

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：93901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410207

研究課題名(和文) ノントポクティブ無歪みリチウムインサージョン材料に関する研究

研究課題名(英文) Zero-strain Li insertion materials for advanced lithium-ion batteries

研究代表者

向 和彦 (MUKAI, KAZUHIKO)

株式会社豊田中央研究所・戦略先端研究領域 機能性Si低次元材料プログラム・主任研究員

研究者番号：50394812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、より安全で高エネルギー密度なリチウムイオン電池用負極活物質を創製することを目的に、 $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.666$) を合成し、その結晶構造と充放電反応機構を調べた。またこれらの材料と組み合わせる正極活物質として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ や $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ に注目し、その反応機構を粉末X線回折測定や磁気測定等を用いて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A series of lithium iron titanium oxides of $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 1.666$ was prepared by a conventional solid-state reaction technique, and was examined as a negative electrode material for advanced lithium-ion batteries. Powder X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy clarified that the crystal structure of $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ is divided as two regions; the region at $x \leq 1$ with cation order between Li and Fe ions and the region at $x > 1$ with cation order between Li and Ti ions. Structural and electrochemical studies were also performed for $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, which are suitable as a positive electrode material for lithium-ion batteries using the $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ materials.

研究分野：固体電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 リチウムチタン酸化物 スピネル構造 負極活物質 結晶構造 電気化学反応
磁性 相転移

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池 (LIB) は、鉛蓄電池やニッケル水素電池と比較してエネルギー密度が高く、電気自動車の駆動電源として注目されている。市販 LIB では、一般に正極活物質に LiCoO_2 、負極活物質に黒鉛が用いられている。これらの材料は、層状構造を有しており、充放電に伴い格子体積が数%から十数%変化する。格子体積の変化の割合 (ΔV) は電池の安全性に密接に関係しており、できるだけ ΔV が小さい活物質が望ましい。

数多くの LIB 用活物質の中で、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ (LTO) は ΔV がほぼ 0% である、“無歪み” Li イオン挿入材料である。しかし、LTO の作動電位は金属 Li 基準で約 1.6 V であり、黒鉛の作動電位よりも約 1.5 V 高い。従って、安全且つ高エネルギー密度の LIB を実現させるために、無歪み機能を失わず、さらに 1.6 V よりも低電位で作動する負極活物質が要望されている。

2. 研究の目的

ΔV がほぼ 0% であり、LTO に代わる負極活物質を創製する。さらに負極活物質の反応機構を、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、ラマン測定、X 線微細吸収構造解析等の構造化学的手法に加えて、帯磁率測定や電子スピン共鳴 (ESR) 測定等の磁気測定を用いて解明する。

3. 研究の方法

LTO と同じスピネル構造を持つリチウム鉄チタン酸化物 $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.666$, 以下 LFTO) に着目する。LFTO は 2 つの x 領域に分離でき、0 から 1 までは逆スピネルと中間スピネルの固溶体、1 から 1.666 までは中間スピネルと正スピネルの固溶体を形成する。Li イオンと Fe イオンは 4 配位サイトと 6 配位サイト、双方を占有し、Ti イオンは 6 配位サイトのみを占有している。固相反応法を用いて、 x の異なる、即ち各イオンの占有率の異なる LFTO 試料を合成し、その結晶構造と電気化学特性を調べた。

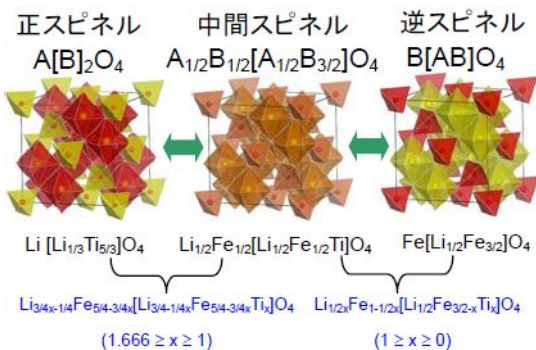


図 1 $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.666$) の結晶構造

4. 研究成果

(1) LFTO の結晶構造と充放電特性

放射光を用いて XRD 測定を行い、LFTO の結晶構造解析を行った。精密化した格子定数 (a_c) の x 依存性を図 2 に示す。 x が 0 から大きくなるに従い、 a_c はほぼ直線的に増加し、その後 $x = 1$ 付近で一定となった。 $x > 1$ では、 a_c が減少し始め、 $x = 1.4$ で極小に達した後、再びほぼ直線的に増加した。 $x < 1.6$ では、通常のスピネル構造の空間群 $Fd\bar{3}m$ で帰属できる回折線以外に微細な回折線が観測された。これはカチオンの規則配列による超格子回折線であり、空間群は $P4_332$ または $P4_32$ で帰属できた。さらに規則配列の形式は、 x の組成範囲によって異なり、 x が 0 から 1 までは Li イオンと Fe イオンが 6 配位サイトで 1:3 の比率で規則配列しており、また x が 1 から 1.6 までは Li イオンと Ti イオンが 6 配位サイトで 1:3 の比率で規則配列していることが明らかとなった。

LFTO の充放電測定を行った結果、 $x < 0.875$ では、1 サイクル目の放電電位は約 0.8 V であった。2 サイクル目以降は、放電電位が約 1.3 V に上昇し、約 0.5 V の分極が観測された。一方、 $x \geq 0.875$ では作動電位が約 0.8 V と約 1.6 V の 2 つの領域に分離した。

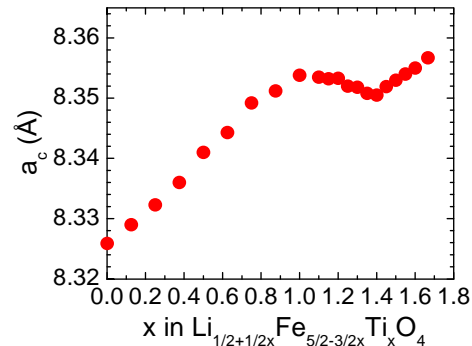


図 2 $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.666$) の格子定数の x 依存性

(2) LTO の充放電反応機構

LTO の充放電反応機構を明らかにするために、電気化学的に作製した $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 試料についてラマン測定を行った。図 2 に (a) $x = 0$ (初期試料)、(b) $x = 0.23$ 、(c) $x = 0.46$ 、(d) $x = 0.55$ 、(e) $x = 0.70$ 、(f) $x = 0.94$ のラマンスペクトルを示す。 $x = 0$ ではこれまでと同じく、 671 、 426 、 231 cm^{-1} に比較的強度の強いラマンバンド、また 751 、 510 、 344 、 264 、 146 cm^{-1} に中 - 小強度のラマンバンドが観測された。 671 、 426 、 231 cm^{-1} の各ラマンバンドは、それぞれ Ti-O 間の対称伸縮振動 (A_{1g})、Li-O 間の非対称伸縮振動 (E_g)、Ti-O 変角振動 (F_{2g}) に帰属できた。 x を増加させると、Li-O 間の伸縮振動と Ti-O 変角振動はブルー (低波数側に) シフトした一方で、Ti-O 間の伸縮振動は殆ど変化しなかった。これは、Li-O 間距離と TiO_6 (LiO_6) 多面体にお

ける歪みが x の増加に伴い変化する一方で、Ti-O₆ 間距離が不変であることを意味している。 x を 0.94 から再び減少させた試料のラマンスペクトルが初期試料のラマンスペクトルとほぼ同じであったことから、上記構造変化は充放電反応に対して可逆であることが分かった。さらにそれらが単調に変化したところから、ラマン測定の観点では LTO は 1 相反応であることが示唆された。

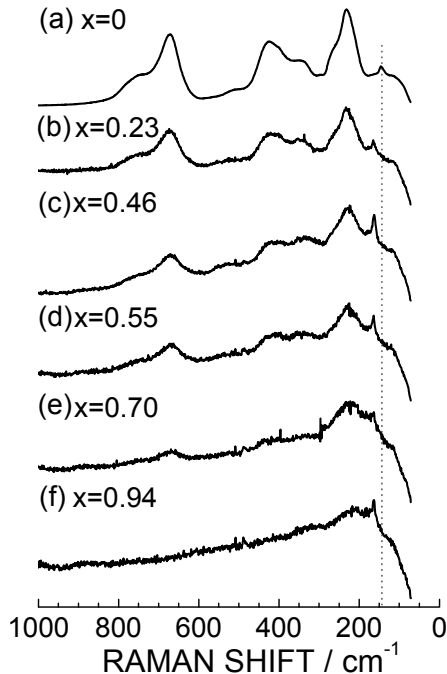


図 3 電気化学的に作製した $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ のラマンスペクトル

$\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ については、充放電性能と密接に関係する電子物性も帯磁率測定より調べた。 x の増加に伴い、温度依存性のないパウリ常磁性的な挙動を示した。 $x = 0.94$ の有効質量 m^*/m は 9.4、フェルミ面の状態密度 $N_0(E_F)$ は 0.97 states/eV·atom であった。これらの値は LiTi_2O_4 とほぼ同じである。しかし LiTi_2O_4 とは異なり、50 K 以下でキュリー・ワイス的な磁気モーメントを示した。6 配位サイトを 1/6 占有した Li イオンが電子物性に大きな影響を与えていることが分かった。

(3) $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ の構造と磁性

平坦な作動電位を示す LTO や LFTO 材料と組合す正極活物質は、同じく平坦な作動電位を示す $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ が相応しい。 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ の構造と磁性の関係についても帯磁率及びミュオンスピン回転・緩和 (μSR) 測定より調べた。

$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ は、6 配位サイトで Ni イオンと Mn イオンが規則配列した空間群 $P4_332$ を持つ $\text{CO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ とそれらのイオンがランダムに配置した $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ が存

在する。従来、 $\text{CO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ と $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ の判別は構造化学的手法、例えば XRD、電子線回折測定、赤外・ラマン分光などが用いられてきた。しかし特に $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ の構造は不明な点が多かった。 CO- 及び $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ の μSR 測定を行ったところ、 $\text{CO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ は $T_C = 130$ K で急峻な (フェリ) 磁気転移温度を示したものの、 $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ は非常にブロードな磁気転移温度を示した。これは、 $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 中に磁気転移の異なる複数の相、即ち組成の異なる複数の相が存在していることを示している。さらに $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ の磁気転移温度は $\text{CO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ と LiMn_2O_4 の中間に位置していた。従って、 $\text{CDO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ はミクロに見ても不均一で、 $\text{CO-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ から LiMn_2O_4 まで組成変化する、傾斜材料のような素性を持つことが分かった。

(4) 体積エネルギー密度に関する考察

電極活物質の評価には、これまで重量当たりの充放電容量 $Q_{\text{gra}}[\text{mAh/g}]$ が用いられてきた。しかし、電池は限られた体積で機能するデバイスであるため、体積当たりの充放電容量 $Q_{\text{vol}}[\text{mAh/cc}]$ 、より正確には Q_{vol} と平均電圧 V_{ave} を乗じた体積当たりのエネルギー密度 $W_{\text{vol}}[\text{mWh/cc}]$ が重要となる。そこで、 W_{vol} に影響を与える因子を明らかにするため、モデル材料 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の充放電測定、XRD 測定、粉体密度 (d_p) 測定、電極断面観察を行った。

XRD 測定より XRD 密度 (d_{XRD})、即ち真密度を算出した。図 4(a) に $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ の d_{XRD} と d_p を示す。 d_{XRD} は x が増加するに従い減少した。一方、 d_p は x が 0.5 まではほぼ単調に減少し、 $x = 0.667$ で急激に減少し、その後ほぼ一定となった。 d_{XRD} と d_p の差、即ち d_{XRD}/d_p は $x = 0.75$ で極大を示した (図 4(b))。電極断面観察を行ったところ、 $x = 0$ は 2~5 μm の 1 次粒子で構成され、閉じた細孔は見られなかった (図 5(a))。一方、 $x = 1$ は 1 μm 弱の 1 次粒子が凝集して 10~20 μm の 2 次粒子を形成しており、1 次粒子間に粒子表面から孤立した細孔が観測された (図 5(b))。従って、2 次粒子内の閉じた細孔により d_p が d_{XRD} より減少していることが明らかとなった。 W_{vol} の x 依存性は、i) $0 \leq x \leq 0.25$, ii) $0.25 < x < 0.75$, iii) $x \geq 0.75$ の 3 領域に分離できることが分かった。即ち、 x が 0.25 までは、 W_{vol} が緩やかに減少し、その後急激に増加した後、 $x = 0.9$ で極大を示した。閉細孔の存在は、 W_{vol} の低下のみならず、耐久性能低下等の悪影響をもたらすと考えられる。即ち、さらなる LIB の性能向上には、1 次粒子が独立した粒子形態を有する活物質を作製することが重要であることが分かった。

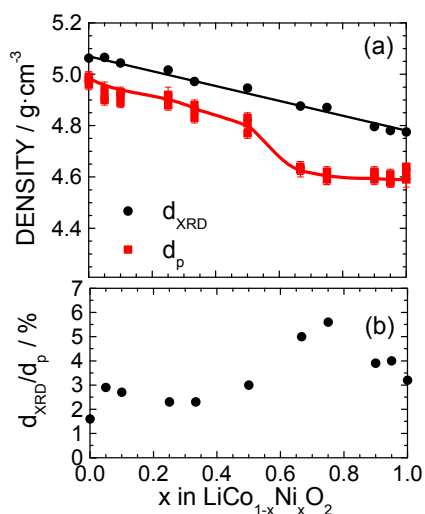


図 4 (a) $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ の d_{XRD} 及び d_p 、
(b) d_{XRD}/d_p の比

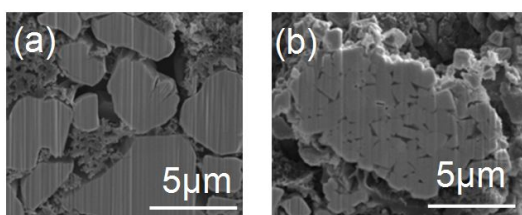


図 5 (a) $x = 0$ 、(b) $x = 1$ の電極断面観察

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 9 件)

Kazuhiko Mukai and Jun Sugiyama, Magnetic anomalies and itinerant character of electrochemically Li-inserted $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 17 (2015) p. 22652-22658, 査読有り, DOI: 10.1039/C5CP02999F.

Kazuhiko Mukai, Naoyoshi Nunotani, and Ryuta Moriyasu, Relevance between the bulk density and Li^+ -ion conductivity in a porous electrolyte: The case of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 7 (2015) p. 20314-20321, 査読有り, DOI: 10.1021/acsami.5b05952.

Kazuhiko Mukai and Yuichi Kato, Role of oxide ions in thermally activated lithium diffusion of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$: X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C 119 10273-10281 (2015), 査読有り, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02179.

Kazuhiko Mukai, Yuichi Kato, and Hideyuki Nakano, Understanding the zero-strain lithium insertion scheme of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$: structural changes at

atomic scale clarified by Raman spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C 118 2992-2999 (2014), 査読有り, DOI: 10.1021/jp412196v.

Kazuhiko Mukai and Hideyuki Nakano, Factors affecting the volumetric energy density of lithium-ion battery materials: particle density measurements and cross-sectional observations of layered $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ with $0 \leq x \leq 1$, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 6 (2014) p. 10583-10592, 査読有り, DOI: 10.1021/am502242z.

Kazuhiko Mukai, Yoshifumi Aoki, Daniel Andreica, Alex Amato, Isao Watanabe, Sean R. Giblin, and Jun Sugiyama, Thermally activated spin fluctuations in stoichiometric LiCoO_2 clarified by electron paramagnetic resonance and muon-spin rotation and relaxation measurements, Physical Review B, Vol. 89 (2014) p. 094406-1 - 094406-11, 査読有り, DOI: 10.1103/PhysRevB.89.094406.

Kazuhiko Mukai, Yoshifumi Aoki, Daniel Andreica, Alex Amato, Isao Watanabe, Sean R. Giblin, and Jun Sugiyama, Spin fluctuations above 100 K in stoichiometric LiCoO_2 , Journal of Physics: Conference Series Vol. 551 (2014) p. 012008-1 - 012008-6, 査読有り, DOI: 10.1088/1742-6596/551/1/012008.

Kazuhiko Mukai, Yutaka Ikedo, Kazuya Kamazawa, Jess H. Brewer, Eduardo J. Ansaldo, Kim H. Chow, Martin Mansson and Jun Sugiyama, The gradient distribution of Ni ions in cation-disordered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ clarified by muon-spin rotation and relaxation (μSR), RSC Advances, Vol. 3 (2013) p.11634-11639, 査読有り DOI: 10.1039/c3ra40878g.

Kazuhiko Mukai, Yoshihiro Kishida, Hiroshi Nozaki, and Kazuhiko Dohmae, Structural phase transition from rhombohedral (R-3m) to monoclinic (C2/m) symmetry in lithium overstoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-\delta}\text{O}_{2-\delta}$, Chemistry of Materials Vol. 25 (2013) p. 2828-2837, 査読有り, DOI: 10.1021/cm4012348

〔学会発表〕(計 14 件)

Kazuhiko Mukai and Hideyuki Nakano, Towards high-volumetric energy density lithium-ion batteries: Particle density measurements of layered $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ with $0 \leq x \leq 1$, Pacificchem 2015, 2015年12月17日, Hawaii Convention Center (ホノルル, 米国).

向和彦, 杉山純, $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ の帯磁率とその反応機構, 第 41 回固体イオニクス

討論会, 2015年11月27日, 北海道大学(北海道・札幌).

向和彦, 加藤雄一, 布谷直義, 中野秀之, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ における高速Li拡散に果たす酸化物イオンの役割, 第40回固体イオニクス討論会, 2014年11月17日, 東京工業大学(東京・東京都目黒区).

Kazuhiko Mukai, Yuichi Kato, Kayo Horibuchi, Hideyuki Nakano, Synthesis and crystal structure of lithium iron titanium oxides $\text{Li}_{1/2+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 1.666$, 226th Meeting of The Electrochemical Society, 2014年10月08日, Moon Palace Resort(カンクン, メキシコ).

向和彦, 中野秀之, リチウムイオン電池材料の体積エネルギー密度に関する考察 - $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ with $0 \leq x \leq 1$ の粉体密度測定 -, 2014年電気化学会秋季大会, 2014年09月27日, 北海道大学, (北海道・札幌).

向和彦, 中野秀之, 杉山純, 高速Li拡散に果たす材料の"軟らかさ"及び酸化物イオンの役割, 固体イオニクスセミナー, 2014年09月02日, プラザホテル山麓荘, (秋田・仙北).

向和彦, 加速器を用いたリチウムイオン電池材料の評価, 第10回放射光表面科学研究会, 第13回顕微ナノ材料科学研究会, 合同シンポジウム(招待講演), 2014年07月31日, あいち産業科学技術総合センター, (愛知・豊田).

向和彦, 加藤雄一, 中野秀之, ラマン測定からみた無歪みLiインサージョン材料 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ の構造変化, 電気化学会第81回大会, 2014年3月29日, 関西大学千里山キャンパス(大阪・吹田市).

Kazuhiko Mukai, Yuichi Kato, and Hideyuki Nakano, Raman spectroscopy on zero-strain lithium insertion material $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ during charge and discharge reaction, Electrochemical Conference on Energy & the Environment, 2014年03月15日, InterContinental Puxi, Shanghai(上海, 中華人民共和国).

向和彦, 堀淵嘉代, 中野秀之, リチウム鉄チタン酸化物 $\text{Li}_{1+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.666$) の結晶構造, 第52回セラミックス基礎科学討論会, 2014年1月10日, ウィンク愛知(愛知・名古屋).

向和彦, 加藤雄一, 堀淵嘉代, 中野秀之, リチウム鉄チタン酸化物 $\text{Li}_{1+1/2x}\text{Fe}_{5/2-3/2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ の結晶構造解析, 日本セラミックス協会東海支部学術研究会発表会, 2013年12月7日, 名城大学天白キャンパス(愛知・名古屋).

向和彦, 加藤雄一, 中野秀之, リチウムイオン電池材料のラマンスペクトロスコピー: 無歪みリチウムインサージョン材料 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$, 日本分光学会 年次講演会, 2013年11月21日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪・豊中).

Kazuhiko Mukai, X-ray Diffraction Measurements below Ambient Temperature on Over-stoichiometric LiCoO_2 , 224th Meeting of The Electrochemical Society, 2013年10月29日, The Hilton San Francisco Hotel(サンフランシスコ, 米国).

向和彦, 青木良文, Daniel Andreica, Alex Amato, 渡邊功雄, Sean R. Giblin, 杉山純, 化学量論組成 LiCoO_2 におけるゆらぎ磁性, 電気化学会秋季大会, 2013年9月27日, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京・東京都目黒区).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

向 和彦 (MUKAI KAZUHIKO)

株式会社 豊田中央研究所 戦略先端研究領域 機能性 Si 低次元材料プログラム主任研究員

研究者番号: 50394812

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

