

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410256

研究課題名(和文) リチウム二次電池におけるマンガンベース正極材の電極反応メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of electrode-reaction mechanism of manganese-based cathode materials for lithium-ion batteries

研究代表者

小澤 清 (Ozawa, Kiyoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・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) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：Li₂MnO₃、及びNi、Crを添加したLi₂MnO₃の電極反応メカニズムについて研究を行った。研究後半では、リチウム二次電池における負極材としてのMoS₂とカーボンとのコンポジット材料に関する研究も行った。電極特性は充放電サイクルにおける正極材中でのリチウムイオン拡散に大きく依存していた。その拡散は結晶粒サイズ及び添加する遷移金属の種類と量にも関係していた。MoS₂カーボンコンポジットの研究では、カーボンとしてグラフェンを使用することで、電極特性が向上するという知見を得た。

研究成果の概要(英文)：We studied the electrode mechanism systems of Li₂MnO₃ and Ni- and Cr-doped Li₂MnO₃. In the latter half of the research, we also studied MoS₂/C composite anode materials for lithium-ion battery system. It was found that the electrode characteristics of the materials significantly depend on the diffusion of Li ions in the cathode materials during charge-discharge cycling. The diffusion is related to the crystalline particle size and also types and amounts of transition metal ions to be added. For the study of MoS₂/C composites, it was found that the electrode characteristics are improved by using graphene as carbon.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム二次電池

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池は高いエネルギー密度を有し、その需要は今後ますます高まっていくことが予想される。それに伴い、安全性や耐久性の向上、さらに生産コスト削減といったことが、現在よりも厳しく求められる。リチウム二次電池におけるマンガンベース正極材はこれらの点で有利な材料である。しかし、実用化に当たっては、耐久性の向上やそのための電極反応メカニズムの解明など克服すべき課題がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、リチウム二次電池におけるマンガンベース正極材の耐久性向上を視野に入れ、その電極反応メカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 研究対象物質として、 Li_2MnO_3 の他、これに Ni、Co、及び Cr を添加した系を選択した。これらは、従来の方法を参考に、水熱反応を利用した溶液法と固相反応を組み合わせた方法によって合成した。リチウム二次電池による電極反応は、コインセルを用いた手法によって評価した。

(2) 合成直後の試料及び各充放電反応後の試料について、それらの構造を粉末 X 線回折 (XRD)、放射光 XRD、及び中性子回折によって決定した。高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) などによって、試料の微細構造を評価するとともに、充放電反応に伴う遷移金属の拡散の評価も行った。一方、合成試料、並びに各充放電反応後の試料について、サイクリックボルタムメトリ (CV) やインピーダンス測定などによる電気化学的な評価も実施した。

4. 研究成果

(1) マンガンベース正極材の電極反応メカニズムを解明する上で、充放電反応に伴って変化する正極材の構造を明らかにすることは極めて意義のあることである。合成した Li_2MnO_3 は単斜晶構造(空間群: $C2/m$)であるが、充放電反応に伴いスピネル構造(空間群: $Fd-3m$)、並びに菱面体構造(空間群: $R-3m$)の構造の生成が確認された。さらに、菱面体構造の出現は、充放電の上限電位が 4.5 V 以上で観察された。これらの構造変化は、充放電反応に伴って生じる酸素欠損と関連していると考えられる。また、菱面体構造の生成は、ヤン・テラー効果とも深く関連していると思われる。

(2) マンガンベース正極材は充放電反応にともない結晶粒サイズが小さくなる傾向を示した。また、Li イオンと Mn イオンの相互拡散の他、遷移金属イオンの内部拡散が確認された。遷移金属の内部拡散は、添加する遷移

金属の種類及び量に依存していた。Cr 添加ではその拡散が減少し、同時に、Li イオンと Mn イオンの相互拡散が抑えられる傾向を示した。この結果、Cr を添加した正極材では、耐久性などの電池特性が向上する傾向を示した。本研究で得られたマンガンベース正極材の充放電反応に伴う構造変化、遷移金属の拡散に関する知見は興味深いものである。しかし、今後、より定量的な検討が必要である。しかし、これらの知見は、リチウム二次電池における高性能なマンガンベース正極材の設計・作製にとって意義のあるものと思われる。

(3) 研究の最終年度では、マンガンベース正極材の研究と併行してリチウム二次電池の負極材としての MoS_2/C コンポジットについても研究を実施した。 MoS_2/C コンポジットの電極特性は出発原料となるカーボンの種類に依存することを見出し、特にグラフェンを用いた場合、高い特性が得られた。これは、カーボン源としてグラフェンを用いた場合、 MoS_2 層間が、Li イオンの拡散にとって好ましい距離になるためと考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Y. Sun, J. Tang, K. Zhang, J. Yuan, J. Li, D. M. Zhu, K. Ozawa, and L. C. Qin, Comparison of reduced products from graphite oxide and graphene oxide for anode application in lithium-ion batteries and sodium-ion batteries, *Nanoscale*, 査読有, 9 巻, 2017, 2585-2595
DOI: 10.1039/c6nr07650e
- ② Z. M. Wang, G. Wei, K. Ozawa, Y. Cai, and Z. X. Cheng, Nanoporous MoS_2/C composites for high performance lithium-ion battery anode materials, *Electrochimica Acta*, 査読有, 239 巻, 2017, 74-83
DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.033
- ③ M. Z. Chen, Z. Hu, Z. G. Wu, W. B. Hua, K. Ozawa, Q. F. Gu, Y. M. Kang, X. D. Guo, S. L. Chiu, and S. X. Dou, Understanding performance differences from various synthesis methods: a case study of spinel $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ cathode material, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 査読有, 8 巻, 2016, 26051-26057
DOI: 10.1021/acsami.6b08327
- ④ D. Ye, C. H. Sun, Y. Chen, K. Ozawa, D. Hulicova Jurcakova, J. Zou, and L. Z. Wang, Ni-induced stepwise capacity increase in Ni-poor Li-rich cathode materials for high performance lithium-ion batteries, *Nano Research*, 査読有, 8 巻, 2015, 808-820

DOI: 10.1007/s12274-014-0563-3

- ⑤ Y. Nalkao, K. Ozawa, Y. Nemoto, F. Uesugi, H. Fujii, and T. Mochiku, Structure variation of Li_2MnO_3 during charge-discharge cycling, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 123 卷, 2015, 589-594
DOI: 10.2109/jcersj2.123.589
- ⑥ D. Ye, G. Zeng, K. Nogita, K. Ozawa, M. Hankel, D. J. Searles, and L. Z. Wang, Understanding the origin of Li_2MnO_3 activation in Li-rich cathode materials for lithium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 査読有, 25 卷, 2015, 7488-7496
DOI: 10.1002/adfm.201503276
- ⑦ Z. X. Cheng, F. Hong, Y. Wang, K. Ozawa, H. Fujii, H. Kimura, Y. Du, X. L. Wang, and S. X. Dou, Interface strain-induced multiferroicity in a SmFeO_3 film, *ACS Applied Materials & Interface*, 査読有, 6 卷, 2014, 7356-7362
DOI: 10.1021/am500762c
- ⑧ Z. J. Zhang, Q. Y. Zeng, S. L. Chou, X. J. Li, H. J. Li, K. Ozawa, H. K. Liu, and J. Z. Wang, Tuning three-dimensional TiO_2 nanotube electrode high utilization of Ti substrate for lithium storage, *Electrochimica Acta*, 査読有, 133 卷, 2014, 570-577
DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.049
- ⑨ X. W. Gao, W. B. Luo, C. Zhong, D. Wexler, S. L. Chou, H. K. Liu, Z. Shi, G. H. Chen, K. Ozawa, and J. Z. Wang, Novel germanium/polypyrrole composite for high power lithium-ion batteries, *Scientific Reports*, 査読有, 4 卷, 2014, 6095-1-8
DOI: 10.1038/srep06095
- ⑩ Z. J. Zhang, S. L. Chou, Q. F. Gu, H. K. Liu, H. J. Li, K. Ozawa, and J. Z. Wang, Enhancing the high rate capability and cycling stability of LiMn_2O_4 by coating of solid-state electrode LiNbO_3 , *ACS Applied Materials & Interface*, 査読有, 6 卷, 2014, 22155-22165
DOI: 10.1021/am5056504
- ⑪ D. Ye, K. Ozawa, B. Wang, D. Hulicova-Jucakova, J. Zou, C. H. Sun, and L. Z. Wang, Capacity-controllable Li-rich materials for lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 査読有, 6 卷, 2014, 92-102
DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.03.013
- ⑫ H. Fujii, K. Ozawa, and H. Kitaguchi, The effect of refinement of carbon-substituted MgB_2 filling powder using various starting powders on the microstructure and critical density of ex situ processed superconductors tapes, *Superconducting Science and Technology*, 査読有, 27 卷, 2014, 035002-1-9
DOI: 10.1088/0953-2048/27/3/035002
- ⑬ Q. W. Yao, X. L. Wang, H. Kimura, S. X. Dou, K. Konstantinov, Z. X. Cheng, F. Hong, H. Y. Zhao, and K. Ozawa, Band structure, magnetic, and transport properties of two dimensional compounds $\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_4$, *Journal of Applied Physics*, 査読有, 2013, 113 卷, 17B522-1-3
DOI: 10.1063/1.4799780
- ⑭ H. Fujii, K. Ozawa, and T. Mochiku, Electron diffraction and high-resolution electron microscopy studies on layered $\text{Li}_{2-d}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{1+d}\text{O}_3$, *Journal of Solid State Chemistry*, 査読有, 203 卷, 2013, 345-352
DOI: 10.1016/j.jssc.2013.043
- ⑮ Z. J. Zhang, J. Z. Wang, S. L. Chou, H. K. Liu, K. Ozawa, and H. J. Li, Polypyrrole-coated $\alpha\text{-LiFeO}_2$ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 査読有, 108 卷, 2013, 820-826
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.130
- ⑯ Y. Nakao, K. Ozawa, H. Fujii, T. Mochiku, H. Iwai, Y. Tsuchiya, and N. Igawa, Electrode properties of Li_2MnO_3 ($C2/m$) for a lithium-battery cathode in several charge-discharge potential ranges, *Transaction of Material Research Society of Japan*, 査読有, 38 卷, 2013, 229-233.
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/tmrsj/>
- ⑰ Y. Shi, J. Z. Wang, S. L. Chou, D. Wexler, H. J. Li, K. Ozawa, H. K. Liu, and Y. P. Wu, Hollow structure Li_3VO_4 wrapped with graphene nanosheets in situ prepared by a one-pot temperature method as an anode for lithium-ion batteries, *Nano Letters*, 査読有, 13 卷, 2013, 4715-4720
DOI: 10.1021/nl402237u

[学会発表] (計 1 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, *APEnergy* 2014, 2014 年 2 月 5 日-2 月 8 日, Brisbane Convention Centre (Brisbane, Australia)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 清(OZAWA, Kiyoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エ
ネルギー・環境材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：90343855