

第1章 層状酸化物系

第1節 電極特性に関する層状酸化物正極/電解液界面相の変化と表面被覆による制御

(独)産業技術総合研究所 辰巳 国昭

はじめに

リチウムイオン電池は、1991年に民生用小型蓄電池として実用化、商用化されて以降、通信機器や、カメラ一体型ビデオレコーダ(カムコーダ)、携帯電話、ノートパソコン用電源として利用範囲を広げてきた。その間、エネルギー密度の向上だけでなく、特に信頼性・安全性に関わる改良は、最重要課題の一つであった。

特に、リチウムイオン電池では、負極として金属リチウムに替わり、炭素・黒鉛材料がリチウムイオンのホスト材料として用いられるが、リチウムイオンの挿入/放出反応の電極電位は金属リチウムとほぼ同等であり、水溶液系電解液は直ちに還元されるため用いることができない。そこで、環状エステル系溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)に鎖状エステル系溶媒であるジメチルカーボネート(DMC)やエチルメチルカーボネート(EMC)を混合した非プロトン性極性溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを電解質塩として溶解した電解液が一般に用いられている。しかし、これらのエステル系溶媒やエーテル系溶媒も引火性を持つ石油類であり、リチウムイオン電池の安全性確保策を施すことが非常に重要となっている。

例えば、80℃を超える温度に上昇した電池の温度制御を行う上では、電解液と正極の副反応の抑止も重要な視点¹⁾であり、幅広い充電状態(SOC)や温度領域での正極/電解液界面の安定化はリチウムイオン電池の安全性向上に大きく資することが期待できる。

一方、リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度・出力密度の高さから、民生小型用途のみならず、自動車の電動用電源としての利用が拡大しているが、電動車駆動電源としては、内燃機関並みの10年を超える耐用年数が要求される。これは、民生小型用途のリチウムイオン電池のJIS規格「ポータブル機器用リチウム二次電池(JIS C8711:2006)」で規定される寿命条件、すなわち定格容量の60%をサイクル寿命終止条件として400サイクル以上を合格とする条件をはるかに超える要求であり、リチウムイオン電池の劣化機構の理解の精度を格段に高め、長寿命化の対策を図る必要がある。さらに、後述するようにリチウムイオン電池の特に内部抵抗上昇、出力劣化は、正極/電解質界面相の変質による影響が強いと考えられており、この点でも正極/電解質界面の安定化は、重要な研究開発課題となっている。

ここでは、特に、正極/電解質界面での副反応について、現在までに得られている知見をまとめるとともに、それら副反応抑制の一手法として用いられている表面被覆について、その種類と効果、副反応抑制機構について紹介する。

1. 正極粒子ナノ表面

1.1 正極/電解質界面相

従来より、金属リチウム極及び充電時のリチウムイオン電池の負極においては、非プロトン性極性溶媒をも直ちに還元分解するにもかかわらず、安定的な充放電が可能である事実を説明するために、Solid Electrolyte Interphase (SEI) モデル²⁾が1979年にPeledによって提唱された。このSEIは、負極と電解液の間で不動態膜として、以後の電解液の分解を防ぐとともに、リチウムイオン導電性を持つことから、金属リチウム極においてはリチウムの溶解/析出、リチウムイオン電池用炭素・黒鉛負極においてはリチウムイオンの挿入/放出反応が継続可能になっていると考えられている。

実際、負極上のSEIは、1 V (vs. Li^+/Li) 以下の電位で生成することが、走査型電子顕微鏡 (SEM) や各種分光法で明らかとなっている。このSEIの組成は、負極や電解質の種類によって異なることがわかっているが、代表的かつ共通の化合物としては、 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ や ROCO_2Li , Li_2CO_3 , ROLi , LiF , Li_2O 等からなることが知られる³⁾。

一方、正極活物質表面にも何らかの層が副生していることは、酸化物正極研究の初期段階から提案されていた。例えば、1985年にThomasらは、 LiCoO_2 の交流インピーダンス応答を説明するために、 LiCoO_2 表面がリチウムイオン伝導性の何らかのポリマー電解質層で覆われていることを提案した⁴⁾。実際、高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で、 LiCoO_2 粒子表面に3 nmの厚さで覆う層が存在することからも、そのような表面層の存在を裏付けるものとされた。しかし、SEIは電解質の還元で生成すると考えられていたため、正極表面の堆積物を負極のSEIと関連づけた議論は活発ではなかった。

1990年代末より、リチウムイオン電池の電動車への応用の機運が高まるにつれて、リチウムイオン電池の負荷追従性や、サイクル試験・保存試験での抵抗増大の解決の重要性が増すにつれ、その主な支配因子が正極表面にあることが明らかになり、正極表面の変化についての研究が活発になった。改めて、 LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiMn_2O_4 のリチウムイオン放出/挿入反応に関するインピーダンス解析で、活物質粒子の表面層の存在を示す結果が得られ^{5,6)}、負極でのSEIの分析・同定に用いられてきた解析手法を正極表面にも適用し、表面堆積物の解明が進められてきた⁷⁻⁹⁾。これまでに、正極表面に堆積物として見出された化合物を表1にまとめた。

第2節 超音波処理によるリチウムイオン電池用正極材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の電池特性及び結晶構造

東京理科大学 井手本 康

はじめに

近年、自動車市場には動力源として大規模なりチウムイオン電池が実装され、PEVの導入が始まりつつある。このため、これまで主流であった LiCoO_2 以上のエネルギー密度を有し、低コストである材料が求められている。その代替材料の候補の一つとして層状構造を持つLi-Ni-Co-Mn複合酸化物である $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ は、低コスト化が望めること、使用電圧領域を広げることで高容量化が見込めること等から大きく期待されている¹⁻⁶⁾。その中でも $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ は高容量、優れた熱安定性を持ち有力な材料である。一方で、この材料はサイクル特性の改善が要求されている一面もある^{7,8)}。

我々は、簡便なプロセスによる正極材料の改質を考え、超音波処理に着目し、これまでにスピネル構造の LiMn_2O_4 及び5 V級正極材料である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ についてZnまたはNiを含む溶液中で超音波処理を行うことによって、部分置換及び表面修飾によりサイクル特性が向上することを明らかにしてきた⁹⁻¹⁴⁾。そこで、本稿では液相法により合成した $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に、この手法を適用して、Al浴濃度を変化させて超音波処理を行うことで電池特性の改善を試みた。この超音波処理試料のキャラクタリゼーションと電池特性の評価を行い、電池特性の変化については放射光X線、粉末中性子回折による結晶構造解析により検討を行った。

1. 実験方法

$(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})(\text{OH})_2$ を炭酸塩共沈法により合成した。水酸化ナトリウム及び化学量論比の硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸コバルト($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸マンガン($\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を含む水酸化アンモニウム溶液を3時間攪拌した。このときのpHは11-12となるように調整した。得られた $(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})(\text{OH})_2$ を炭酸リチウム(molar ratio of Li : Metal = 1.07 : 1)と混合した後、680°C、空气中で6 h 仮焼成し、その後、900°C、空气中で12 h 本焼した。

得られた $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (3.0 g)を、アルミニウムイソプロポキシド($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$: Aldrich, 99.99%)を所定量溶解させた無水エタノール30 mlに入れて、超音波を照射し、一部試料はその後熱処理を行った。超音波処理条件として、塩濃度を $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に対して1.0, 2.0

表1 試料の超音波処理条件

Sample	Al Concentration (wt%)	Frequency /kHz	Treatment time/min	Solvent	Heat treatment (600°C, Air, 2 h)
A (Pristine)	—	—	—	—	—
B	1	28	10	EtOH	—
C	2	28	10	EtOH	—
D	1	28	10	EtOH	○
E	2	28	10	EtOH	○

wt%になるように調整し、超音波処理(SD-32CPB(300 W); 28 kHz)を10 minで行った。その後の熱処理は、600°C、空气中、2 hで行った。表1に作製した試料及び超音波、熱処理条件を示す。

得られた試料の相の同定は、粉末X線回折測定(Philips, X'Pert Pro, CuK α , 1°/min, 45 kV, 40 mA, 2 θ = 10~70°)により行った。格子定数の算出は、粉末X線回折測定から最小二乗法を用いて求めた。試料の金属成分の分析はICP発光分光分析((株)島津製作所, ICPE-9000)を用いた。試料の粒子形態観察はSEM((株)日立ハイテクノロジーズ, S-2600N)により行った。一粒子の詳細な評価及び元素分析はSTEM-EDX(日本電子(株)製, JEM-2100F, JED-2300T)により行った。

電極特性は2電極式コインセルを用いて評価した。電池の組立はAr雰囲気内のグローブボックス内で行った。作用電極は得られた活物質、アセチレンブラック(AB)、バインダー(PVdF)を重量比85:10:5として混練し、作製した。対極には金属Li箔を用い、電解液には1 mol · L⁻¹-LiPF₆ EC:DMC(=1:2 vol ratio)溶液(キシダ化学(株))、セパレーターにはPolypropylene(#2400, Celgard Llc.)を用いた。充放電サイクル試験は、充電終止電圧を4.4 V vs. Li/Li⁺、放電終止電圧を2.75 V vs. Li/Li⁺とし、初期充放電レートは0.2 C、以降の充放電サイクル試験は充放電レート1 Cで充電及び放電を行った。なおこの充放電試験はポテンシオ-ガルバノスタット(北斗電工(株), HJR-110m SM8)を用いた。

中性子回折測定は、飛行時間型粉末中性子回折装置(BL20, J-PARC)で測定し、Rietveld解析(Z-Code(Ver.0.9.34)¹⁵⁾により結晶構造解析を行い、電池特性との関係について検討した。また放射光X線回折(BL19B2:SPRING8)のデータを用いて、遷移金属-酸素間の電子密度をマキシマムエントロピー法(Rietan-FP, PRIMA)^{16,17)}により求め、電池特性との相関関係について検討した。

第2章 スピネル系

第1節 他元素置換5V級正極と耐酸化電解液の開発による
高電圧動作電池の長寿命化検討

日本電気(株) 野口 健宏

はじめに

リチウムイオン二次電池は、携帯電話、デジタルカメラ等の携帯機器の用途に使われることによって普及が進み、現在ではさらに大型電池にも用途が拡大している。従来使用されてきたリチウムイオン電池の正極材料としては LiCoO_2 系、 LiNiO_2 系、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 系、 LiMn_2O_4 系、 LiFePO_4 系等がある。これらの材料には、それぞれ、長所と短所がある。表1に各種正極材料の放電容量等を示す。 LiCoO_2 系は高容量であるが、Co原料のコストが高いことと、充電時の安定性に問題があるため、電池容量の小さい携帯電話等には適しているが、大型電池への適用には課題がある。 LiNiO_2 系は LiCoO_2 系よりも高容量であるが、 LiCoO_2 系と同様の充電時の結晶安定性の低さの課題がある。

$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 系は、 LiCoO_2 系と同等程度の容量を持ち、層状構造系の材料のため結晶安定性には課題があるが、層状構造材料の中では充電時の安定性が比較的高い。 LiMn_2O_4 系はMn原料が低コストである点と充電時の結晶の安定性から安全性が高く大型用途に適している。ただし、エネルギー密度は LiCoO_2 系、 LiNiO_2 系より低いことが課題であることと、寿命の面でも他の材料と比較するとやや劣る。 LiFePO_4 系は、充電時の結晶安定性が高く、寿命面

表1 リチウムイオン電池用の主な正極活物質

	結晶構造	放電容量 (mAh/g)	平均放電電圧 (V/Li)	Wh/kg (/Li)
LiMn_2O_4 系	スピネル	100	4	400
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		135	4.65	630
LiFePO_4	オリビン	160	3.3	530
LiCoO_2	層状	160	3.9	620
LiNiO_2 系		200	3.7	740
$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 系		160	3.7	600
$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNiO}_2$ 系		280	3.3	920

は良好であるが、エネルギー密度が低いという課題がある。

Li過剰の層状構造の正極活物質である $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($x > 1$, MはNiとMn等)の材料が報告されている。この材料は質量あたりの容量が非常に高く、高エネルギー密度が期待できるが、充電時の結晶安定性や寿命特性には現時点で課題がある。5 V級スピネル($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ¹⁾)は LiMn_2O_4 のMnの一部を遷移金属で置換したものであり、従来の正極活物質より高い電位であるLiに対して4.7~5.1 V付近での充放電が可能であり、比較的高いエネルギー密度が期待できる。電池のエネルギー密度では LiCoO_2 系と同等程度が得られる可能性がある。また、Mnを主体としているため、低コストである。充電時の安定性が高いスピネル構造であるため結晶の熱安定性も比較的高い。このような点から、大型用途だけでなく携帯用等の小型用途にも使える可能性がある。ただ課題としては、高電位動作の正極材料であるため、正極-電解液界面における電解液の分解の発生が課題である。この電解液の分解は、寿命特性の低下や、セル内でのガスの発生等の長期信頼性に関する問題があり、これらの改善が必要である。この長期信頼性の課題を解決するために、私たちのグループで正極材料の開発、電解液の検討を行ってきた。その内容について報告する。

1. 5 V級スピネル正極材料の開発(置換元素の検討)

現在、実用化されている正極活物質の LiMn_2O_4 系においては、Mn溶出の低減や、結晶安定性の向上の目的から、Mnの一部をLiやAl等の他の元素で置換する検討が行われてきた。

5 V級スピネル正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ においては、このような元素の置換による効果の検討は、十分にはなされていなかった。いくつかの元素による置換の検討を行った結果、MnをTiで置換した場合に改善効果が認められたので、その内容について報告する^{2,3)}。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ においては、理想的には、Mnは4価で存在しており、充放電によるLiの挿入脱離によっても、Mnの価数は4価が維持される。一方、Tiは4価が安定であることから、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のMnをTiで置換することは比較的容易と考えられる。また、TiはMnよりも軽い元素であるので、活物質質量あたりの放電容量を増加できる可能性があると考えられた。また、寿命特性への影響についての評価を検討した。

1.1 正極活物質作製と評価

1.1.1 活物質作製と結晶構造評価

5 V級スピネル正極活物質は、Li, Ni, Mn, Tiの原料を所定量混合し、焼成して作製した。図1に作製した活物質のXRDパターンを示す。いずれの活物質においても、ほぼ単相のスピ

第5節 リン酸バナジウムリチウム材料(LVP)の開発と 正極添加材としての活用

富士重工業(株) 柳田 英雄 瀧本 一樹 波戸崎 修

はじめに

リチウムイオン二次電池において、最大の課題はエネルギー密度の向上である。しかし、リチウムイオン二次電池は設計原理上の問題から、エネルギー密度を向上させると入出力性能や安全性能が低下する傾向にある。そのため、要求される入出力性能や安全性能に合わせてエネルギー密度を下げても設計しなければならない。このような背景から、エネルギー密度を維持したまま入出力性能を向上させる技術が強く望まれている。

この問題を解決する手段として、我々は $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (以下、LVPと略す)に着目して開発を進めた。LVPは PO_4 を構造中に有するポリアニオン系正極材料に属し、高いリチウムイオン移動性、優れた安全性能と長寿命性能を有している¹⁻⁴⁾。我々は、日本化学工業(株)との共同開発により、既存の正極材料を上回る高入出力性能をLVP材料で実現した。

本節ではこのLVPの特徴を活かして、エネルギー密度を維持したまま入出力性能を向上させ、且つ安全なPHEV、EV用の新型リチウムイオン二次電池を開発したので、以下に検討結果を紹介する。

1. LVP 材料開発

1.1 材料開発

LVPは $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の化学式で表され、 VO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点を共有して3次元ネットワークを形成した結晶構造を有している(図1)⁵⁾。LVPはこの結晶構造に由来する大きなリチウムイオン拡散サイトを持つため、高いリチウムイオン移動性を有し、他の材料と比較して非常に高い出力性能を持っている。また PO_4 からなる強固なポリアニオン構造を有しているため、高い熱安定性と良好なサイクル特性を示す。一方で、粒子の電

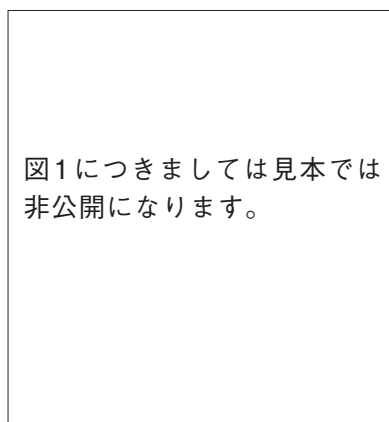


図1につきましては見本では
非公開になります。

図1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)の結晶構造(単斜晶)

子伝導性が低く、その改善が必須である。今回、正極活物質の量産製造で実績があり、且つ優れた表面処理技術を有している日本化学工業(株)とLVP材料について共同開発を実施した。

LVPの電子伝導性を向上させるため、ナノ粒子化とともに、LVPの粒子表面に導電性炭素を被覆する手法を用いた。LVPと導電性炭素の複合粉末の製造方法について以下に説明する。

リチウム源、バナジウム源、リン源及び加熱分解により炭素を生じる炭素源を水溶液中で混合した原料混合液を加熱して沈殿生成物を含む反応液を得た。次に、この反応液をメディアミルで湿式粉碎処理することによりスラリー状にした液を、噴霧乾燥処理して反応前駆体を調製した。得られた反応前駆体を不活性ガス雰囲気中または還元雰囲気中で、600～1300℃で焼成してLVPと導電性炭素との複合粉末を得た。

出力や長期寿命といった電池性能の観点と、電極スラリーの調製や電極塗工のし易さといった製造プロセスの観点から粒子表面状態の制御を試みた。炭素源の混合比や焼成条件、粉碎条件を検討して粒子合成した結果、平均0.7 μmの一次粒子と、その凝集体である平均2.8 μmの二次粒子から成り、1次粒子、2次粒子の表面に導電性カーボンが被覆されたLVP粒子を得た(図2)。カーボン被覆量は1.1%、比表面積は13 m²/gとした。ただし、これは性能バランスにおける一例であって、目的とする材料性能に合わせて仕様を検討することが重要である。

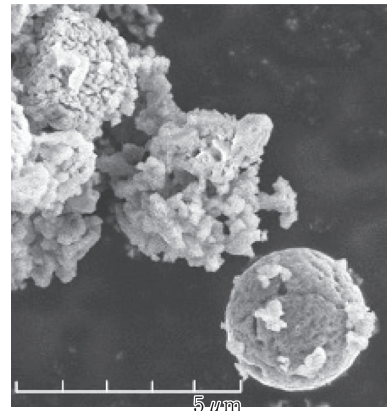


図2 導電性炭素で修飾されたLVP粒子のSEM像

1.2 充放電試験結果

LVPは充電電位を4.6 V vs. Li/Li⁺まで上げることにより3個のリチウムイオンを脱挿入することが可能である¹⁻⁴⁾。しかし、繰り返し充放電することで容量の低下が観察された。今回は充電電位を4.2 V vs. Li/Li⁺とし、バナジウムの酸化還元反応をV³⁺/V⁴⁺に限定して性能を確認した。図3に4.2 V充電条件におけるLVPの放電容量

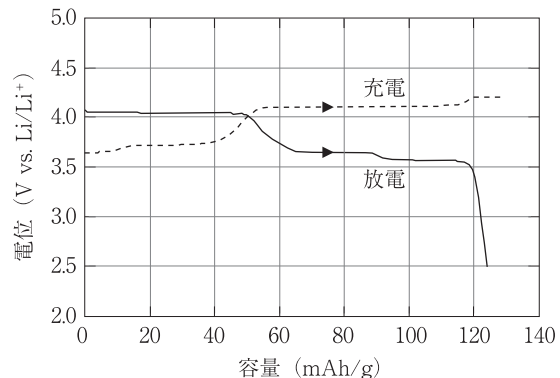


図3 LVP電極の充放電曲線

第6節 リン酸ピロリン酸バナジウムリチウム正極活物質の開発

筑波大学 小野田 雅重

はじめに

バナジウム等を含むリチウムイオン二次電池関連の酸化物系として、我々は、低次元構造型 $A_xV_2O_5$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$ 等), $A_{1+x}V_3O_8$, V_6O_{13} , $Ag_2V_4O_{11}$, 複合結晶型 $Cu_xV_4O_{11}$, 三角格子型 A_xTO_2 ($T = \text{V}, \text{Co}, \text{Ni}$) 等の研究を進め、詳細な構造物性及び電子の相関・量子性を解明するとともに、 $Cu_xV_4O_{11}$, H_xCoO_2 , CoO_2 等の物質を創成してきた¹⁾。これらの系の電池性能の一般的な特徴として、バナジウム系は高容量性を示すものの出力ポテンシャルが低いのに対して、その他の遷移金属酸化物系は逆の関係を与えることが挙げられる。上記酸化物系において $Cu_xV_4O_{11}$ は、その結晶構造が複合結晶型であることに加え、金属絶縁体転移、低電気抵抗率・高熱電能による高性能熱電変換、あるいはCuイオン高速運動等の性質を示すことから特に興味深い¹⁻³⁾。

バナジウム酸化物系における出力ポテンシャルの問題は、 XO_4 四面体($X = \text{P}, \text{As}$ 等)を結晶内に導入することによって解決される。これは、X-O間の強い共有結合により、V-O間結合のイオン性が増加し、 Li^+/Li 酸化還元エネルギー準位とバナジウムのそれとの差が大きくなるためである。さらに XO_4 四面体の導入により、Liの脱離・挿入に対する結晶構造の歪みが抑制される特長がある。一方、バナジウムのイオン性が高くなったことにより、バナジウム価電子のホッピング性が低下するので、系の電気伝導性は低下する。このように、 XO_4 の導入により遷移金属のイオン性が高くなった系を「ポリアニオン系」と呼ぶ。バナジウムイオンは5価($3d^0$)から2価($3d^3$)までの状態をとるので、正極材料として安定な多電子反応が期待できる。バナジウムポリアニオン系において1電子反応を超えた物質は、ナシコン関連型 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 系 ($x \leq 3$)⁴⁾とタボライト型 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 系 ($x \leq 2$)⁵⁾の二種類のみであったが、2010年に我々は新型の多電子反応正極材料リン酸ピロリン酸バナジウムリチウム $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ 系 ($x \leq 9$)を開発し⁶⁻⁸⁾、その後Li濃度域を $x \leq \sim 10$ に拡大した³⁾。Li濃度域が $x \leq 9$ の系は、同時期に中国でも独自に開発された。

本節では、バナジウムポリアニオン系から $\text{Li}_x\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ 系を対象としたX線四軸回折・結晶構造解析、帯磁率、核磁気共鳴(NMR)、ならびに電気化学特性の結果について紹介する^{3,6-8)}。なお本研究は正極活物質に焦点を絞り、その詳細な結晶構造と物性の理解に重点を置く。またリチウムが部分的に脱離された相あるいは過剰に挿入された相については、ソフト化学的に合

成された良質試料を対象とする。

1. 多結晶及び単結晶合成

$\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ の多結晶試料は固相反応法で作成した。はじめに V_2O_5 (99.99%)を還元して V_2O_3 を得た。次に、 $9\text{Li}_2\text{CO}_3$ (99.99%)、 $3\text{V}_2\text{O}_3$ 、ならびに $16\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.0%)の化学量論混合物から NH_3 と H_2O を除去した後、 N_2 と H_2 の混合ガス内1023~1123 Kの温度で10~30 hの熱処理を行った。1123 Kにおいて30 h及び10 hの熱処理を行った試料を、それぞれ#1と#2、1073 K及び1023 Kにおいて10 hの熱処理を行った試料を#3、#4と表記する。

$\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ の単結晶試料はフラックス法で作成した。はじめに $3\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の混合物を空气中で熱処理することにより Li_3PO_4 を作成し、 $10\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 V_2O_3 、ならびに $8\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の混合物を1173 Kで9 h保持した後、873 Kまで5 dかけて冷却した。

2. 結晶構造

誘導結合プラズマ分析(ICP)から、多結晶試料#2-#4の陽イオン欠損は2%以下で、#1に関してはPイオンが約5%欠損していた。また熱重量分析(TG)から、#2の酸素欠損量は約0.09であった。

MoK α 線X線四軸回折の手法で決定した $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ の空間群は $P\bar{3}c1$ 、また格子定数は $a = 9.736(2)$ Å、 $c = 13.609(4)$ Åであり、本結晶は化学量論組成を持つ。 c 軸及び $a + b$ 軸方向に沿った結晶構造投影図を図1(a)、(b)に、また原子間結合距離を表1に示す。本構造は ab 面内に $(\text{VP}_2\text{O}_7)_3(\text{P1O}_4)_2$ 層を持ち、それは P1O_4 四面体及び P_2O_7 グループと酸素を共有した VO_6 八面体によって形成される(図1(c))。 P1O_4 四面体において最も短い結合は P1-O1 で、このO原子はV原子と結合せず、大きな熱振動を持つ。 P_2O_7 グループでは P2-O6 が最も短く、それはV原子と共有しない。層間には、三種のLi席(Li1-Li3)が存在し、Li1席が八面体配位を、Li2とLi3席が四面体配位をとる(図1(d))。ここでLi1イオンは積層によって形成された c 軸方向に伸びるトンネル内に位置し、Li2、Li3イオンと比較して大きな温度因子を示す。

表1の結合長データに対して、結合長 r -結合強度 s 則

$$s = \exp[(r_0 - r)/B_0] \quad (1)$$

を適用すれば、陽イオン及び酸素イオンの価数 v が、表1の右列及び下行の通り得られる。ここでV-O、P-O、Li-Oに対して、 $r_0 = 1.7431, 1.617, 1.466$ Åであり、 $B_0 = 0.37$ Åである。Li1

第2節 シリコン/炭素複合体負極のナノ構造制御による高性能化

東北大学 西原 洋知 京谷 隆

北海道大学 岩村 振一郎

はじめに

次世代型の超高容量リチウムイオン電池(LIB)開発に向け、シリコン(Si)系負極材料の開発が近年活発化している¹⁻⁵⁾。Siは理論容量が3580 mAh/g($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ として)と極めて大きい、導電性に乏しく Li^+ との反応速度が小さいため、充放電速度を大きくできない欠点がある⁶⁻¹⁰⁾。このため、Si骨格サイズのナノ化及び導電性物質との複合化が必要である^{11,12)}。また、Siは充電(Li^+ 挿入)時に体積が3~4倍まで膨張するため、充放電を繰り返すとSiの微粒化や集電体からの剥離が生じ、急速に劣化してしまう^{3,4)}。これを防ぐには、Siのナノ化やSiの体積膨張を緩衝する空間の導入が有効といわれている^{13,14)}。このような背景から、Siのナノ化、導電性物質との複合化、Si周囲への緩衝空間導入が従来から知られているSi系負極開発の大きな指針である。

上記の指針に基づき、Siナノワイヤー¹⁵⁻¹⁸⁾、Siナノ粒子/カーボンナノチューブ複合体¹⁹⁾、Si/炭素(C)逆オパール構造体^{20,21)}、メソポーラスSi/Cコアシェルナノワイヤー²²⁾、Siナノ粒子/デンドライト状カーボン複合体²³⁾等さまざまなタイプのSi系負極材料が作製され、いずれも高い性能が報告されている。しかし、ほとんどの材料は非常に高価であるか大量生産が困難であり、実用には程遠い。

そこで本稿では、ナノサイズのSiの中で最も安価でかつ大量生産が容易なSiナノ粒子に着目した最近の我々の取り組みを解説する。Si/C複合体負極のナノ構造制御による高性能化を目指し、我々は全く異なる2つのアプローチによる検討を行ってきた。1つ目のアプローチは、上述した従来の設計指針に基づき、Si周囲に緩衝空間を配置したSi/C複合体を調製し、さらにその緩衝空間のサイズを緻密に制御し最適化するというものである。この内容については次の1.項で述べる。2つ目のアプローチは、充放電に伴うSiナノ粒子の激しい構造変化を理解した上で、高性能を発揮するSi/Cナノ構造をできるだけ長く保つというものであり、2.項で解説する。最後に3.項にて、高容量・長寿命なSi/C複合体負極を実現するための要点をまとめる。

1. Siナノ粒子の周囲に緩衝空間を配置したSi/C複合体負極²⁴⁾

1.1 鋳型法による材料合成

はじめにの冒頭で述べた従来の材料設計の指針から、「ナノサイズのSi(粒子やワイヤー)と炭素との複合体で、Siの周囲に緩衝空間が存在している構造」が高性能を発揮すると期待される。ただし、緩衝空間が無駄に大きいと電極密度が低下し、結果として電池の体積エネルギー密度低下に繋がる点には注意が必要である。すなわち、緩衝空間のサイズは必要最小限に留めるべきである。しかし、必要最低限の緩衝空間サイズと電池性能との関係をナノレベルで定量的に探ろうとした研究はこれまでに例がない。そこで我々は、ナノ構造を精密に制御できる「鋳型法」を利用してSiナノ粒子周囲に狙ったサイズの緩衝空間を配置したSi/C複合体を調製し、必要最小限の緩衝空間サイズの解明に取り組んだ。

Si/C複合体の調製手順を図1に示す。初めに、図1(a)に示す市販のSiナノ粒子(#0140KE, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.; 平均粒径76 nm)をX min($X = 0, 10, 90, 200, 300, 400$)空気酸化することで、酸化被膜(SiO_2 層)の厚さを増加させた。次にこれを圧縮成型によりペレット化し(図1(b)), 炭素と複合化(図1(c))した後にフッ化水素酸(HF)で SiO_2 層を除去し、さらに900℃で熱処理することで目的とするSi/C複合体を調製した(図1(d))。空気酸化したSiナノ粒子のペレット(図1(b))及びSi/C複合体(図1(d))は、空気酸化時間(X min)に応じて、それぞれSi/SiO₂(X)及びSi/(X)/Cと表記する。

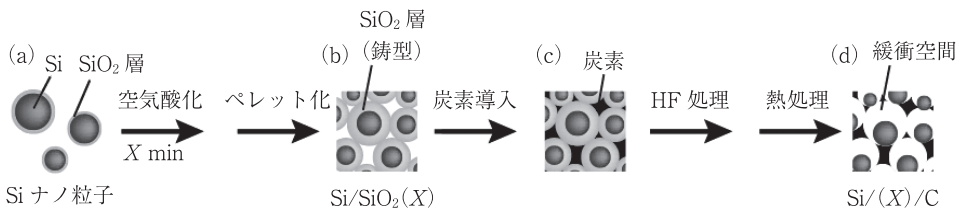


図1 Si周囲に狙ったサイズの緩衝空間をもつSi/C複合体(Si/(X)/C)の調製手順(カラーの図は巻頭ページに掲載)

例として、空気酸化時間が0 min, 200 min($X = 0, 200$)の場合の空気酸化Siナノ粒子(Si/SiO₂(X))とSi/C複合体(Si/(X)/C)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図2に示す。今回使用したSiナノ粒子には元々SiO₂層が存在しているが(図2(a)), 空気酸化後にはこれが厚くなっていることがわかる(図2(c))。全ての試料のSiO₂層の平均厚さ(t_s)を表1にまとめた。空気酸化という簡便な方法により、SiO₂層の厚さは数nmのオーダーで変化していることがわかる。さらに図2から、最終生成物であるSi/C複合体(図2(b), (d))は、元のSiO₂層に相当する

第6節 ガスアトマイズ法によるSi合金粉末作製とその負極特性

大同特殊鋼(株) 多湖 雄一郎 木村 優太

はじめに

リチウムイオン電池は、携帯電話やスマートフォン等の通信用モバイルツール、ノートパソコンやデジタルカメラ等の小型電子機器の大部分に使用されており、近年では自動車用途や定置型用途としても注目されている。その旺盛な需要にけん引され、生産量は上昇の一途であるが、リチウムイオン電池の負極容量はほぼ限界に達しており、より高容量な電池の開発が望まれている¹⁾。負極活物質はグラファイト等の炭素材料が使用されているが、高容量化が可能な材料として、グラファイトの理論容量372 mAh/gに対し3倍程度のSn(993 mAh/g)、10倍以上のSi(4198 mAh/g)といった材料が提案されている^{2,3)}。本稿では、負極活物質としてSi単体ではなく、Siと合金マトリクスで構成されたSi合金粉末を用いることで、Siの弱点である充放電に伴う容量劣化を改善した我々の研究を紹介する。

1. Siを用いた負極活物質について

通常、負極シートは負極活物質に導電助剤やバインダを混合したスラリーを作製し、電子の経路と電極の形状を保持する構造体(集電体)にスラリーを塗工・乾燥したものを使用する。Si、Snといった活物質は充放電に伴い、Li吸蔵時にLi化合物を形成し、Li放出時に元の金属に戻る反応形態をとる。膨張・収縮時に発生する応力によって活物質は次第に崩壊して微粉化し、集電体からはく離することで容量が低下して電池寿命(サイクル特性)が低下する⁴⁾と考えられている。

この膨張収縮応力を抑制するためにSiを合金化する、微細複合化するといったアプローチでSiの高容量を活かした活物質のさまざまな検討が進められている。日立マクセルは、 SiO_x と炭素材料をナノハイブリット化した $\text{SiO}_x\text{-C}$ と黒鉛により作製した負極を用いて、従来の黒鉛の放電容量を20%向上させた負極活物質を開発した^{5,6)}。充放電により SiO_x はSiと SiO_2 に分相することで、アモルファス SiO_2 マトリクス中にナノSiが分散し、Siの体積変化を緩和して負極活物質特性が向上するとされている⁷⁾。また、古くは富士フィルムのウッドメタル合金⁸⁾でもマトリクス中にSnを微細分散することでサイクル特性が向上した報告もある。また、古河電工ではSi-M系(M:遷移元素)で結晶性の高いSi化合物とSi系活物質との複合ナノ粒子を作製することで、初期容量1500 mAh/gを大幅に上回る特性を得たとの報告がある^{9,10)}。純Siとサイク

ル特性の関係に関する報告¹¹⁾を見ると、スパッタリングで作製した電極は膜厚が薄い程サイクル特性が向上している。また、三洋電機(現パナソニック)では、スパッタリングで作製したSiが柱状組織を形成することで、充放電時の応力緩和がなされたとの報告がある^{12,13)}。

1.1 Si合金の開発コンセプト

Siを単体で使用すると膨張・収縮に伴い微粉化し、導電パスが欠損するが、我々は周囲にマトリクスが存在することにより、図1のようにSiの崩壊抑制及び崩壊したSi周囲の導電パス確保が可能ではないかと考えた。そこで初期容量は高いが充放電サイクルとともに充放電容量が急激に低下するSiを合金マトリクス中に微細に分散させた。Si合金粉末を負極活物質に適用することにより、膨張抑制効果及びサイクル特性向上を期待して検討した。

また、Siの高容量という特徴を活かすためにはSi合金粉末中にSiが単独で存在することが重要であるため、合金マトリクスを適切に選択して組成を検討し、高容量とサイクル特性を両立させる合金設計を行った。

Si合金粉末中にSiを微細に分散させるという観点では、一般に金属や合金の組織を微細化(または非晶質化)する手法として、アトマイズ法や液体超急冷法といった急冷法や、ボールミル等によるメカニカルミリングが知られている。我々はこれらの手法のうち、生産性が高く不純物濃度を比較的低位にコントロールすることができるガスアトマイズ法を用いて、微細なSiが合金マトリクス中に分散した組織を得るとともに、資源問題に対応可能なベースメタルを主体とした合金設計を実施した。

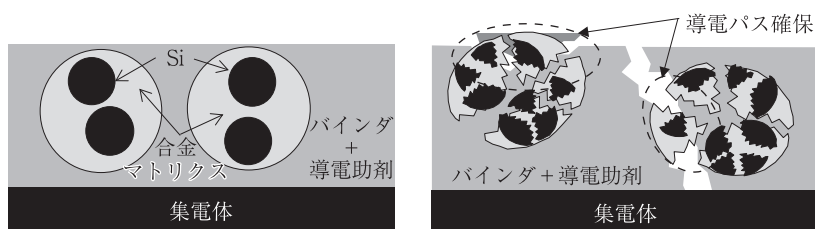


図1 Si合金によるサイクル特性向上イメージ

1.2 ガスアトマイズ法によるSi合金粉末の作製

ガスアトマイズ法による粉末作製法について概略を説明する。図2にガスアトマイズ装置の概略図を示す。

図2に示すガスアトマイズ装置を用いて

- ・高周波誘導炉により所望組成の合金を溶解

第3節 TiO₂(B)の粒子径制御による高容量化とその電極特性

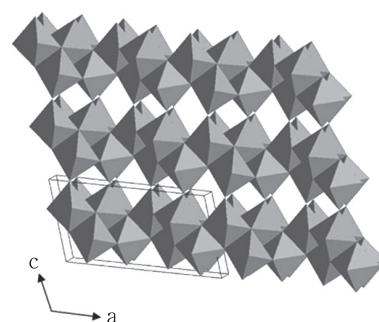
同志社大学 稲葉 稔

はじめに

スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物Li₄Ti₅O₁₂(LTO)に代表される高電位酸化物負極は、黒鉛負極と比較して放電電位が高い(～1.55 V vs. Li/Li⁺)ため、リチウムイオン電池の負極として用いた場合、エネルギー密度が低くなるという問題点はあるが、高速充放電が可能、長寿命、高安全性等負極として大きな利点があり、魅力的な負極材料である¹⁻³⁾。これらの特徴を生かして、既に東芝よりLTOを負極として用いた大型リチウムイオン電池(商品名: SCiB)が開発され、電気自動車用蓄電池としての実用化に至っている⁴⁾。一方で、LTOの理論容量(175 mAh/g, 607 mAh/cm³)は黒鉛の理論容量(372 mAh/g, 855 mAh/cm³)に比べて低く、エネルギー密度の観点からは魅力に乏しい材料である。

TiO₂の準安定相であり、VO₂(B)と同じ結晶構造を有するTiO₂(B)は、図1に示すように比較的空隙の多い構造(密度: 3.72 g/cm³)を有し、b軸方向にリチウムイオンの移動、貯蔵が可能なトンネル構造を有しているため、リチウムイオン電池活物質として期待されている。近年、ナノワイヤーやナノチューブが、1.6 V(vs. Li/Li⁺)付近に平坦な放電電位を持ち、実放電容量200～300 mAh/gの高容量を持つことが報告された⁵⁻⁷⁾。TiO₂(B)の理論容量は重量あたりでは黒鉛に匹敵し(335 mAh/g)、体積あたりでは黒鉛を越えるため(1246 mAh/cm³)、高電位酸化物負極材料としてLTOを凌ぐエネルギー密度が期待できる。しかし、これらのナノワイヤー、ナノチューブは水熱合成法により得られるため、高コストで大量合成には向かないという問題点が残されていた。

我々は、固相法により得たチタン酸アルカリを前駆体とし、イオン交換、脱水処理によりTiO₂(B)粉末を得る比較的簡便な方法を開発し、さらに電極の形成法の詳細な検討により、ほぼ理論容量に近い300 mAh/g以上の高容量が得られることを実証した⁸⁻¹⁰⁾。しかし、この方法で得られるTiO₂(B)粉末は針状結晶であり、電極の充てん密度が低いという課題があり、現在高密度充てんに向けた粒子形状制御法の開発を進めている^{11,12)}。我々のこれまで研究から、本

図1 TiO₂(B)の結晶構造

稿ではTiO₂(B)負極の作製法, 特性, 及び粒子形状制御による高タップ密度化に関して概説する。

1. TiO₂(B) の合成と充放電特性

TiO₂(B)は準安定相であり, 固相等で直接合成することができず, 前駆体を用いた合成が必要である。我々の採用しているTiO₂(B)粉末の合成スキームを図2に示す。出発原料として平均粒径が100 nmのアナターゼ型TiO₂粉末とK₂CO₃粉末を用い, まず1000℃付近で焼成することにより層状構造を有するチタン酸カリウム(K₂Ti₄O₉)を得る。次いでカリウムイオンをプロトンにイオン交換することによりH₂Ti₄O₉を得て, 最後に脱水することにより準安定相であるTiO₂(B)粉末を得る⁸⁾。得られる粉末は長さが約2 μm, 直径が250 nm程度の針状粒子である。前駆体として, チタン酸ナトリウム(Na₂Ti₃O₇), チタン酸セシウム(Cs₂Ti₅O₁₁)を用いても同様にTiO₂(B)粉末が得られるが, Na₂Ti₃O₇の場合はイオン交換過程で十分にナトリウムイオンがプロトンに置換されず, 純粋なTiO₂(B)粉末を

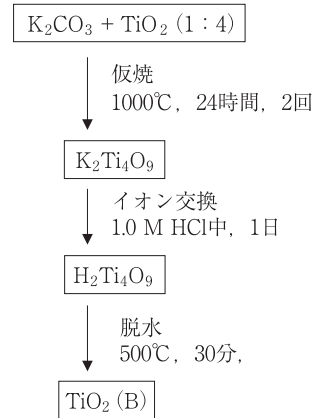


図2 K₂Ti₄O₉を前駆体とするTiO₂(B)粉末の合成スキーム(b)

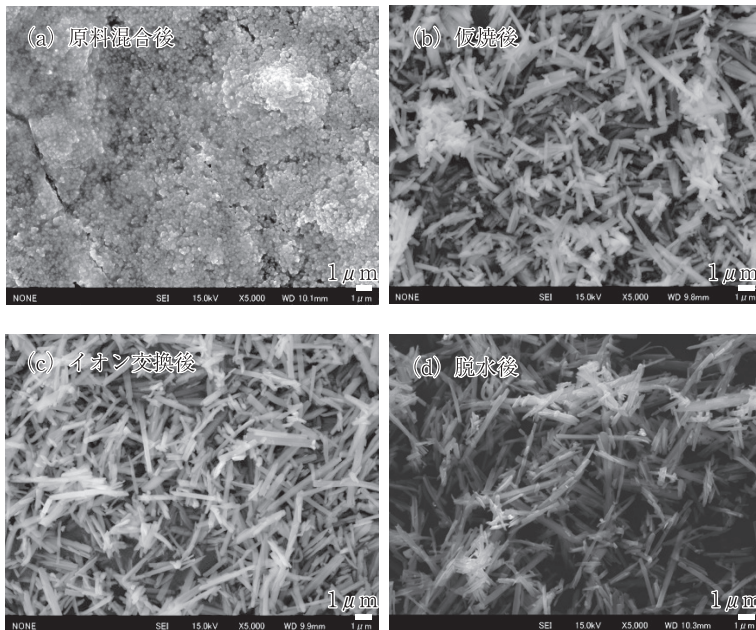


図3 (a) 原料粉末, (b) 仮焼後(K₂Ti₄O₉前駆体), (c) イオン交換後(H₂Ti₄O₉), (d) 脱水後(TiO₂(B))の粉末の形状変化