

LiMn₂O₄系リチウムイオン二次電池正極材料のサイクル特性向上

江崎 正悟 西島 主明 八尾 健[†] 日比野光宏[†]

研究開発本部 エコハウス要素技術開発センター [†]京都大学大学院 エネルギー科学研究科

リチウムイオン二次電池には、エネルギー密度の高さと電圧の高さから小型・軽量化が可能で、さらに自己放電性が低く、サイクルライフが長いという長所があります。これらの長所から、小型機器の電源として、近年とりわけ著しい伸びを見せています。リチウムイオン二次電池の構成物のひとつとして正極材料があります。LiCoO₂は正極材料として広く用いられていますが、原料のコバルトが高価で、毒性が強いため、それに代わる正極材料の開発が高まっています。そのひとつがLiMn₂O₄であり、安価で環境負荷が小さく、充放電電位が4Vと高いなどの多くの利点を持っています。しかしながら、LiMn₂O₄は高温で容量劣化が起こるという課題があります。この課題を解決するために、様々な方法が取り組まれてきました。京都大学との共同研究により、これらの従来の概念とは全く異なる微細構造である「ナノインクルージョン」を発見し、LiMn₂O₄の充放電サイクル特性を向上させることを実現しましたので本稿にて解説します。

1 はじめに

二次電池とは、充電を行うことで電気を蓄えて電池として使用できるようになり、繰り返し充電できる電池のことです。二次電池の種類として、鉛蓄電池、ニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池があり、広く用いられています。鉛蓄電池やニカド電池には鉛やカドミウムといった人体や環境に有害な物質が含まれています。また、ニッケル水素電池にはこれら人体や環境に有害な物質が含まれていませんが、メモリ効果（電池の容量のほぼ全てを使い切らない状態で継ぎ足し充電を繰り返すと、電荷が残っているにもかかわらず放電電圧が低下し、結果として容量が減少した様に見えること）といったデメリットもあります。リチウムイオン二次電池には人体や環境に有害な物質が含まれておらず、さらにメモリ効果によるデメリットもありません。また、ニカド電池やニッケル水素電池と比較すると、同量のエネルギーを確保するのに、体積では6割から8割程度、

重量では約半分程度で済ませることができます。さらに、電圧もニカド電池やニッケル水素電池の約3倍ありますので、同量の電圧を確保するのに、約1/3の量の電池で済ませることができます。これらエネルギー密度の高さや動作電圧の高さ以外にも、自己放電性の低さやサイクルライフの長さから、リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンなどの小型機器の電源として、近年とりわけ著しい伸びを見せています。

図1にリチウムイオン二次電池の動作原理を示します。リチウムイオン二次電池は正極、負極、セパレータおよび電解質から構成されています。充電時にリチウムイオンは正極から出て負極に入り、放電時には逆にリチウムは負極から出て正極に戻ります。この充放電をすることにより、正極、電解質、負極の間をリチウムイオンが移動することにより電流が流れます。

このリチウムイオン二次電池の正極材料として、商業的に広く用いられているものとしてLiCoO₂があります。ところで、LiCoO₂の原料であ

るコバルトは埋蔵量が少なく、高価です。また、コバルトは毒性が高いという問題もあります。さらに、何らかの原因により電池内部で短絡不良が発生した時に、LiCoO₂は酸素を放出するため、発火の危険性があります。したがって、省資源的に問題なく、安価であり、安全性の高い正極材料の開発が高まっています。そのひとつの候補としてLiMn₂O₄があり、一部実用化されています。しかし、LiMn₂O₄は高温において充放電サイクルを繰り返すことによる容量劣化が課題となっています。この課題を改良するために、

- ・ Mnの一部を他元素で置換する方法
 - ・ 合成方法の検討
 - ・ 粒子表面の改質
- などが取り組まれてきました。

当社は京都大学との共同研究により、従来の概念とは全く異なる微細構造である「ナノインクルージョン」を発見し、LiMn₂O₄の充放電サイクル特性を向上させることを実現しました。本稿では、ナノインクルージョンについて解説します。

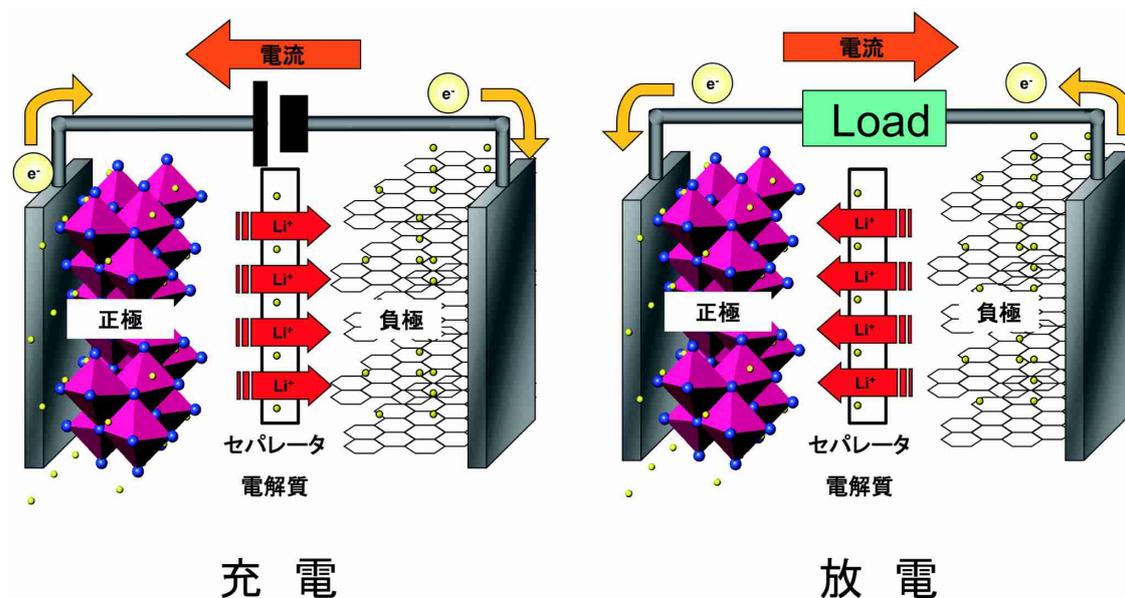


図1 リチウムイオン二次電池の動作原理

2 実験方法

(1) 試料作製

ZnOおよびSnO₂を、モル比が2:1になるように秤量・混合し、空气中1000℃で12時間焼成を行い、Zn₂SnO₄を合成しました。続いて、得られたZn₂SnO₄と、Li₂CO₃およびMnO₂を(1-x) LiMn₂O₄-xZn₂SnO₄ (x=0, 0.02, 0.05, 0.1)の組成となるように秤量・混合し、空气中550℃で12時間煅焼後、空气中で800℃12時間焼成して試料を得ました。合成した4種類の試料を識別するために、xの組成に応じてx=0, x=0.02, x=0.05, x=0.1と呼ぶことにします。

(2) 分析方法

得られた試料をX線回折測定により、評価しました。

さらに、得られた試料をガリウムイオンビーム照射によるFIB加工により分析用薄膜サンプルを作製しました。透過型電子顕微鏡を用いて、この薄膜サンプル断面を観察しました。

(3) 評価方法

得られた試料を正極、Li金属を負極とし、1 mol dm⁻³のLiPF₆を溶解

したEC+DEC (vol%, 2:1) 溶液を電解液とし、2極式疑似電池により充放電サイクル試験を行いました。測定条件として、充放電レートを1Cとし、電位範囲を3.2-4.3Vとしました。ここで、1Cとは疑似電池の電流容量に等しい電流値を、1サイクルとはいったん充電を行い、その後放電を行う一周期を、それぞれ意味します。

3 結果と考察

図2に試料のX線回折測定結果

を示します。横軸が回折角(2θ)で、縦軸が強度です。特定の回折角に出現するピークから、試料の定性分析を行うことができます。図2の回折パターン下方にある黒縦線はLiMn₂O₄のピーク位置を示しています。これよりx=0ではLiMn₂O₄のみが確認できます。x=0以外のサンプルではLiMn₂O₄以外に、赤い矢印で示すSnO₂及び青い矢印で示すZnMn₂O₄の存在が確認できます。

続いて、図3に充放電サイクル特性結果を示します。横軸がサイクル

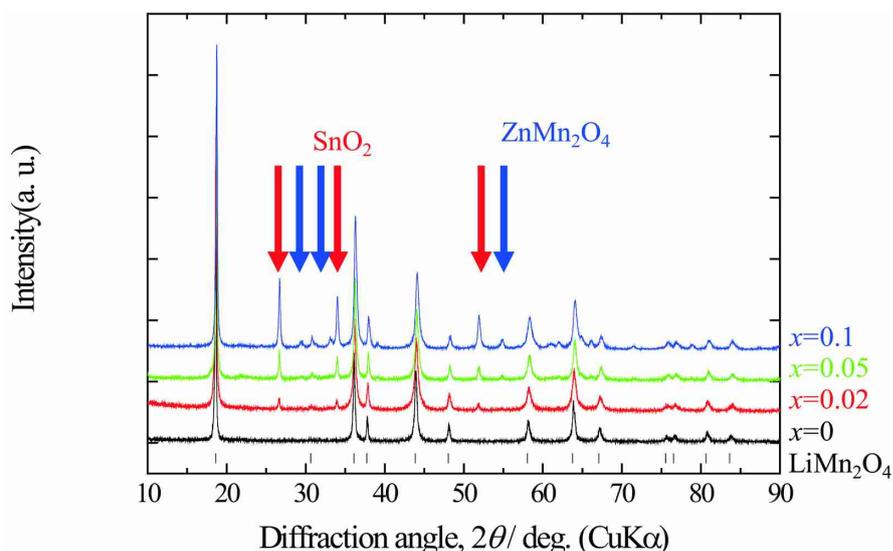


図2 試料のX線回折パターン

数で、縦軸が放電容量です。 $x=0.1$ を除き、サイクル数の増加とともに、放電容量は減少していることが分かります。また、1サイクル目の放電容量に着目すると、 x の増加とともに減少していることが分かります。ここで、100サイクル後の放電容量を1サイクル後の放電容量で割った値を放電容量維持率とし、各試料の放電容量維持率を算出しました。その結果を表1に示します。

x の増加とともに放電容量維持率は増加することがわかります。 x の増加とともに放電容量は減少し、放電容量維持率が増加した理由として、 SnO_2 及び他の結晶相の存在が関係すると考えました。

そこで、これらの試料の微細構造を確認するために試料断面を透過型電子顕微鏡により観察しました。透過型電子顕微鏡を用いて、高角度暗視野走査型透過電子顕微鏡法 (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy : HAADF-STEM) により撮影した写真を図4および図5に示します。

HAADF-STEM法では、散乱した電子のみを取り込むことで試料の像を得ることができ、その像の明るさは原子の原子番号の2乗に比例するので、元素や組成の違いを明瞭に現す像が得られます。

図4は $x=0$ のHAADF-STEM像を示しています。得られた像のコントラストは全て同じであるため、得られた試料は単一相であることが分かります。X線回折の結果を考慮すると、これらは LiMn_2O_4 であることが分かります。一方、図5は $x=0.05$ のHAADF-STEM像を示しています。図4とは異なり、 LiMn_2O_4 中に明るい筋状が存在し、 LiMn_2O_4 とは組成が異なる、ナノオーダーレベルの結晶相が存在していることが分かります。

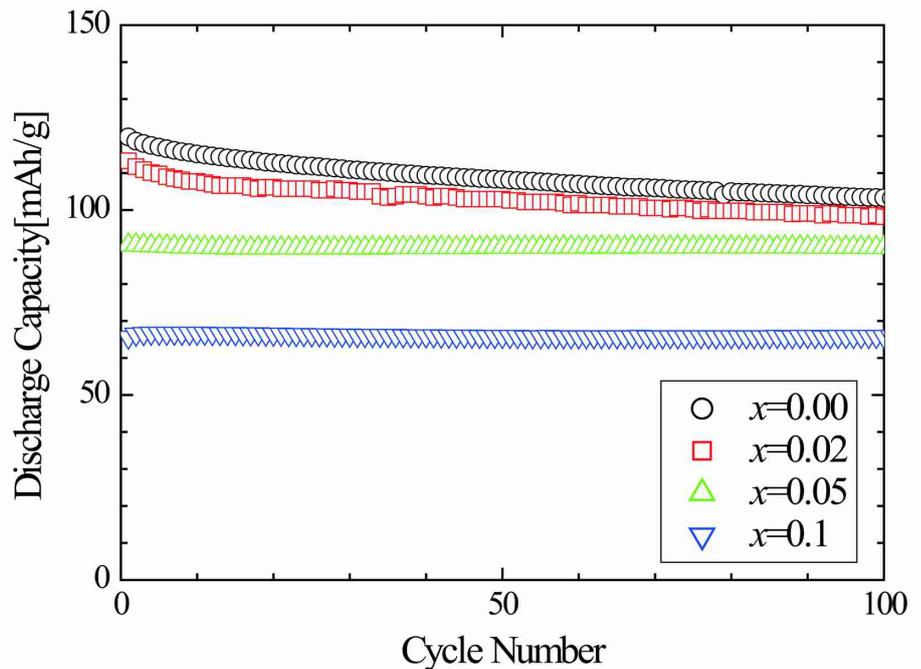


図3 試料の充放電サイクル特性試験結果

表1 100サイクル経過後の放電容量維持率

x	放電容量維持率 [%]
0	86.2
0.02	86.7
0.05	99.2
0.1	100.2

このナノオーダーレベルの結晶相は従来にはない微細構造であり、「ナノインクルージョン」と名付けました。

ところで、HAADF-STEM像では観察したい試料に対して電子線を照射して、透過・散乱した電子の情報を得ているため、試料の2次元情報しか得ることができません。そこで、ナノインクルージョンの形状を確かめるために、試料に対する電子線の照射方向を傾斜させて観察を行いました。傾斜させた観察結果から、ナノインクルージョンは板状の形態を有していることが分かりました。また、ナノインクルージョンは LiMn_2O_4 単結晶相内に存在していることが観察できました。さらに、電子線回折を行うことにより、ナノインクルージョンは LiMn_2O_4 結晶粒界に存在するのではなく、 LiMn_2O_4

単結晶相内に存在していることをあらためて再確認しました。

次に、ナノインクルージョンの組成を明らかにするためにエネルギー分散型X線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) による組成分析を行いました。EDX元素分析の結果から、ナノインクルージョンはZn, Mn及びOから構成されていることが分かりました。X線回折測定結果に見られるピーク位置を考慮すると、ナノインクルージョンの組成は ZnMn_2O_4 に近いことが考えられます。

続いて、ナノインクルージョンが LiMn_2O_4 結晶内に板状の形態で存在する理由を考察します。 LiMn_2O_4 は立方晶系スピネル型構造であり、その結晶構造を図6に示します。Liは最近接の酸素原子4個に囲まれ、

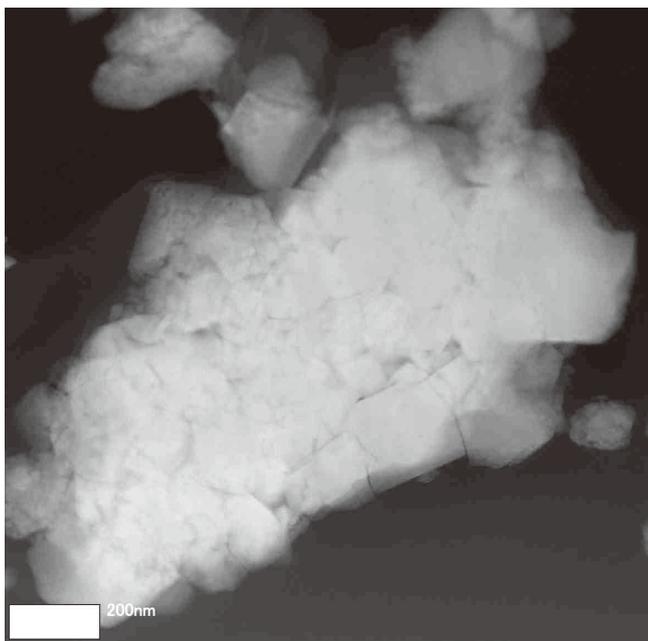


図4 x=0のHAADF-STEM像

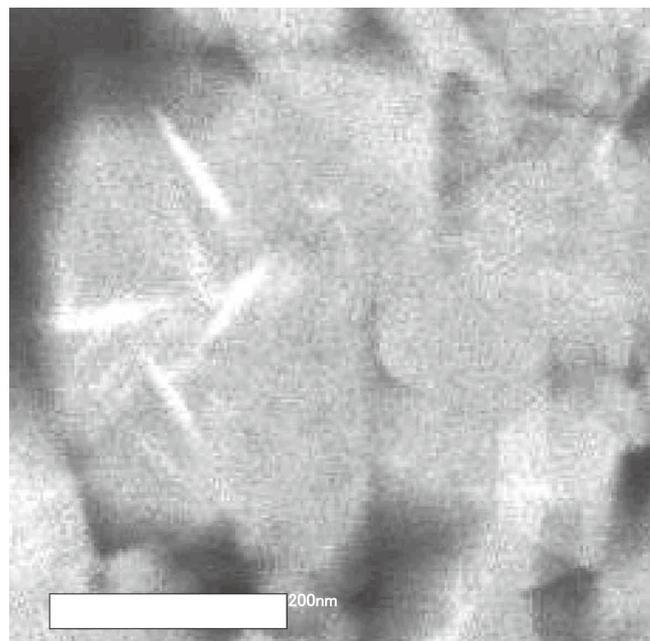


図5 x=0.05のHAADF-STEM像

孤立した四面体を形成しています。Mnは最近接の酸素原子8個に囲まれ、稜を共有した八面体を形成しています。ところで、 $ZnMn_2O_4$ は斜方晶系スピネル型構造を有し、図6に近い結晶構造を示し、Znは四面体を形成し、Mnは八面体をそれぞれ形成します。 $LiMn_2O_4$ と $ZnMn_2O_4$ は互いに類似した結晶構造であり、互いに共通の酸素配列を有していることが分かります。この互いに共通の酸素配列を有することで、互いの界面において $LiMn_2O_4$ と $ZnMn_2O_4$ が親和性良く接合することができると考えられます。しかし厳密には、立方晶と斜方晶で、この共通の酸素配列は微妙に異なるためミスマッチが通常発生します。このミスマッチはナノインクルージョンが厚くなるに従い大きくなり整合が取れなくなります。そのため、ナノインクルージョンは薄く板状に形成されることで、 $LiMn_2O_4$ との良好な親和性を保持して接合し、 $LiMn_2O_4$ 単結晶相内に存在すると考えられます。

最後に、ナノインクルージョンを有している $LiMn_2O_4$ の充放電サイクル特性が向上した理由について考

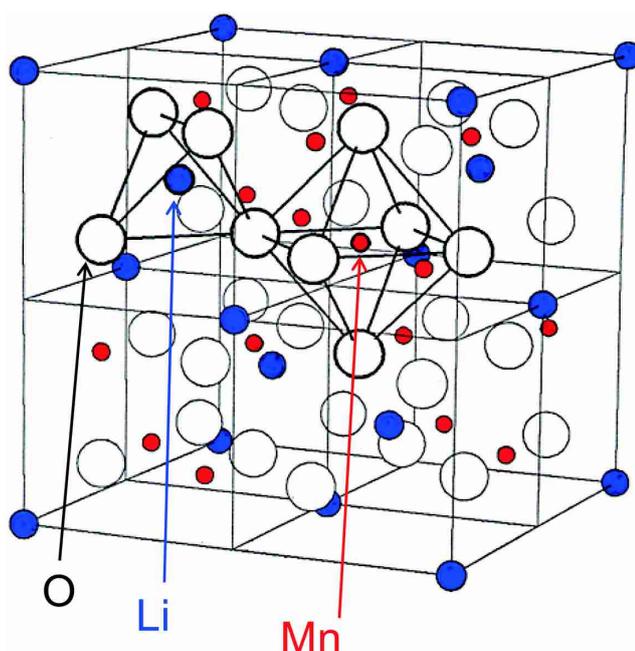


図6 $LiMn_2O_4$ の結晶構造

察します。リチウムイオン二次電池正極材料は、充電時にリチウムが脱離し結晶が収縮し、放電時にリチウムが挿入され結晶が膨張します。通常の $LiMn_2O_4$ 系正極材料では、充放電のサイクル経過により結晶が収縮・膨張を繰り返すことで放電容量の劣化が発生すると言われてい

ます。しかし、このナノインクルージョンが $LiMn_2O_4$ 結晶内に存在することで、充電時の収縮および放電時の膨張を物理的に抑制することができると考えられます。これによって、ナノインクルージョンを有している $LiMn_2O_4$ の充放電サイクル特性が向上したと考えています。