

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18550171  
 研究課題名（和文） 高度に制御した微細構造をもつリチウム二次電池正極材の開発に関する研究  
 研究課題名（英文） The study of cathode materials with a highly controlled microstructure for secondary lithium-battery systems  
 研究代表者  
 小澤 清 (OZAWA KIYOSHI)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒材料センター・主幹研究員  
 研究者番号：90343855

研究成果の概要：リチウム二次電池の電池特性の向上を目指し、 $\text{LiVO}_2(\overline{R3m})$ および $\text{LiFePO}_4$ を正極材の活物質に選び、水熱法とコロイドプロセスの手法を組み合わせた新しい化学溶液法を用いて、正極材内部の微細構造制御を行った。前者では新規に $\text{Li}_{0.86}\text{V}_{0.8}\text{O}_2$ が得られ、後者ではカーボンが一様に分布した正極材を得ることができた。これらは従来のものよりも優れた充放電特性を示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	600,000	4,400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：微細構造制御、正極材、リチウム二次電池、化学溶液法

## 1. 研究開始当初の背景

(1) リチウム二次電池は、1991年の商品化以来、その高いエネルギー密度から携帯電話やノート型コンピュータなどのポータブル機器用電源として広く使用されている。その市場は今後もますます拡大していくことが予想される。特に、最近では、電気自動車やハイブリッド自動車の電源、あるいは燃料電池自動車の二次電源として大型化リチウム二次電池の開発・研究が盛んに行われている。  
 (2) リチウム二次電池における正極材内部の微細構造制御は、電池の特性を左右する重要な要因である。特に、大型化リチウム二次電池開発において、このような微細構造制御

は、電池の安全性・信頼性にも直結するテーマでもある。

(3) リチウム二次電池正極材の理想的な微細構造の一つの姿は、活物質粒子が単分散ナノ粒子を形成し、それらが最小限量の導電助剤であるカーボン物質中に均一に分散していることである。しかし、これまでにこれに関する研究報告例は極めて少ない。

## 2. 研究の目的

本研究は、リチウム二次電池の電池特性向上を目指し、水熱合成法などの化学溶液法とコロイドプロセスの手法を組み合わせた方法で、リチウム二次電池正極材の微細構造制御

を行うことを目的に行った。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究では、リチウム二次電池正極材の活物質として、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ の2種類を選択し、それぞれについて化学溶液法とコロイドプロセスを組み合わせた方法によって正極材の微細構造制御を行った。

(2) 試料のキャラクタリゼーションは、粉末X線回折測定(XRD, JEOL JDX3500)、走査電子顕微鏡((STEM), HITACHI S-5500)、および透過電子顕微鏡((TEM), JEOL JEM4000EX)により行った。電池特性は、コイン型セルを使用し、充放電特性を調べることで評価した。

(3)  $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  について： $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  は、 $\text{LiOH}$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を出発原料物質として、これらを  $180^\circ\text{C}$  で水熱反応させて合成した。比較のために、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を水素ガス気流中で  $700^\circ\text{C}$  で固相反応させて得た  $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$  についても検討を行った。

(4)  $\text{LiFePO}_4$  について： $\text{LiFePO}_4$  は、中国、Qing Yang Creates Energy より提供された QY-401 を使用した。この  $\text{LiFePO}_4$  粉末とアセチレンカーボンブラック (Aldrich) を界面活性剤 (ヘキサデシルトリアンモニウムブロミド,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , CTAB) を溶解した水溶液中に分散させた。超音波処理後、Ar ガス気流中、 $600^\circ\text{C}$  で加熱処理し、 $\text{LiFePO}_4$ /カーボンコンポジットを作製した。

(5) 関連研究について：本研究の化学溶液法を応用して、機能性ナノ粒子と粘土化合物のナノコンポジット作製を行った。具体的には、Ag-magadiite および ZnO-magadiite ナノコンポジットの作製を行った。Magadiite は  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で表される粘土化合物であり、 $\text{NaOH}$  および  $\text{SiO}_2$  を原料として、水熱反応により合成した。

### 4. 研究成果

(1)  $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  のキャラクタリゼーションおよび電池特性：化学分析によって明らかになった水熱法および固相法により合成した化合物の組成は、それぞれ、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  ( $x = 0.86, y = 0.8$ ) および  $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$  であった。

Fig. 1 に、それぞれの XRD パターンと XRD データに基づくリートベルト解析からの原子位置を示す。 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  および  $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$  ともに空間群( $R\bar{3}m$ )をもつ層状化合物である。リートベルトの結果から、両者ともに酸素原子はc軸に沿って垂直な面(6c site)に存在するが、Li および V 原子の配列の仕方が両者で異なっていた。すなわち、 $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$  では、Li および V 原子はそれぞれ 3b(0, 0, 0.5) および 3a(0, 0, 0) サイトに存在するが、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  では、Li、V 原子は両者のサイトに混在する。また、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  では V 空孔が存在することも特徴的である。これらのことは、次で述べるように

両者の化合物の充放電特性にも影響を及ぼしている。

Fig. 2 に両者の化合物を正極材、金属リチウムを負極材として作製したセルの充放電

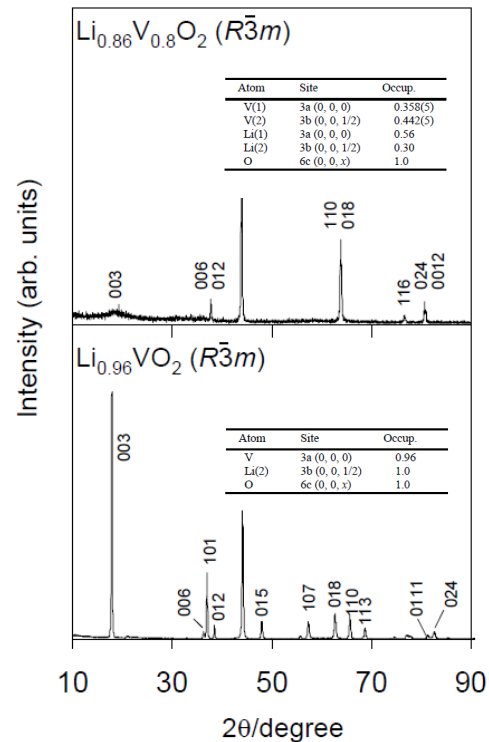


Figure 1. XRD profiles of  $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_2$  ( $x = 0.86, y = 0.8$ ) and  $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$ .

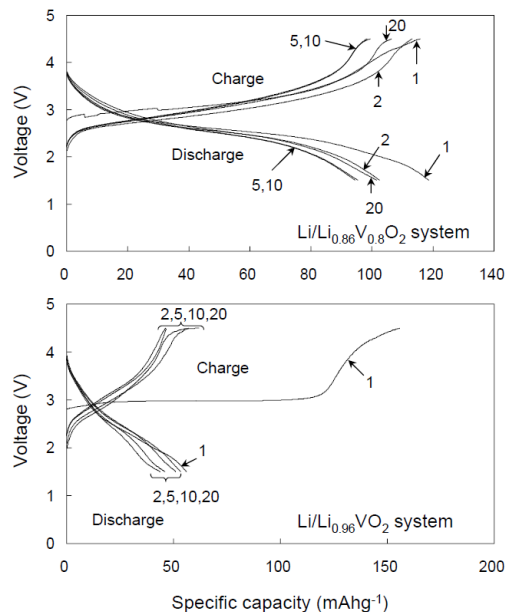


Figure 2. Charge-discharge curves for the  $\text{Li}/\text{Li}_{0.86}\text{V}_{0.8}\text{O}_2$  and  $\text{Li}/\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$  systems measured at current densities of  $\pm 7.14 \text{ mA g}^{-1}$ , covering the voltage range of 1.50–4.50 V.

カーブを示す。 $\text{Li}_{0.86}\text{V}_{0.8}\text{O}_2$ では、20 サイクルまでのプロセスで、充電、放電容量ともにそれぞれ約  $100 \text{ mAhg}^{-1}$  の値を示している。一方、 $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$ では、1回目の充電用量は  $155 \text{ mAhg}^{-1}$  と大きな値を示すが、その後の放電、充電容量は約  $50 \text{ mAhg}^{-1}$  と極端に小さくなっている。 $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$ でのこのような極端な充放電容量の減少は、充放電プロセスにともない Li と V 原子が互いのサイトを占有し、その結果 Li の拡散が阻害されることに起因している (pillar effect)。このような Li と V の相互占有は  $\text{Li}_{0.86}\text{V}_{0.8}\text{O}_2$ でも起こっていると予想されるが、 $\text{Li}_{0.86}\text{V}_{0.8}\text{O}_2$ では V 空孔があるために Li 拡散の阻害が  $\text{Li}_{0.96}\text{VO}_2$  よりも起きにくいと考えられる。

この結果は、他の同じような結晶構造をもつ正極材物質を用いた電池特性向上にも応用可能である。

(2)  $\text{LiFePO}_4$ /カーボンコンポジットのキャラクター化および電池特性: Fig. 3 に  $\text{LiFePO}_4$ (QY-401)、 $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}$ 、および  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}/\text{アセチレンカーボンブラック}$

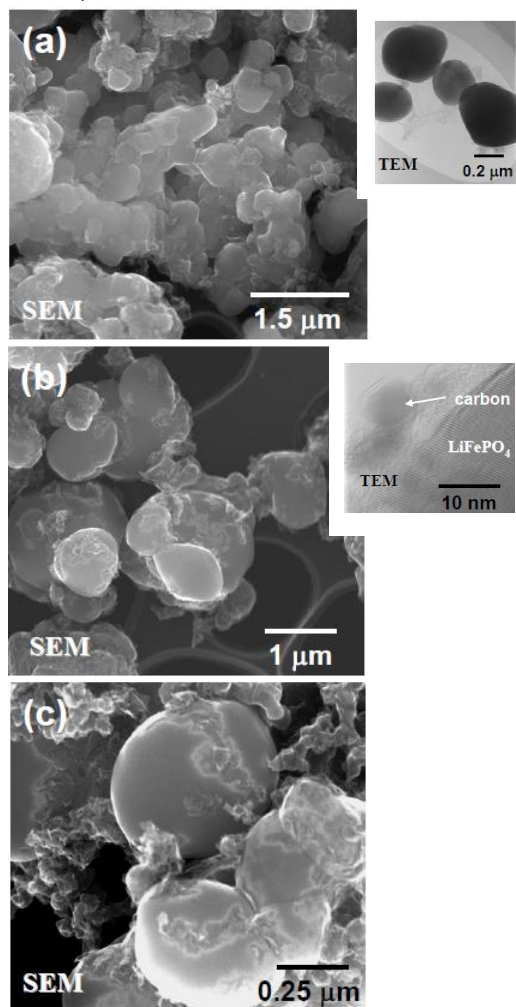


Figure 3. SEM and TEM images of (a)  $\text{LiFePO}_4$  (QY-401), (b)  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}$  and (c) composite of  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}/\text{acetylene carbon black}$ .

クの3種類の試料のSEMおよびTEM写真を示す。Fig. 3(b)からCTABだけの処理によっても  $\text{LiFePO}_4$ 粒子表面にカーボンが生成していることがわかる。さらに、Fig. 3(c)から、CTAB 加えた  $\text{LiFePO}_4$ とアセチレンカーボンブラック溶液から得たコンポジットでは、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子間にアセチレンカーボンブラックが様に分散していることがわかる。研究代表者らは、この系におけるCTAB以外のいくつかの界面活性剤の分散効果およびカーボンの生成効率などについて検討を行ってきたが、現在までのところCTABが特に有効であるとの知見を得ている。これについては今後論文等で発表する予定である。

Fig. 4 にそれぞれの試料を正極材として用いたリチウム二次電池セルの1回目の放電カーブ、Fig. 5 にサイクル特性を示す。放電容量、サイクル特性ともに  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}/\text{アセチレンカーボンブラック}$ のコンポジットは

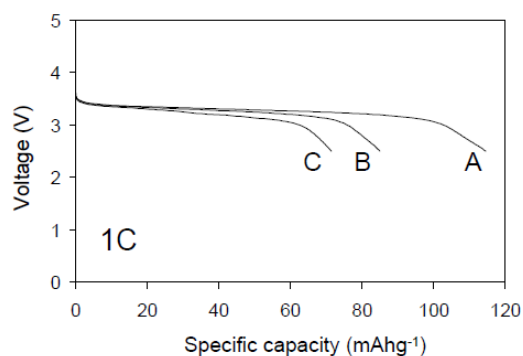


Figure 4. First discharge curves for (A)  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}/\text{acetylene carbon black}$ , (B)  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}$ , and (C)  $\text{LiFePO}_4$  (QY-401). The discharge processes were carried out in the voltage range of 2.5 – 4.2 V at the rate of 1 C.

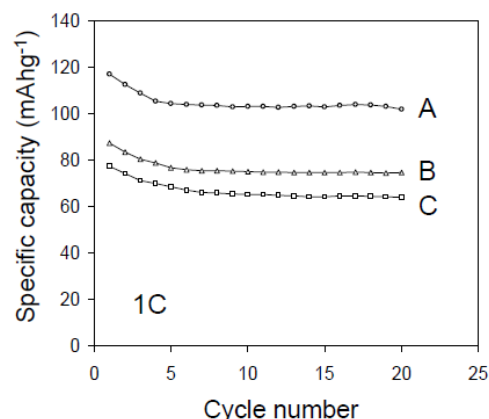


Figure 5. Cycling performance for the discharge capacities of cathodes corresponding to (A)  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}/\text{acetylene carbon black}$ , (B)  $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}$ , and (C)  $\text{LiFePO}_4$  (QY-401).

他のものよりも優れた特性を示している。また、 $\text{LiFePO}_4/\text{CTAB}$  の特性が  $\text{LiFePO}_4(\text{QY-401})$  のそれよりも若干優れているが、これは  $\text{LiFePO}_4$  粒子表面に析出したカーボンに起因するものと考えている。なお、これらの充放電測定では、正極材のカーボン濃度は、アセチレンカーボンブラックを加えることによって、それぞれ 15wt% で調整した。

(3) 関連する研究の成果：研究代表者らは、本研究の手法を応用することによって、機能性ナノ粒子と粘土化合物のナノコンポジットの作製に成功した。以下簡単に研究成果を紹介する。水熱法によって容易に magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) が合成できる。この化合物を水溶液中に分散し、溶液中に  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  あるいは  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  を加えて攪拌することで、Ag-magadiite あるいは ZnO-magadiite のナノコンポジットを得ることができる。Fig. 6 に Ag-magadiite の TEM 写真、Fig. 7 に ZnO-magadiite の SEM および TEM 写真を示す。Ag および ZnO 粒子は、magadiite 層間に生成し、サイズは数ナノメートルで比較的そろっており、単結晶粒子であった。これらのナノ粒子は溶液中でのイオン交換反応によって生成したものと考えているが、詳細については検討中である。

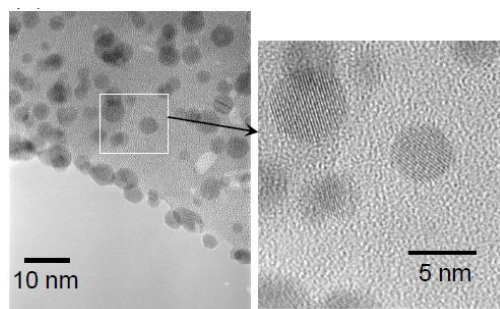


Figure 6. Bright-field TEM images of Ag-magadiite nanocomposite.

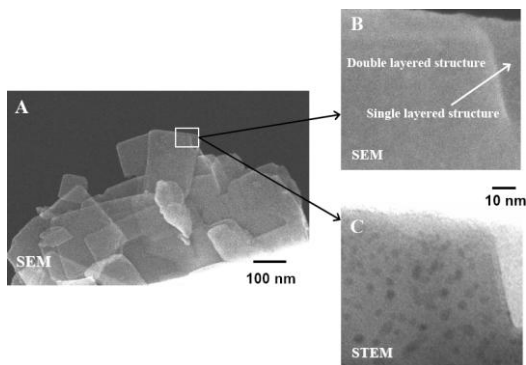


Figure 7. SEM and bright-field STEM images of ZnO-magadiite nanocomposite.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① K. Ozawa, Y. Nakao, Z. X. Cheng, D. Wang, M. Osada, R. Okada, K. Saeki, H. Itoh, and F. Iso, Fabrication of novel composite of ZnO-nanoparticles and magadiite, *Mater. Lett.*, **63**, 366-369, 2009, 査読有
- ② K. Ozawa, F. Iso, Y. Nakao, Z. X. Cheng, H. Fujii, M. Hase, and H. Yamaguchi, Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2665-2669, 2007, 査読有
- ③ Z. X. Cheng, X. L. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, and P. Munroe, Fabrication, Raman spectra and ferromagnetic properties of the transition metal doped ZnO nanocrystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6518-6521, 2007, 査読有
- ④ H. Fujii, K. Togano, H. Kumakura, and K. Ozawa, The effect of Sic addition on the superconducting properties of  $\text{MgB}_2$  tapes fabricated through an *ex situ* process using chemically treated powder, *Supercond. Sci. Technol.*, **20**, 579-583, 2007, 査読有
- ⑤ K. Ozawa, Y. Nakao, L. Wang, Z. X. Cheng, H. Fujii, M. Hase, and M. Eguchi, Structural modifications caused by electrochemical lithium extraction for two types of layered  $\text{LiVO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ), *J. Power Sources*, **174**, 469-472, 2007, 査読有
- ⑥ M. Eguchi and K. Ozawa, Lithium insertion property of  $\text{Li}_{2.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , *Electrochim. Acta*, **52**, 2657-2660, 2007, 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① 佐伯和彦, 小澤 清, 岡田礼佳, 伊藤裕恭, 磯 文夫, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009. 3. 16-3. 18, 野田市, 日本
- ② 小澤 清, 岡田礼佳, 伊藤裕恭, 磯 文夫, ZnO-マガディアイトナノコンポジットの作製, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 2008. 3. 20-3. 22, 長岡市, 日本
- ③ K. Ozawa, Y. Nakao, L. Wang, Z. X. Cheng, Hydrothermal Preparation and Electrochemical Properties of  $\text{LiCoO}_2$  Nanoparticles, International Conference on Nanoscience &

Nanotechnology, 2008. 2. 25-2. 29,  
Melbourne, Australia.

- ④ 小澤 清, 磯 文夫, 藤井宏樹, 渡辺雄  
二郎, 山口仁志, マガデアイト化合物  
の層間を利用した機能性ナノコンポジット  
の作製, 日本セラミックス協会第 19  
回秋季シンポジウム, 2006. 9. 19-9. 21,  
甲府市, 日本
- ⑤ K. Ozawa, H. Fujii, M. Hase, M. Eguchi,  
K. Uno, Lithium insertion and  
extraction properties of two types of  
the layered  $\text{LiVO}_2$ , International  
Meeting on Lithium Batteries (IMLB  
2006), 2006. 6. 18-6. 23, Biarritz,  
France.

[図書] (計 1 件)

- ① 小澤 清, 木村秀夫 (共同執筆), エレ  
クトロニクス用セラミックスの製造プロ  
セスと応用技術, pp. 527-539, 2007. 7. 31  
発刊, 技術情報協会

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小澤 清 (OZAWA KIYOSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒  
材料センター・主幹研究員  
研究者番号: 9 0 3 4 3 8 5 5

### (2) 研究分担者

藤井 宏樹 (FUJII HIROKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導  
材料センター・主幹研究員  
研究者番号: 8 0 3 5 4 3 0 6

### (3) 連携研究者

なし