

称号及び氏名 博士（工学） 東郷 政一

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「層状リン酸塩化合物の機能化に関する研究」

論文審査委員 主査 中平 敦  
副査 高橋 雅英  
副査 金野 泰幸

## 論文要旨

本論文ではリン酸塩系材料の機能化を目的とし、主にリン酸鉄リチウムや他のリン酸塩系材料の機能性向上に向けた微細組織制御について検討を行った。現在、リチウムイオン二次電池の正極材料として代表的なコバルト酸リチウムにおいてコバルトの希少性が懸念され、三元系正極材料への展開やコバルトフリー電極材料、例えばリン酸鉄リチウムの開発が進んでいる。リン酸鉄リチウムは比較的廉価な元素で構成されるため、環境面にもコスト面でも優れた材料である。他の鉄系電極材料と比べ3.5Vと高い起電力を有し、理論容量の170mAh/gすべてを利用できるため、エネルギー密度が比較的大きい。充放電反応では構造中のすべてのリチウムイオンを利用できる点、過充電状態においても安全性の高い点、いずれもリンと酸素間の共有結合性の強さ故の構造安定性に起因するものであり、有用なリン酸化合物である。

しかしながら、課題としてポリアニオン系材料に分類されるリン酸鉄リチウムは、電子伝導性が低く、また充放電速度に追従した容量特性が得られず、高速度での充放電において容量の減少が生じる。そのため伝導性の付与が必要となり、伝導性物質との複合化が行われてきた。これまで電子伝導性の炭素相やイオン伝導性の非晶質リン酸リチウム相の粒子表面へのコーティングが報告されている一方で、伝導性物質の付与は電極内の活物質密度の減少に繋がることから、新たな材料設計・開発や組織制御が求められる。

これらの課題解決の為に、リン酸鉄リチウム粒子の組織形態制御に着目することで、微粒化とナノシート化の方向で研究を行った。粒子サイズの減少は電子伝導の距離の短縮につながり、電極抵抗を下げる効果が期待できる。そこで微粒化プロセスとして、比較的低温での合成が可能であること、原料の組成の変更が容易であることに優れる水熱法を用いた合成に着目した。生成物の形態は溶液中のイオン種に強く依存するため、微粒化に適した溶液合成手法の開発が必要である。特に、その溶液反応プロセスの中で、溶媒へのアルコール添加および中間生成物経由の合成プロセスの有効性について明らかとした。もう一つの研究方向としては、リン酸鉄リチウムのシート化を試みた。シート形状は、面と厚み方向に対しアスペクト比が大きく容易に積層しやすい為、電極の活物質密度の向上に繋がる事が期待される。酸化物系シートの作製手法に用いられる層状化合物は、シート形状となりやすい。そこで、リン酸鉄リチウムシート作製に適した手法として、層状化合物を用いた合成法を提案した。

このような研究方向の下、行った研究の結果、以下の点が明らかとなった。水熱法を用いたリン酸鉄リチウムの溶液合成プロセスにおいて微粒化に寄与する要因として考えられる反応条件の最適化を行い、微粒化に適した条件を実験的に求めた結果、溶液反応中のリチウム量は粒子形状、反応温度と反応時間は粒子サイズに特に影響を与えることが明らかとなった。さらに溶液合成プロセスにアルコールを添加することで、より微粒かつ均一性の高いリン酸鉄リチウムを合成することに成功した。

リン酸鉄リチウムのシート作製では、中間生成物として層状化合物を経由した溶液合成プロセスを確立した。その結果、リチウム水溶液中にて水熱処理した結果、リン酸鉄リチウムシートを得ることができた。また、このシートの組織は微小なナノブロックにより形成されるものであり、特異なナノ構造・組織を有することを明らかとした。それぞれのナノブロック粒子はそろった結晶方位を有することを見出し、既存の報告にない新規なナノ形態組織を実現したものであり、高い反応面積を有し積層プロセスに優位なため、電極材料等に適した形態であると言える。

本論文は全六章により構成される。以下に、各章の概要をまとめる。

第一章では、研究の動機となった持続的な社会成長の実現に向け、リン酸塩系材料の資源的価値を述べ、その用途の多様性や課題等についての研究背景などを記述した。

第二章では、リチウムイオン二次電池正極材料として実用化されるリン酸鉄リチウムのこれまでの研究動向についてまとめた。課題とした粒子形態制御の有意性について議論し、その検討項目とした微粒なリン酸鉄リチウムの合成条件について得られた結果をまとめた。溶液合成プロセスとして、特に水熱法を用いた微粒なリン酸鉄リチウムの合成において、最適なりチウム量、反応温度、反応時間を明らかとした。さらに、反応溶媒にアルコールを添加することにより、より微粒かつ均一なリン酸鉄リチウムが合成でき、アルコールが核生成の起点となる働きを有し、アルコールと水の親和性により生成物の形態が異なることを明らかとした。その結果、アルコール種によりサイズや形状の制御の可能性を示唆する結果を得た。次に、得られた微粒リン酸鉄リチウムを用い、アセチレンガス中での熱処理によるカーボンコートを試みた。得た微粒子リン酸鉄リチウムの熱処理条件の検討を行い、600-700°Cにおいて特に粒子の粗大化が見られ、600°C以下の熱処理条件が必要であることを確認した。これはアセチレンガス中での熱処理によりカーボンコートを行う際の、温度因子を決定するものであり、600°C以下の熱処理において微粒な状態での  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  複合体を得ることができた。

第三章では、リン酸鉄リチウムのシート化の合成のため、中間生成物として層状化合物を経由した溶液合成プロセスを確立した。原料とした層状化合物の作製条件について pH に依存した形態および組成の変化を明らかにし、pH10 付近で目的とする組成の層状リン酸鉄アンモニウムが得られた。この層状化合物を用いリチウム水溶液中にて水熱処理した結果、層間のアンモニウムイオンが脱離し、リチウムイオンが反応することでリン酸鉄リチウム相が生成するメカニズムを明らかとした。特にその組織は数十 nm サイズの微細なナノブロックにより形成されており、それぞれの粒子は結晶方位がそろっていることを見出し、本合成法において既存の報告にない新規なナノ形態組織が得られることを明らかとした。また、反応溶媒を有機溶媒とした場合、形状の異なるナノブロックから形成されるリン酸鉄リチウムシートを得られ、溶媒添加のナノブロック形状生成への効果を明らかにした。

第四章では、第二章で得た合成条件をもとに、電池特性向上に有用な Mn 置換を試み、Mn 置換が生成物に与える影響について構造の詳細な解析を行った結果を述べた。Mn 置換により得られた粒子はいずれも数百 nm サイズの微粒なものであり、Mn 置換による微粒子サイズ及び形態への影響が小さいことを明らかにした。Rietveld 解析を用い詳細な結晶構造を明らかとし、リン酸鉄リチウムの構造中に置換された Mn は格子体積を増大させ、格子定数の増大の傾向を示した。さらに、Fe および Mn の局所構造を XAFS 解析より明らかとし、Fe および Mn の化学結合状態を解明した。Fe および Mn の局所構造の類似性から、置換状態を示し、Mn 添加の影響として  $\text{MO}_6$  八面体と  $\text{PO}_4$  四面体との歪みをもたらすものであることを示した。

第五章では、これまで得られた知見をベースとして、他の高機能性リン酸化合物であるリン酸

ジルコニウムおよびリン酸セリウムへの機能性の向上に関する研究へ展開した。重金属イオン除去に向けたイオン交換体としてリン酸ジルコニウムの作製条件およびそのイオン交換挙動について述べた。層構造の異なるリン酸ジルコニウムの合成条件の検討では、 $\alpha$  構造の場合、簡便な還流法で作製でき、比較的低いリン酸濃度でも合成が可能であったのに対し、 $\gamma$  構造の場合、高濃度のリン酸溶液を要し、水熱条件にて長期間の条件が必要であることを明らかとした。また、これらをイオン交換体として水溶液中からの Cs イオンの除去を行った結果、 $\alpha$  構造では最大で 67%、 $\gamma$  構造では 99.9% の除去率を示した。その差異は Cs イオン除去の要因であることを明らかとし、 $\alpha$  構造では粒子表面への吸着、 $\gamma$  構造ではイオン交換反応による除去効果であることを示した。比較的簡便かつ低濃度のリン酸溶液中で作成できる  $\alpha$  構造のイオン交換特性の向上に向けた検討の結果、水溶液を塩基性とすることで、イオン交換反応を伴うより効率的な除去が可能であることが明らかとなった。

また、機能性材料であるリン酸セリウムを用いた溶液合成条件および廃棄酸化セリウム研磨剤の利材化に向け 4 価の酸化セリウムを用いたリン酸セリウムの作製条件について記述した。溶液中での反応では、六方晶リン酸セリウムを得やすく、それらの形態は反応温度とリン酸濃度に依存することを示した。また、水熱条件とすることで単斜晶リン酸セリウムが得られ、また、流通式水熱法を用いた場合、低濃度のリン酸溶液中においても 400°C 以上の超臨界領域において単斜晶系リン酸セリウムを得られることを明らかとした。次に、4 価の酸化セリウムを用いたリン酸セリウム合成には 5M リン酸水溶液を用い、還元剤を添加する必要があったが、廃棄酸化セリウムの場合、還元剤を添加せずに合成できることを明らかとした。これは廃棄酸化セリウムの方が微粒であり、反応性に富むためであり機能性材料のセリウム原料として有用であることを示した。第六章は以上の結果をまとめた総括および今後の課題についての記述とした。

## 審査結果の要旨

本研究では層状リン酸塩系材料の機能化を目的とし、主にリン酸鉄リチウムや他のリン酸塩系材料の機能性向上に向けた微細組織制御についての研究を進め、以下の成果を得た。

- (1) リン酸鉄リチウム粒子の組織制御として、特に微粒化などの組織制御に関する研究を行った。微粒化プロセスとして、比較的低温度での合成が可能であること、原料の組成の変更に容易であることに優れる水熱法を用いた合成を進め、溶媒へのアルコール添加によるソルボサーマルプロセスおよび中間生成物経由の合成プロセスの有効性について明らかとした。
- (2) リン酸鉄リチウムへ導電性を付与するため、600°C 以下でアセチレンガス中の熱処理によりカーボンコートを行なうための各種因子を明らかにし、粗大化を避け微粒な  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  複合体を得るためのカーボンコートプロセスの確立を進めた。
- (3) リン酸鉄リチウムの機能化に関する研究として、移動速度の異方性を活用し、さらに面と厚み方向に対し高アスペクト比で積層しやすいシート形状のリン酸鉄リチウムの得るための合成プロセスを開発した。さらに中間生成物として層状化合物を経由したプロセスの合成因子を精緻に制御することで、微小なナノブロックにより形成される特異な新規リン酸鉄リチウムの合成に成功した。また、ナノブロック粒子はそろった結晶方位を有するミクロ形態を示すことを見出し、その合成メカニズムを明らかにした。
- (4) リン酸鉄リチウムの Mn 置換を試み、Mn 置換が生成物に与える影響について組織・構造の詳細な解析を行った結果、粒子サイズ及び形態などの Mn 置換による微細組織への影響

を明らかにした。また **Rietveld** 解析により詳細な結晶構造を明らかとし、さらに **Fe** および **Mn** の局所構造を **XAFS** にて評価することで化学結合状態を解明した。

以上の研究成果は、層状リン酸塩化合物の構造制御及び組織制御を進めることでリン酸鉄リチウム等の機能化に関して新規な可能性を明らかにした重要な成果である。また、それらの知見は、マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。