

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550169

研究課題名(和文) リチウムイオン電池のためのコンポジット正極材の開発とそれらの電池特性解明

研究課題名(英文) Preparation and Battery Properties of Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

研究代表者

小澤 清 (Ozawa, Kiyoshi)

独立行政法人物質・材料研究機構・電池材料ユニット・主席研究員

研究者番号：90343855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：Li₂MnO₃-LiCoO₂系のリチウムイオン電池における正極材特性、及び構造を調べた。充放電容量は、Co量を制御することで、150 - 300 mAhg⁻¹の間で制御可能であった。構造もCo量に依存し、Co量の多い領域では菱面体晶構造(空間群：R-3m)、少ない領域では単斜晶構造(空間群：C2/m)をとる。充放電後の試料では、粒子表面でのLi原子のMnサイトへの挿入、及びスピネル構造(空間群：Fd-3m)の出現が観察された。これらに加え、Co添加量の多い固溶体では、菱面体晶構造(R-3m)構造の出現も確認された。これらの変化は充放電サイクル回数、充放電の上限電位と密接に関連していた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the battery properties and structures of composite cathode materials of Li₂MnO₂-LiCoO₂ systems for lithium-ion batteries. The electrochemical capacities can be controlled between 150 – 300 mAhg⁻¹ by regulating the Co contents. The XRD, TEM, and neutron diffraction data showed that the structures also depend on the Co contents; composites with a low Co content are a monoclinic structure with the space group symmetry of C2/m, whereas composites with a high Co content are a rhombohedral one of R-3m. For the samples after charge-discharge cycles, not only disordering Li and Mn atoms but also coexistence of C2/m and Fd-3m phases. Furthermore, for the samples with a high Co content, the phase of R-3m is also observed. These behaviors are related to the cycle numbers and upper voltage for the charge processes.

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：リチウムイオン電池 コンポジット正極材

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、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電子機器の電源として、その市場は今後もますます拡大されていくと予想されている。一方、これからのエネルギー事情、環境事情を考えると、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の高性能な大型化リチウムイオン電池の開発が急務となっている。しかし、現在の使用形態・地域はガソリン車と比較するとかなり限定されている。電気自動車が既存のガソリン自動車に代替できるものとなり得るには、一回の充電あたりの走行距離の飛躍的な向上、すなわち電池の充放電容量の大幅な増大と電池の耐久性(サイクル特性)の向上が要求される。

充放電容量の大きいリチウムイオン電池の正極材として、 $\text{Li}_2\text{MO}_3 - \text{LiM}'\text{O}_2$ 系の固溶体化合物が注目されている。この化合物は、層状化合物である Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}$) と $\text{LiM}'\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) との固溶体であり、基本構造として $\text{LiM}'\text{O}_2$ と同じ $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造をもつ。この化合物を正極材としたリチウムイオン電池では 250 mAh/g を超える高い充放電容量も報告されている。しかし、実用化に当たっては、充放電プロセスにおける電池反応の不可逆性の改善、あるいは耐久性の向上が指摘されている。

$\text{Li}_2\text{MO}_3 - \text{LiM}'\text{O}_2$ 系固溶体正極材の耐久性向上を目的に、酸処理による化合物粒子表面の改質、あるいは Al_2O_3 、 AlPO_4 、 TiO_2 などの表面修飾などの手法が報告されている。これらは、結晶構造の急激な破壊を緩和することによって、放電容量を保持しようとするものである。しかし、大きな充放電容量を長期間、何サイクルにもわたって保持するには、このような表面改質の手法では限界がある。

2. 研究の目的

最近、 $\text{Li}_2\text{MO}_3 - \text{LiM}'\text{O}_2$ 系の固溶体化合物を V_2O_5 などのリチウムホスト化合物とコンポジット化することで、電極反応における不可逆性が改善されることが報告されている。これは、充電プロセスで離脱したリチウムイオンが、次の放電プロセスで元の結晶サイトに戻らずに、 V_2O_5 に取り込まれるためであると定性的には説明されている。しかし、そのメカニズムは不明であり、かつ耐久性に関する知見も十分ではない。

本研究では、大きな充放電容量をもち、かつ耐久性に優れたリチウムイオン電池用正極材として、 $\text{Li}_2\text{MO}_3 - \text{LiM}'\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 系固溶体化合物を中心としたコンポジット正極材を開発するとともに、構造的変化を基に、コンポジット正極材の電池特性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

方法は、i) 新たな固溶体化合物の探索と合成、それらの電池特性評価、ii) 合成した固溶体化合物をベースとしたコンポジット正極材の作製と電池特性評価、iii) 粉末 X 線回折、中性子回折、及び高分解能 TEM 測定による精密構造解析、及び微細構造評価、の三つに分けて行った。iii) で得た結果は、i)、ii) の作製・評価にフィードバックさせた。以下簡単に各項目について記述する。

探索及びコンポジット作製では、 $\text{LiM}'\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 系で、 M 、 M' の種類の組み合わせ、それらの組成を変化させることによって、新規固溶体正極材化合物の合成を行った。合成は、従来の手法に基づき、液相からの炭酸塩共沈法、その後の大気中あるいは酸素ガス雰囲気中での加熱処理法などによって行った。合成した化合物は、コイン型セルに組み込み、充放電特性を調べた。一方、合成した固溶体化合物正極材及びコンポジット正極材について、それらの充放電反応前後のサンプルに対して、粉末 X 線回折、

中性子回折、XPS、及び高分解能 TEM 測定を実施した。さらに、いくつかのサンプルについて、XRD 及び中性子回折データを基にしたリートベルト法により、精密構造解析を実施した。高分解能 TEM 測定では、結晶欠陥や結晶周期の乱れといった微細構造に関する評価を行った。

4. 研究成果

(1) 固溶体化合物正極材の電池特性

Li_2MnO_3 - LiCoO_2 系固溶体において、Co 量を変えた化合物を合成し、それらのリチウム電池の正極材としての電極特性を調べた。その結果、固溶体正極材の電極特性(充放電容量、耐久性)は、Co 量及び充放電の電位範囲に大きく依存することがわかった。これらのうち、特に耐久性に優れた化合物は $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ の組成をもつ固溶体であった。この化合物について、中性子回折データを基にしたリートベルトの解析結果を図 1、表 1 に、サイクル特性を図 2 に示す。合成直後の構造は、単斜晶系のユニットセルをもった空間群、 $C2/m$ の単相の化合物であることがわかる。一方、図 2 から、充放電容量は電位条件に大きく依存し、充放電電位が 2.0 – 4.8 V では、大きな充放電容量と優れた耐久性を示している。一方、 $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ の構造は充放電サイクルが進むにつれて空間群 $R\bar{3}m$ のりょう面体晶系へと変化する。 $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ 正極材における耐久性の向上は、このようは構造変化と関連していると考えられる。

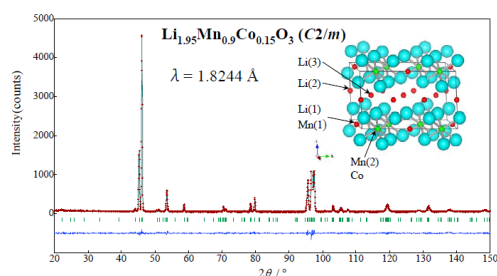


図 1. 中性子回折データに基づくリートベルト解析結果. 図中の図は解析に基づいて決定した構造の ac 面への投影図.

表 1. 中性子回折データを基にした $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ のリートベルト解析結果

Atom	Site	x	y	z	g	B (Å ²)
Li1	2b	0	1/2	0	0.9	1.0(3)
Mn1	2b	0	1/2	0	0.1	=B _{Li1}
Li2	2c	0	0	1/2	1.0	0.7(3)
Li3	4h	0	0.662(2)	1/2	1.0	1.6(2)
Mn2	4g	0	0.1674(10)	0	0.85	0.1(1)
Co	4g	0	=y _{Mn2}	0	0.15	=B _{Mn2}
O1	4i	0.2249(8)	0	0.2262(9)	1.0	0.74(8)
O2	8j	0.2500(6)	0.3250(3)	0.2219(5)	1.0	0.83(4)

$a = 4.9289(3)$ Å, $b = 8.5321(3)$ Å, $c = 5.0248(2)$ Å, $\beta = 109.270(3)^\circ$
 $R_{wp} = 9.92\%$, $R_p = 7.08\%$, $R_R = 15.05\%$, $R_B = 3.24\%$, $R_F = 4.38\%$, $R_e = 10.45\%$,
 $S = 0.95$

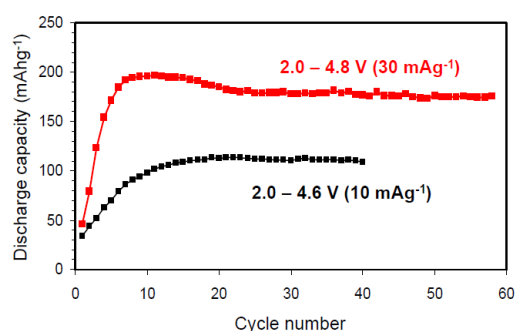


図 2. $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ 正極材のサイクル特性

(2) Li_2MnO_3 正極材の電池特性と構造変化

Li_2MnO_3 ($C2/m$) は正極材としても興味ある電極特性を示す。図 3 に充放電電位範囲を変えて測定した Li_2MnO_3 のサイクル特性を示す。充放電容量はサイクル回数が増すにつれて上昇し、上昇の度合いは充放電の上限電位が上がるにつれて大きくなる。これは、充電過程で酸素の離脱が起こり、その結果、Mn の酸化還元反応 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) が活性化することによると考えられる。この結果は、マンガ系正極材の電極反応解明に貢献し、さらに Li_2MnO_3 がコンポジット正極材の宿主化合物として有効であることを示唆している。一方、充放電サイクルによって、 $C2/m$ の他に、粒子表面にスピネル構造 ($Fd\bar{3}m$) の他、 $R\bar{3}m$ に基づく生成物が確認できた。これまで、 Li_2MnO_3 の構造変化に関して、 $R\bar{3}m$ への変化は起こらないことが報告されている。現在、高分解能 TEM 及び STEM 観測結果を基に、充放電に伴う Li_2MnO_3 正極材の粒子表面での構造変化について検討を行っている。

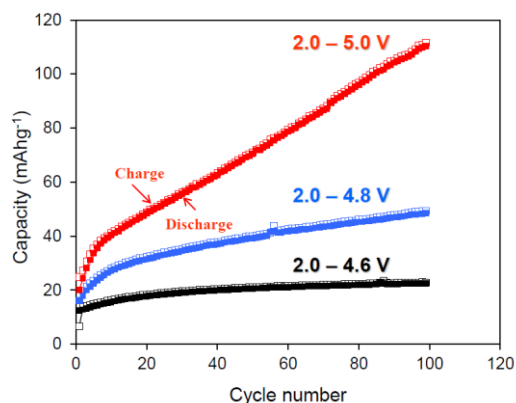


図 3. Li_2MnO_3 正極材のサイクル特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Delai Ye, Kiyoshi Ozawa, Bei Wang, Denisa Hulicova-Jurcakova, Jin Zou, Chenghua Sun, and Lianzhou Wang, Capacity-Controllable Li-rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Nano Energy*, 査読有, 2014, in print.
- ② Zhi-Jia Zhang, Qing-Yi Zeng, Shu-Lei Chou, Xin-Jun Ki, Hui-Jun Li, Kiyoshi Ozawa, Hua-Kun Liu, and Jia-Zhao Wang, Tuning three-dimensional TiO_2 nanotube electrode to achieve high utilization of Ti substrate for lithium storage, *Electrochim. Acta*, 査読有, **133**, 2014, 570 – 577.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.049>
- ③ Zhenxiang, Cheng, Fang Hong, Yuanxu Wang, Kiyoshi Ozawa, Hiroki Fujii, Hideo Kimura, Yi Du, Xiaolin Wang, and Shixue Dou, Interface Strain-Induced Multiferroicity of a SmFeO_3 Film, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, **6**, 2014, 7356 – 7362.
<http://dx.doi.org/10.1021/am500762c>
- ④ Yi Shi, Jia-Zhao Wang, Shu-Lei Chou, David Wexler, Hui-Jun Li, Kiyoshi Ozawa, Hua-Kun Liu, and Yu-Ping Wu, Hollow Structured Li_3VO_4 Wrapped with Graphene Nanosheets in Situ Prepared by a One-Pot Template-Free Method as an Anode for Lithium-Ion Batteries, *Nano Lett.*, 査読有, **13**, 2013, 4715 – 4720.
<http://dx.doi.org/10.1021/nl402237u>
- ⑤ Zhi-jia Zhang, Jia-Zha Wang, Shu-Lei Chou, Hua-Kun Liu, Kiyoshi Ozawa, and Hui-jun Li, Polypyrrole-coated $\alpha\text{-LiFeO}_2$ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 査読有, **108**, 2013, 820 – 826.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.130>
- ⑥ Hiroki Fujii, Kiyoshi Ozawa, and Takashi Mochiku, Electron diffraction and high-resolution electron microscopy studies on layered $\text{Li}_{2-\delta}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{1+\delta}\text{O}_3$, *J. Solid State Chem.*, 査読有, **203**, 2013, 345 – 352.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.04.043>
- ⑦ Q. W. Yao, X. L. Wang, H. Kimura, S. X. Dou, K. Konstantinov, Z. X. Cheng, F. Hong, H. Y. Zhao, H. Qiu, and K. Ozawa, Band structure, magnetic, and transport properties of two dimensional compounds $\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_4$, *J. Appl. Phys.*, 査読有, **113**, 2013, 17B522-1-3.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4799780>
- ⑧ P. Liu, Z. X. Cheng, X. L. Wang, Y. Du, Z. W. Yu, S. X. Dou, H. Y. Zhao, K. Ozawa, and H. Kimura, Iron Doped Hexagonal ErMnO_3 : Structural, Magnetic, and Dielectric Properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 査読有, **12**, 2012, 1238 – 1241.
- ⑨ Q. Yao, H. Kimura, X. L. Wang, K. Konstantinov, H. Y. Zhao, H. Qiu, R. Tanahashi, K. Ozawa, and S. X. Dou, Density of state, magnetic and transport properties of Nd doped two dimensional perovskite compound Sr_2CoO_4 , *J. Appl. Phys.*, 査読有, 2012, **111**, 07D708-1-3.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3672825>
- ⑩ K. Ozawa, Y. Nakao, T. Mochiku, Z. X. Cheng, L. Z. Wang, H. Iwai, Y. Tsuchiya, H. Fujii, and N. Igawa, Electrochemical Characteristics of Layered $\text{Li}_{1.95}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ (C2/m) as a Lithium-Battery Cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **159**, 2012, A300 – A304.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.079203jes>
- ⑪ Z. X. Cheng, H. Y. Zhao, Y. Du, H. Kimura, K. Ozawa, and X. L. Wang, Exchange bias in multiferroic BiFeO_3 and YMnO_3 multilayers: One more parameter for magnetoelectric manipulation, *Scripta Mater.*, 査読有, **65**, 2011, 249 – 252.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.04.016>
- ⑫ H. Fujii and K. Ozawa, Critical temperature and carbon substitution in MgB_2 prepared through the decomposition of $\text{Mg}(\text{BH})_2$, *Supercond. Sci. Technol.*, 査読有, **23**, 2010, 125012-1-5.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/12/125012>
- ⑬ H. Y. Zhao, H. Kimura, Z. X. Cheng, X. L. Wang, K. Ozawa, and T. Nishida, Magnetic properties of La doped $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ ceramic and film, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 2010, **108**, 093909-1-4.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3503397>
- ⑭ K. Ozawa, R. Okada, Y. Nakao, T. Ogiwara, H. Itoh, and F. Iso, Hydrothermal Synthesis of Magadiite/Si-ZSM-11

composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有, **93**, 2010, 4022 – 4025.

<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04229.x>

- ⑮ H. Y. Zhao, H. Kimura, Z. X. Cheng, X. L. Wang, K. Ozawa, and T. Nishida, Magnetic characterization of $\text{Bi}_2\text{FeMnO}_6$ film grown on (100) SrTiO_3 substrate, *Phys. Status Solidi PPL*, 査読有, **4**, 2010, 314 – 316.

<http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201004337>

- ⑯ H. Fujii and K. Ozawa, Effect of temperature and concentration of solution in chemical treatment for MgB_2 powder on the J_c - B property of ex situ processed MgB_2 superconducting tapes, *Physica C*, 査読有, **470**, 2010, 326 – 330.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2010.01.065>

- ⑰ Z. X. Cheng, X. L. Wang, S. X. Dou, H. Kimura, and K. Ozawa, A novel multiferroic system: Rare earth chromates, *J. Appl. Phys.*, 査読有, **107**, 2010, 09D905-1-3.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.3360358>

[学会発表] (計 4 件)

- ① K. Ozawa, Y. Nakao, Y. Nemoto, H. Fujii, T. Mochiku, Y. Tsuchiya, and N. Igawa, Structural Variation of Li_2MnO_3 ($C2/m$) in Several Charge-Discharge Potential Ranges, Asia-Pacific Conference on Electrochemical Energy Storage, 2014.2.5 – 2.8, Brisbane Convention Centre, オーストラリア
- ② K. Ozawa, Y. Nakao, T. Mochiku, Y. Tsuchiya, H. Iwai, and H. Fujii, Electrode Properties of Layered $\text{Li}_{(2-x/2)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_{3x/2}\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.9$), IUMRS-ICEM2012, 2012.9.23 – 9.28, パシフィコ横浜、横浜
- ③ K. Ozawa, Y. Nakao, T. Mochiku, Z. X. Cheng, L. Z. Wang, H. Iwai, and H. Fujii, Synthesis and Electrochemical Properties of New Types of Manganese-Based Layered Materials as a Lithium-Battery Cathode, ACMM22/APMC10/ICONN2012, 2012.2.5 – 2.9, Perth Convention Centre, オーストラリア
- ④ K. Ozawa, Y. Kobayashi, T. Kawashima, and F. Iso, Preparation and Electrochemical Properties of Co-doped Li_xMnO_3 ($C2/m$) as a Lithium-Battery Cathode, International Conference of Electroceramics (ICE-2011), 2011.12.12 - 12.16, University of South Wales, オーストラリア

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：リチウム二次電池正極材化合物、その製造方法及び充放電プロセス

発明者：小澤 清、茂筑高士、藤井宏樹
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許

番号：特許願 2011-038420 号

出願年月日：23 年 2 月 24 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 清 (Kiyoshi Ozawa)

物質・材料研究機構・電池材料ユニット・

主席研究員

研究者番号：90343855

(2) 研究分担者

茂筑高士 (Takashi Mochiku)

物質・材料研究機構・超伝導物性ユニッ

ト・主幹研究員

研究者番号：20354293

藤井宏樹 (Hiroki Fujii)

物質・材料研究機構・超伝導線材ユニッ

ト・主幹研究員

研究者番号：80354306