

F317

ケイ酸鉄リチウムとカーボンの複合体微粒子の合成とそのリチウム二次電池特性

(東工大・院理工) ○(学) 邵 斌・(正) 谷口泉*

1. 緒言

最近、リチウム二次電池の次世代正極材料として、環境負荷が小さく、安価な Fe と Si を含む珪酸鉄リチウム ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) が注目されている。しかしながら、この材料は電子導電性が極めて低いため、電極材料として使用するにはこの問題を解決する必要がある。著者らはこれまでに、噴霧熱分解法と遊星ボールミルを用いて、磷酸鉄リチウムとカーボンの複合体微粒子の合成^{1,2)}を行い、材料の電子導電性の改善に成功した。そこで本研究では、この方法を用いて $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の電子導電性の改善を試みる。

2. 実験装置及び方法

材料の合成に用いた噴霧熱分解装置の概略は前報³⁾で報告済みである。原料塩は、リチウムおよび鉄については硝酸塩を、Si については TEOS を用い、これらを量論比で蒸留水に溶解させ、総モル数が 0.80 mol/L の原料溶液を調製した。なお、pH 調節のために原料溶液に硝酸を加えた。キャリアガスは N_2 を用い、反応器温度は 300 °C から 700 °C まで変化させて合成を行った。合成された $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の前駆体は、遊星ボールミルを用いて材料の微細化及びカーボンとの複合化を行い、その後、700 °C、4 h、 N_2 雰囲気中で焼成した。合成した材料の結晶相の同定は、粉末 X 線回折 (Rikaku, Altima IV) により、材料の熱分解特性は熱重量示差分析 (TG-DTA, Rigaku, TG8120) を用いて行った。電気化学特性の測定には、CR2032 コインタイプセルを用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に各反応器温度で合成した材料の X 線回折パターンを示す。300 °C で合成した材料は LiNO_3 と Fe_2O_3 の結晶相ピークが見られ、更に反応器温度が上昇すると、400 °C では材料がアモルファスになり、600 °C と 700 °C では Li_2SiO_3 と Fe_3O_4 の結晶相ピークが見られた。

Fig. 2 に各反応器温度で合成した材料の熱重量示差分析の結果を示す。700 °C まで昇温した場合、300 °C で合成した材料の重量損失が約 40 % に対して、反応器温度を 400 °C 以上で合成した材料は、重量損失が殆んどないことがわかる。これは、反応器温度を 400 °C 以上で合成した材料では噴霧熱分解のプロセスで原料塩がほぼ完全に熱分解していることを示すものである。

Fig. 3 は、400 °C で噴霧熱分解して得られた前駆体を、遊星ボールミルの処理時間を変えて、材料の微細化およびカーボンとの複合化を行い、その後、窒素雰囲気中 700 °C で 4 h 焼成した材料の XRD 回折パターンを示したものである。いずれの処理時間においても、微量な Fe_3O_4 と Fe の結晶ピークが見られるが、結晶性に優れた $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ が合成できたことがわかる。なお、合成された材料の電気化学特性について、当日報告する予定である。

引用文献:

1)Konarova & Taniguchi, Powder Technol., 191,111-116 (2009). 2)Konarova & Taniguchi, J. Power Sources, 194,1029-1035 (2009). 3)Taniguchi et al., Powder Technol., 181,228-236 (2008).

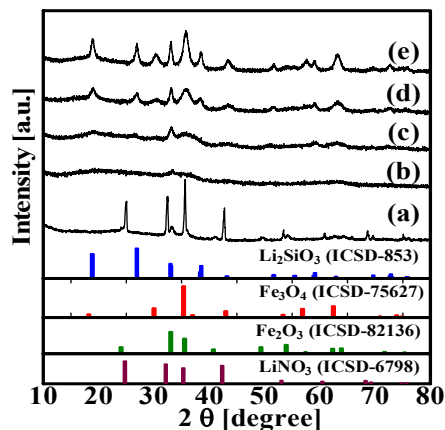


Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared powders synthesized at (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C (d) 600 °C and (e) 700 °C by spray pyrolysis(SP).

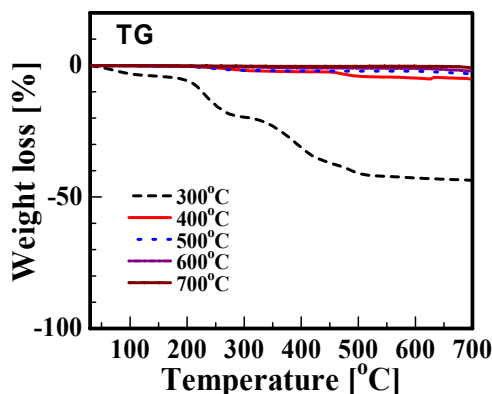


Fig. 2 TG curves of the samples synthesized at various reactor temperatures by SP.

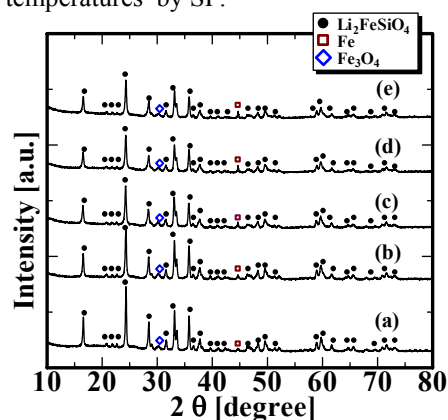


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ prepared by a combination of SP and wet-ball milling for (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h (d) 12 h, and (e) 16 h, respectively, and then followed by heat treatment.

*TEL & FAX:03-5734-2155

E-mail:taniguchi.i.aa.@m.titech.ac.jp