

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20810029

研究課題名（和文） ナノ正極材料におけるリチウムイオン拡散現象への界面効果の解析

研究課題名（英文） Surface effect on Li-ion diffusion in nano-sized electrodes

研究代表者

大久保 将史（OKUBO MASASHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員

研究者番号：20453673

研究成果の概要(和文):リチウムイオン2次電池の高性能化のために電極材料のナノ化を行い、表面積の増加に伴う電気化学特性の変化を解明した。LiCoO<sub>2</sub>については、ナノ化に伴い表面近傍のコバルトが還元されており、15nm以下のナノ化は容量・電位の低下により電極特性の劣化が著しいことが分かった。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>については、ナノ化に伴い構造変化が緩和し、バルク材料では利用できない酸化還元反応についても利用可能になることを明らかにした。

研究成果の概要(英文): High charge/discharge rate Li-ion batteries require short Li-ion diffusion length in electrodes, thus the nano-sized electrodes. The hydrothermal synthesis of the nano-sized electrodes such as LiCoO<sub>2</sub> or LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has been established in this study. Nano-sized LiCoO<sub>2</sub> has revealed to exhibit low charge/discharge capacity and voltage due to the surface Co(II) atom. In contrast, nano-sized LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> showed higher charge/discharge capacity than the bulk one, since the surface energy compete with the lattice distortion during the redox process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：リチウムイオン2次電池、電極、ナノサイズ効果

## 1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化、及び、化石燃料資源の枯渇が盛んに論じられ、高効率乗用車の実用化が非常に重要な社会ニーズとなっている。現在、携帯電気機器に用いられるリチウムイオン2次電池を高性能型電源装置として応用するに当たっては、電極材料・電解液といっ

た構成要素それぞれが課題を抱えている。特に、正極材料に関しては、例えば、高出力化を目指すにあたって正極材料の固体内リチウムイオン拡散が非常に遅く( $10^{-12} \sim 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s)、高速での充放電を達成することは難しい。また、現在正極材料として使用されて

いる LiCoO<sub>2</sub> はレアメタルであるコバルトを使用しており、コストの問題が生じている。

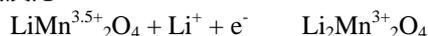
## 2. 研究の目的

本研究は上述した研究背景に基づき、低コスト・高出力を兼ね備えた次世代の電極材料の開発を行った。具体的には、安価なマンガンを使用した正極材料 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のナノ化を行うことにより固体内リチウムイオン拡散距離を短縮し、電極内部における高速電荷移動反応、すなわち高出力化を目指した。

## 3. 研究の方法

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は安価なマンガンを使用した正極材料として知られており、近年、高効率自動車に搭載するリチウムイオン二次電池用正極材料として実際に使用され始めている。その構造はスピネル型(cubic, *Fd3m*)であり、利用される電気化学反応のリチウムイオン脱離反応：

$$\text{LiMn}^{3.5+}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_{0.2}\text{Mn}^{3.9+}_2\text{O}_4 + 0.8 \text{Li}^+ + 0.8 \text{e}^-$$
が与える一般的な電極性能は 4 V [vs. Li/Li<sup>+</sup>]、120 mAh/g、すなわち 480 Wh/kg [vs. Li/Li<sup>+</sup>] 程度である。一方、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はリチウムイオン挿入反応：



も理論的には可能であるが、この電気化学反応により生成する Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は Mn<sup>3+</sup> の Jahn-Teller 歪みに起因する大きな格子変化を起こし、利用は難しいとされている。

本研究における LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のナノ化による狙いは、上述したリチウムイオン拡散距離の短縮による高速電荷移動反応の達成を目指すと同時に、ナノ材料における増大した表面エネルギーにより格子変化を緩和し、リチウムイオン挿入反応も利用可能な高出力・高容量材料を開発することにある。

## 4. 研究成果

ナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、水熱反応により得た。水熱合成に使用する前駆体としては、*o*-LiMnO<sub>2</sub> を合成した。水熱合成で作成したナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の粉末 X 線回折パターンからスピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であることが確認された。シェラーの式を用いて(111)ピークの半値幅から、水熱合成の温度、LiOH 水溶液の濃度、及び、反応時間を変化させることで、ナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のサイズを 9 nm から 54 nm まで系統的に制御することができた。

$L_{(111)} = 9 \text{ nm}$  と見積もられたナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の TEM 像では、実際に粒径 10 ~ 20 nm のナノ結晶が合成されていることが分かった。TEM 像を基にサイズ分布を調べた結果、

粒子サイズ分布幅の狭いナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が合成されていることが分かった。

得られたナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電気化学特性を調べるために、各粒子サイズの LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> について充放電実験を行ったところ、バルク材料と大きく異なる物性を示すことが判明した。バルク材料では、リチウムイオン挿入反応に相当する 3 V [vs. Li/Li<sup>+</sup>] 領域における充放電容量が極めて小さい。このことは、上述した格子変化により説明される。一方、ナノ化することにより 3V 領域の充放電容量が増大し、43 nm のナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においては 280 mAh/g、すなわち 980 Wh/kg という極めて高い充放電容量を示すことが分かった。このことは、表面積の増大、及び、それに伴う格子変化の緩和から説明することができ、ナノ化による高容量化が達成されたと言える。更なるナノ化を行った場合、示すように 4 V 領域におけるリチウムイオン脱離反応に相当する充放電容量が減少し、得られる容量は 230 mAh/g 程度となる。これは、これまでに得られたナノ結晶 LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub> と同じ傾向であり、極端なナノ化は電極性能を低下させることを示唆している。

しかし、15 nm まで粒子サイズをナノ化した場合、充放電容量の減少は見られるものの高出力特性については極めて高い電極特性を示した。210 nm の粒子サイズを持つナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> において高速での放電(10 C: 6 分で放電完了する速度)を行った場合、容量が通常時の 220 mAh/g から 90 mAh/g まで 60 % 程度も減少したのに対し、15 nm の粒子サイズを持つナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における高速放電を行った場合、容量の減少は通常時の 230 mAh/g から 190 mAh/g の 17 % に留まり、極めて高出力特性に優れていることが実証された。この優れた高出力特性は、Ex-situ 粉末 X 線回折実験・リチウムイオン拡散測定を併せて総合的に判断すると、15 nm 以下の粒子において格子変化に伴う相境界が形成されないことに起因すると考えられる。

## 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)

"Fast Li-ion insertion into nanosized LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> without domain boundaries.", M. Okubo, Y. Mizuno, H. Yamada, J.-D. Kim, E. Hosono, H.S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *ACS nano*, (2010) **4**, 741-752. 査読有

"Synthesis of triaxial LiFePO<sub>4</sub> nanowire with a VGCF core column and a carbon shell through

the electrospinning method.”, E. Hosono, Y. Wang, N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, M. Okubo, H. Matsuda, Y. Saito, T. Kudo, I. Honma, H. S. Zhou, *ACS Appl. Mater. Inter.*, (2010) **2**, 212-218. 査読有

”Anisotropic surface effect on electronic structures and electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> nanoelectrode.”, M. Okubo, J. D. Kim, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *J. Phys. Chem. C*, (2009) **113**, 15337-15342. 査読有

”Determination of activation energy for Li ion diffusion in electrodes.”, M. Okubo, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *J. Phys. Chem. B*, (2009) **113**, 2840-2847. 査読有

”Size effect on electrochemical property of nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> synthesized from rapid thermal annealing method.”, M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H.S. Zhou, I. Honma, *Solid State Ionics*, (2009) **180**, 612-615. 査読有

”Phonon confinement effect on nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> studied with Raman Spectroscopy.”, M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *J. Phys. Chem. Solids*, (2008) **69**, 2911-2915. 査読有

〔学会発表〕(計 16 件)

”ナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 2 相共存領域における相境界移動現象の解析”、大久保將史、工藤徹一、本間格、電気化学会第 77 回大会、富山、2010 年 3 月 29 日

”LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> におけるリチウム挿入反応へのナノサイズ効果”、大久保將史、工藤徹一、本間格、日本セラミックス協会 2010 年年会、東京、2010 年 3 月 22 日

”Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1<x<2)における 2 相共存領域へのナノサイズ効果の解析”、大久保將史、工藤徹一、本間格、第 35 回固体イオニクス討論会、大阪、2009 年 12 月 7 日

”High power electrode properties of size-controlled nanocrystalline LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.”, M. Okubo, T. Kudo, I. Honma, The 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA), Tokyo, Japan, 2009 年 11 月、ポスター発表

”LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における 2 相共存領域へのナノサイズ効果の解析”、大久保將史、水野善文、細野英司、周豪慎、工藤徹一、本間格、第 50 回電池討論会、京都、2009 年 11 月 30 日

”水熱法を用いたナノ結晶 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成と電極特性”、大久保將史、工藤徹一、本間格、第 22 回セラミックス協会秋季シンポジウム、愛媛、2009 年 9 月 17 日

”LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における電極特性へのナノサイズ効果”、大久保將史、工藤徹一、本間格、2009 年電気化学秋季大会、東京、2009 年 9

月 10 日

”Surface effect on electronic structure and electrochemical property of nanocrystalline electrode materials.”, M. Okubo, T. Kudo, I. Honma, The 17<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (SSI-17), Tronto, Canada, 2009 年 6 月、口頭発表

”ナノサイズ電極におけるリチウムイオン拡散現象の解析”、大久保將史、工藤徹一、本間格、電気化学会第 76 回大会、京都、2009 年 3 月 30 日

”水熱法を利用したナノサイズ電極の合成と電気化学特性変化”、大久保將史、工藤徹一、本間格、日本セラミックス協会 2009 年年会、千葉、2009 年 3 月 18 日

”ナノ正極材料におけるリチウムイオン拡散速度の解析”、大久保將史、工藤徹一、本間格、第 34 回固体イオニクス討論会、東京、2008 年 12 月 3 日

”Size effect of nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> electrodes for a high power battery application.”, M. Okubo, H. S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan, 2008 年 12 月、口頭発表

”ナノ正極活物質の水熱合成と高出力電極特性”、大久保將史、工藤徹一、本間格、第 49 回電池討論会、大阪、2008 年 11 月 7 日

”Enhanced Li-ion diffusion via surface effect on nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub>.”, M. Okubo, T. Kudo, I. Honma, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME 2008), Honolulu, USA, 2008 年 10 月、口頭発表

”水熱法を用いたリチウムイオン 2 次電池用ナノ正極材料の合成”、大久保將史、工藤徹一、本間格、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、北九州、2008 年 9 月

”Nano-size control of LiCoO<sub>2</sub> electrodes for a high power battery application.”, M. Okubo, T. Kudo, I. Honma, International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2008), Tianjin, China, 2008 年 6 月、ポスター発表

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

無し

6 . 研究組織

(1)研究代表者

大久保 將史 (OKUBO MASASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員

研究者番号：20453673