6 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の窒素雰囲気下焼成

これまでの結果から、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ からの酸素欠損が相転移の要因であり、窒素雰囲気下ではより低い温度で相転移が起こること分かった。具体的には、大気雰囲気下 900℃で酸素欠損が起こるのに対し、窒素雰囲気下では 800℃から酸素欠損が起こり始めることが先に示した TG-DTA 測定から判明した。よって、窒素雰囲気下 800℃前後である程

度焼成を行い、酸素が抜けた後に再酸化のために大気雰囲気に取り替えて焼成を行えば、大気雰囲気下 950℃で焼成可能な綺麗な正八面体をもつ $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ をより低い温度で作れるはずである。この考えの元、焼成の途中で窒素雰囲気から大気雰囲気へ切り替えて焼成した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の SEM 像を、以下の Fig. 3-29～Fig. 3-33 に示す。

3-1 で示した大気雰囲気下での焼成結果と比べると、焼成温度による粒子形状の変化傾向と一致している。ただし、窒素雰囲気下での焼成では、表面形態に変化が始めるのが 700℃と低く、正八面体が 800℃ででき始め、850℃では球面に近い形状になり、900℃では正八面体の頂点をそぎ落とした形になっている。つまり、大気雰囲気下での焼成温度における表面形態が、約 100℃低い温度で起こっていることが分かった。これは、窒素雰囲気下での低い酸素分圧によって、より低い温度で酸素欠損が起き始めるからに他ならない。

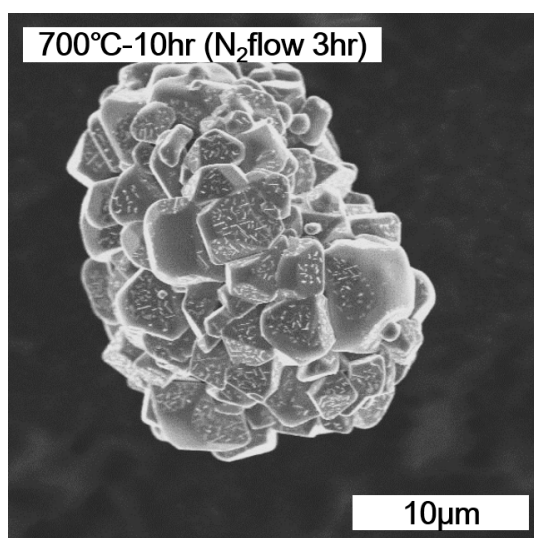


Fig3-29 700℃-10hr (N₂flow 3hr)

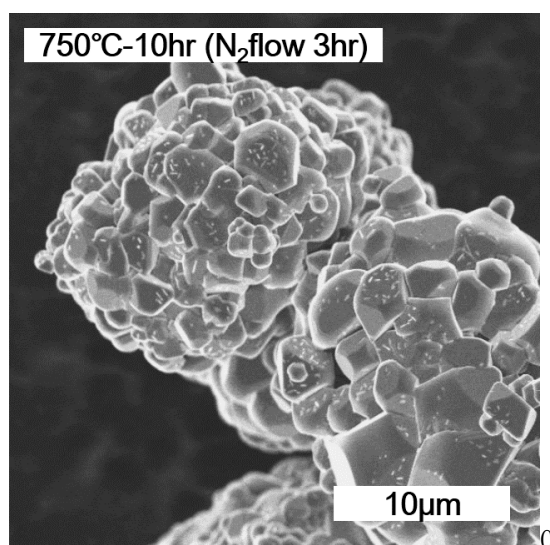


Fig. 3-30 750℃-10hr (N₂flow 3hr)

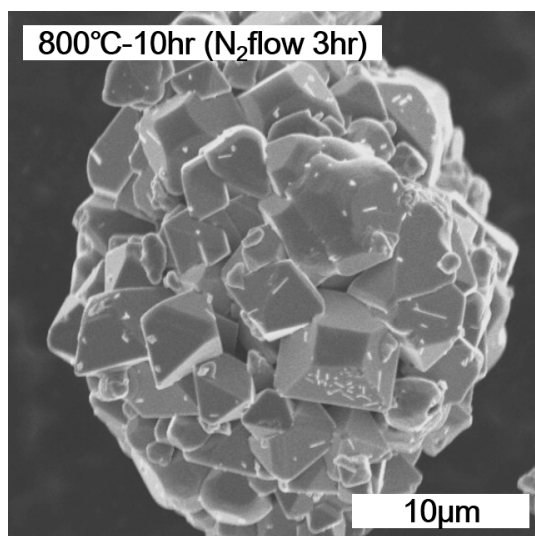


Fig3-31 800°C-10hr (N₂flow 3hr)

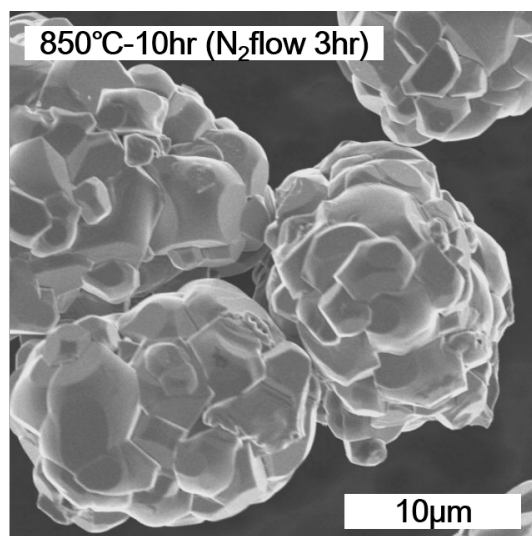


Fig. 3-32 850°C-10hr (N₂flow 3hr)

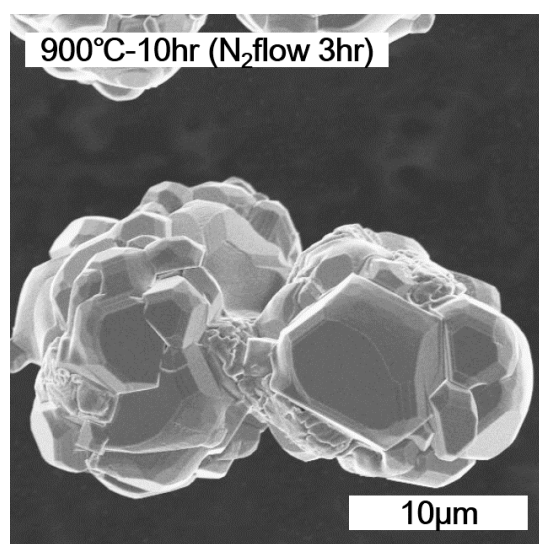


Fig3-33 900°C-10hr (N₂flow 3hr)

四章 総括

今回得られた結果から、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の表面形態を焼成条件によって制御することができると分かった。参考文献から、 1050°C での表面形態は Mn_2O_3 の (100) 面のものと分かった。

大気雰囲気下 HT-XRD 測定からは、 900°C を境にしてカチオンミキシングにより、スピネル構造のリチウムサイトへマンガンが配位した構造へと可逆的に相変態することが分かった。窒素雰囲気下 HT-XRD 測定からは、昇温過程 700°C から Mn_3O_4 (PDF00-013-0162) と LiMnO_2 (PDF01-086-0351) の二相に分離し、 1000°C ではさらに別の Mn_3O_4 (PDF00-013-0162) のピークが強くなった。降温過程では酸素の再酸化がないため、 Mn_3O_4 (PDF00-001-1127) と LiMnO_2 (PDF01-071-2306) の二相に分離したままであった。

大気雰囲気下及び窒素雰囲気下での TG-DTA 測定からは、窒素雰囲気下では大気雰囲気下より 150°C ほど低い 700°C 付近で酸素欠損が起これ、 850°C で大気雰囲気下 950°C と同量の重量減少が起こることが分かった。また、降温過程での酸素の再酸化がないため、重量の戻りがないことも確認された。これらのことより、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の相変態は温度依存だけでなく、酸素の欠損量、再酸化量にも依存することが明らかになった。

さらにこれらの結果から、大気雰囲気下 950°C で合成可能な正八面体 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を窒素雰囲気下 800°C で合成することが可能であることが確認された。さらに、窒素雰囲気下で合成された正八面体 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ は大気下で合成したものに比べ、粒成長を抑えることができた。さらに詳細な表面形態の制御を行うためには、酸素分圧の管理を含めた焼成雰囲気条件を煮詰める必要がある。また、低温合成された正八面体 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の電気化学特性も調べていく必要がある。

五章 参考文献

第五章 参考文献

- 1) 電気化学会 電池技術委員会, 電池ハンドブック, 2010 年, p. 458-470
- 2) K. Ariyoshi, Y. Maeda, T. Kawai, and T. Ohzuku : Effect of Primary Particle Size upon Polarization and Cycling Stability of 5-V Lithium Insertion Material of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$
- 3) Masanobu Nakayama, Hiroyuki Taki, Tomoaki Nakamura, Satoshi Tokuda, Randy Jalem and Toshihiro Kasuga : Combined Computational and Experimental Study of Li Exchange Reaction at the Surface of Spinel LiMn_2O_4 as a Rechargeable Li-Ion Battery Cathode
- 4) 三田貴大、 三重大学修士論文 (平成 25 年度)