

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05249

研究課題名（和文）高電位正極材料酸化物の単結晶合成と全固体電池における電極 - 電解質界面の反応解析

研究課題名（英文）Single crystal synthesis and characterization of high-voltage positive electrode oxides

研究代表者

秋本 順二（Akimoto, Junji）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・首席研究員

研究者番号：20356348

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、全固体電池での高電位正極材料酸化物の充放電メカニズム解明を目指して、バルク単結晶試料の合成と評価について取り組んだ。具体的には、5V級正極材料酸化物であるスピネル型LiCoMnO₄、および高容量高電位正極として期待されているリチウム過剰層状岩塩型Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂の単結晶を合成した。水酸化リチウムを用いたフラックス合成法により、大きさは数ミクロン程度であるが、LiCoMnO₄の単結晶合成に世界で初めて成功した。また、リチウム過剰組成系層状岩塩型Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂単結晶は、高温焼成による粒成長法により、100ミクロン程度の大きさの単結晶が合成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた単結晶試料を使用することで、次世代蓄電池として期待されている全固体電池でのエネルギー密度向上に資する5V級正極材料酸化物の充放電メカニズム解明のための研究展開が可能となる。単結晶を用いたリチウム脱離反応に伴う結晶構造変化、および単結晶表面の形態観察などの全固体電池の基礎研究を推進することが可能となる。さらに、得られた基礎解析の結果を材料設計・電池設計に反映させることで、全固体電池の早期実現と更なる高エネルギー密度化のための指針が構築できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we studied on the synthesis and characterization of bulk single crystal samples with the aim of elucidating the charging and discharging mechanism of high-potential positive electrode oxide materials in all-solid-state batteries. Specifically, we synthesized single crystals of spinel-type LiCoMnO₄, which is one of the 5V class positive electrode materials, and lithium-rich layered rocksalt-type Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂, which is expected to be used as a high-capacity and high-potential positive electrode. Using a flux synthesis method using lithium hydroxide, we succeeded for the first time in the world in synthesizing single crystals of LiCoMnO₄, although the size is only a few microns. In addition, a layered rocksalt-type Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ single crystal with a lithium-rich composition with a size of about 100 microns was synthesized using a grain growth method by high-temperature heating.

研究分野：無機固体化学

キーワード：全固体電池 正極材料 スピネル型 層状岩塩型 単結晶 結晶構造解析 フラックス法

1. 研究開始当初の背景

高い安全性と高エネルギー密度の期待から、難燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の研究開発が精力的に推進されている。特に電気自動車に搭載可能な次世代車載用蓄電池としての展開においては、電池システムとして高いエネルギー密度が真に実現できるかが重要となる。近年、硫化物系固体電解質材料において、有機電解液に匹敵するリチウムイオン導電率が報告されており、硫化物型全固体電池の実現のためのブレークスルー技術のひとつとなっている。一方、酸化物系固体電解質材料では、ガーネット型材料が発見され、高いリチウムイオン導電率と共に、電気化学的に広い電位窓を有することが明らかとなっている。従って、ガーネット型固体電解質材料を用いた全固体電池においては、究極の負極材料である金属リチウムと、5 V級の正極材料を活用することが可能となり、電池のエネルギー密度の点でメリットが大きい。

高電位正極材料は、現行の有機電解液系リチウムイオン電池では、4.5 V以上の電位で電解液の酸化分解が起こることから、正極材料として使用することは困難である。一方、6 Vまでの広い電圧範囲での電気化学的な安定性が確認されているガーネット型固体電解質材料を使用した全固体電池においては、正極材料としての活用が期待できる。しかしながら、このような正極材料酸化物を固体電池に適用した報告例は少なく、従って、5 V以上での高電位でのリチウム脱離状態における結晶構造の詳細、充放電メカニズムなどの基礎的な知見が不明なままであった。

2. 研究の目的

本研究は、5 V級正極材料酸化物の充放電メカニズム解明を目指して、バルク単結晶試料の合成と単結晶を用いたリチウム脱離反応に伴う結晶構造変化、および単結晶表面の形態観察を将来的に目指すものである。そのためには、良質な単結晶試料の合成が必要不可欠であったが、これまでに単結晶合成の報告は、5 V級正極材料酸化物であるスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ についてのみであった[1]。本研究では、リチウム挿入・脱離反応に伴う格子体積変化が小さいという特徴を有する5 V級正極材料酸化物であるスピネル型 LiCoMnO_4 、および高容量高電位正極として期待されているリチウム過剰層状岩塩型 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ について、単結晶合成と結晶構造解析を目的とした。

3. 研究の方法

5 V級スピネル型 LiCoMnO_4 の単結晶合成は、既報[2]では、フラックス材として LiOH を使用していたが、結晶サイズが小さく、フラックス材を検討する必要があった。今回、 LiCl を用いた自己フラックス法によって行った。はじめに出発原料を乾燥空气中で混合、るつぼに充填し、空气中、最高温度 750 で一定時間保持したのち、室温まで徐冷した。冷却後、フラックス材はイオン交換水で洗浄することで取り除き、単結晶試料を得た。単結晶の合成条件として、冷却速度、および出発原料の陽イオン比について検討した。一方、リチウム過剰層状岩塩型構造を有する $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ は、はじめフラックス合成法で検討したが、フラックス材と反応し、分解生成物として $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 単結晶などが生成することが判明した。そこで、密閉系での高温焼成による粒成長の方法で単結晶合成を実施した。得られた単結晶について、光学顕微鏡下で良質な単結晶を選別したのち、SEM-EDS による形態観察と組成分析、単結晶 X 線回折データを用いた結晶構造解析によって評価した。

4. 研究成果

(1) スピネル型 LiCoMnO_4 単結晶

仕込み組成比 $\text{Co}:\text{Mn}=1:1$ の合成により、1 辺の長さが最大 120 μm 程度の正八面体的形状を有する単結晶が得られた(図 1)。SEM-EDS 分析の結果から、るつぼからのアルミニウムの混入は認められなかったが、 Co と Mn の組成比が 1.34:0.66 であることが確認され、仕込み組成からの大きな組成ずれが確認された。そこで、コバルト量が少ない仕込み組成について検討を行ったが、 LiCoMnO_4 組成の単結晶合成は困難であった。

得られた単結晶試料について、単結晶 X 線

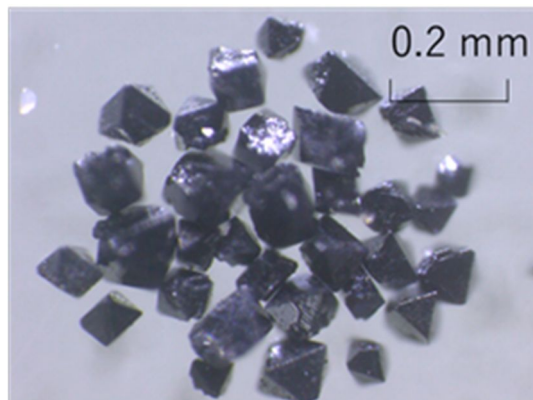


図 1 . LiCl をフラックス材として合成されたスピネル型 LiCoMnO_4 単結晶

回折により強度データを収集し、そのデータを用いて結晶構造解析を行った。結晶系は立方晶系、空間群 $Fd-3m$ で妥当であり、格子定数は $a=8.148(2)$ Å と精密化された。スピネル型構造の構造モデルで精密化し、最終の R 値は 3.61%、 wR 値は 3.64%まで収められた。決定された席占有モデルから、過剰なコバルトは四面体席のリチウムを 30%置換していることが確認された。また、八面体席に、コバルト、マンガン以外にリチウムが 15%占有していることが明らかとなった。このような陽イオン席の無秩序化した占有状態となったことは、高温焼成時におけるコバルトの還元とリチウムの揮発などの単結晶の合成方法が問題であると推測され、定比の $LiCoMnO_4$ 単結晶合成のためには、低温で酸化状態を管理した合成技術の開拓が必要と考えられる。

一方、 $LiCoMnO_4$ 組成に近い単結晶は、 $LiOH$ を自己フラックス材とするフラックス法で数ミクロンサイズの微小単結晶として合成された(図2)。粉末 X 線回折データより算出した立方晶系の格子定数は $a=8.05838(16)$ Å であり、既報の $LiCoMnO_4$ の格子定数とおおむね一致した。SEM-EDS 分析の結果、化学組成は $Co:Mn$ 比はほぼ 1:1 であり、また粉末 X 線回折データの 220 反射強度が非常に弱いことから、リチウム席へのコバルト置換も少ないことが示唆された。本結晶試料を粉末活物質として電極作製し、単極での充放電試験を実施した。その結果、初回放電容量わずかに 110 mAh g^{-1} で充放電可能であることが確認され、既報よりも高容量であることが明らかとなった。一方、わずかに Mn^{3+}/Mn^{4+} の酸化還元反応に対応する反応が認められ、本結晶においても組成ずれを示唆する結果であった。この単結晶試料では、単結晶 X 線回折測定は困難であるが、充放電時の単結晶表面の形態観察、電子回折等による結晶構造解析を併用することで、充放電反応に伴う結晶構造・形態変化を調べることができれば、高電位正極の反応解析に関する研究が展開できるものと期待される。

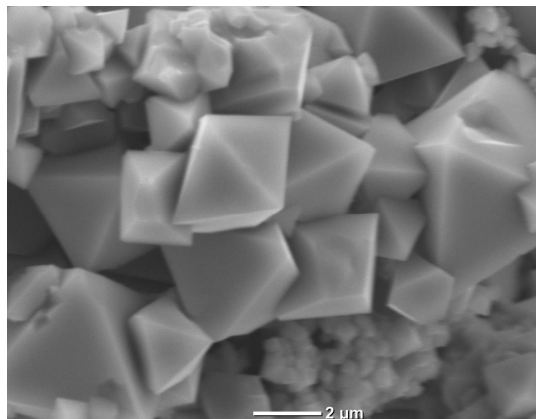


図2 . $LiOH$ をフラックス材として合成されたスピネル型 $LiCoMnO_4$ 単結晶

(2) リチウム過剰層状岩塩型 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 単結晶

はじめにスピネル型 $LiCoMnO_4$ と同様に、自己フラックス法を適用した単結晶合成を検討した。その結果、リチウム過剰系の単結晶は合成されず、代わりに、最高温度 900 から徐冷する合成により、層状岩塩型構造のリチウムニッケルマンガン酸化物単結晶が合成できることが明らかとなった。SEM-EDS 分析の結果、得られた単結晶の化学組成は、 $Ni:Mn$ 比が 8:2 程度であることが明らかとなり、ニッケル過剰組成であることが明らかとなった。単結晶 X 線回折データから結晶系は六方晶系、空間群 $R-3m$ 、格子定数は、 $a=2.8795(7)$ Å、 $c=14.250(8)$ Å と精密化され、既報の粉末データとおおむね一致した。今回、自己フラックス法の適用では、リチウム過剰組成系は、フラックス材と反応して分解してしまうことが明らかとなった。一方、結果的に、分解生成したリチウムニッケルマンガン酸化物については、フラックス法により世界で初めて単結晶が合成できることを明らかにできた。

フラックス法では、リチウム過剰組成系の単結晶が合成できなかったため、あらかじめ合成した $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ の多結晶粉末を出発原料として、高温焼成により粒成長させることにより単結晶合成を検討した。その結果、密閉容器に多結晶粉末を充填、空气中 1100 で焼成することにより、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの板状単結晶を得ることに成功した。得られた単結晶試料について、SEM-EDS 分析を実施したところ、 $Mn:Ni$ 比はおおむね 3:1 であり、原料粉末からの組成ずれは認められなかった(図5)。単結晶 X 線回折データから、単斜晶系、空間群 $C2/m$ 、格子定数は、 $a=4.946(5)$ Å、 $b=8.554(6)$ Å、 $c=5.045(3)$ Å、 $\beta=109.40(6)^\circ$ 、 $V=201.3(3)$ Å³ と精密化され、既報の粉末データとおおむねよく一致していた。単結晶 X 線回折データを収集し、結晶構造解析を試みたが、既報の結晶構造モデルを用いた解析では、R 値は 10%程度で構造パラ

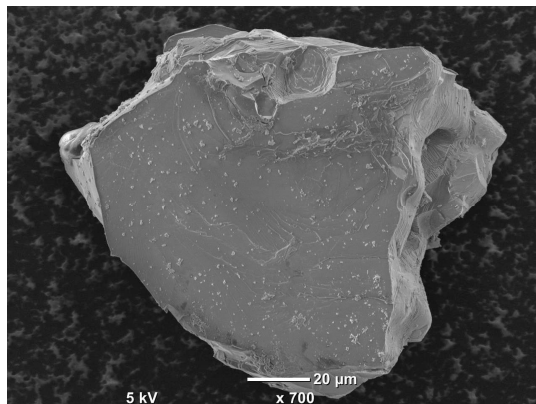


図3 . 高温焼成で合成されたリチウム過剰層状岩塩型 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 単結晶

メータの精密化は困難であった。この原因としては、リチウム過剰組成系の層状構造の構造的な乱れ、特に遷移金属層の配列の乱れが主要因と推察された。この単結晶試料では、単結晶X線構造解析は困難であったが、充放電時の単結晶表面の形態観察、電子回折等による結晶構造解析を併用することで、充放電反応に伴う結晶構造・形態変化を調べることができれば、今後、スピネル型化合物と同様に、高電位正極の反応解析、特に酸素放出挙動の直接観察などの研究展開が期待される。

参考文献：

- [1] J. Akimoto et al., *Cryst. Growth Des.*, **20**, 4533 (2020).
- [2] Y. Hamada et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 706 (2016).
- [3] K. Chiba et al., *Solid State Ionics*, **333**, 9 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------