ハロゲン化物 – 酸化物コンポジットの開発・評価と二次電 池材料としての応用

静岡大学 工学部 化学バイオエ学科

冨田 靖正

1. はじめに

カーボンニュートラル実現に向けて,再生可能エネルギーの利用とその効率的利用が不可 欠であり,そのためには大型且つ高性能な蓄電池が求められている。再生可能エネルギーの 大部分を占める太陽光発電や風力発電は時間変動が大きく計画的な発電が困難であり,大型 の電力貯蔵デバイスが必要となる。

現在、多くのモバイル機器で利用されているリチウムイオン二次電池は、高電圧・高容量

を示し,充放電効率が高く,大型化に 向けた研究も進められている。必要と される電池の特性としては,高エネル ギー密度(高電圧・高容量),高い安全 性,高効率充放電,長寿命,高い信頼 性,低コスト等が挙げられるが,特に 大規模な蓄電デバイスには大きな電力 を蓄電する必要があるため,まず高エ ネルギー密度であることが求められ る。そのエネルギー密度を決定する構 成材料は,電池の正極および負極活物 質である。



図 1. 本研究の概念図

市販のリチウムイオン二次電池の負極活物質にはグラファイトが用いられており、正極活物質と比較して高容量(372 mAh/g)かつ低コストの優れた材料である。一方の正極活物質に

は、LiCoO₂やLiMn_xNi_yCo₂O₂(x+y+z=1), LiMn₂O₄, LiFePO₄,等の遷移金属酸化物が使用 され、その容量は110 ~190mAh/g 前後であ る。負極と比較してその容量が低いことから、 高い容量を持つ新規正極活物質の開発が望まれ ている。我々は、そのような材料研究の中でフ ッ化物と酸化物とのコンポジットが正極活物質 として機能することを見出し、LiF-NiO やLiF-NiMn₂O₄コンポジットにおいて、200 mAh/g を 超える放電容量が得られることを示した(図 1)^{4,5)}。この合成手法がLiイオン二次電池の活 物質合成法として有用であると考え、ハロゲ ン化物と金属酸化物を用いたコンポジットの



図 2. LiF-NiO コンポジット正極の充放電曲 線。粉砕時間(曲線末端の数値)を長くすると 固溶が進行し,容量が増加する。

合成し、その構造とリチウムイオンの脱離挿入の解析、電池活物質への応用、電池特性の評価を行った。

一方,その構造が解析されているのは LiF-NiO のカチオン分布であり,陽イオン周りの配 位環境,構造についての詳細は分かっていない。また,この研究課題では原料の選定やその 混合比等によって活物質の開発が飛躍的に進むことが予想されることから,計算科学による コンポジットの設計・探索を進め,それを実験で検証することにより新奇な高容量正極の開 発を高速化する。

2. 二次電池の高性能化と正極活物質の課題

二次電池の高性能化としてエネルギー密度の向上を目指しているが、そのためには正極活 物質の充放電容量増大と起電力の向上が必要となる。充放電容量はその活物質1グラムがLi イオンを脱離挿入できる量によって規定される。起電力はその活物質中においてLiイオンを 脱離挿入できる電位(いわゆる酸化還元電位)によって決まる。本研究のコンポジットにおい ては、LiFを用いることで正極活物質にフッ化物イオンを導入し、酸化物単独の場合よりも 起電力が向上することを狙っている。また、遷移金属酸化物とのコンポジットであるため、 遷移金属の酸化数を選択でき、低酸化数の金属イオンを含む酸化物をコンポジット原料とす ることで、充放電容量の増大を目指している。例えば、充電過程において Mn³⁺から Mn⁴⁺の 変化が起きる場合と Mn²⁺から Mn⁴⁺の変化が起きる場合では、Liと Mn の物質量を適切に調 整すれば後者からは2倍の容量を得ることができる。本研究では、その起電力向上と充放電 容量増大によりエネルギー密度の向上を目指している。

3. コンポジットの合成と評価

LiF-遷移金属酸化物コンポジットの合成 は、原料となる遷移金属酸化物の合成とメ カニカルミリングによるコンポジット化の 2段階で行っている。遷移金属酸化物につ いては主として 800℃、大気下で焼成する ことで合成しているが、一部の酸化物にお いては大気下において酸化数が大きくなり すぎることから、低酸化状態を保つために 真空あるいは Ar 雰囲気下で焼成し目的物を 得ている。図3に一例を示す。800℃で焼 成することにより目的の化合物に帰属され るシャープな回折ピークが得られており、



これらの参画物を原料として LiF とのコンポジット化を行っている。

コンポジット化の手法には,遊星ボールミルを用いたメカニカルミリングを用いている。 ミリング容器およびミリング用のボールにはそれぞれジルコニア製のものを用い,室温,650 rpm の条件で、1~72時間のミリングを 行い、目的のコンポジットを得ている。 過去のコンポジットを用いた電池特性評 価の結果では、基本的に72時間のミリ ングが最も良い電池特性を示しており、 本研究でも72時間のミリングを中心と してミリングを進めた。それらの試料の XRDパターンを図4に示す。図4のす べてのコンポジットにおいて図3の様な 鋭い回折ピークは見られず、結晶性の低 いブロードなピークが主として3つ観測 された。これらのブロードなピークは不 規則岩塩型の結晶構造に特有のピークと 合致しており、メカニカルミリングによ



図 4. メカニカルミリングにより合成した LiF-MM'2O4コンポジットの XRD パターン

って Li と F が固溶し,結晶性の低い岩塩型構造を持ったコンポジットとなっていることが分 かった。回折ピークのピーク位置がコンポジットの種類によって異なっている(概ね図の下の パターンにおけるピークの方が低角度側にシフトしている)が,これはコンポジットに含まれ ている金属イオンのイオン半径が異なるため,単位格子の大きさが変化していることに起因 している。

4. 電池の作製と評価法

上記で得られたコンポジットを正極活物質,電 解液に1MLiPF₆EC:EMC(3:7 vol%),負極にLi金 属を用い,ステンレス製の実験用セルを用いて電池 を作製した。概略図を図5に示す。電池の正極シー トは,コンポジットと導電助剤であるケッチェンブ ラック(KB)を60:30 wt%の比で遊星ボールミルを用 いて複合化(300 rpm, 30 min)し,さらに結着剤であ る PVDFを溶解させた NMP 溶液をコンポジット: 結着剤が90:10 wt%となるように混合・スラリー化 させた後,Al 箔に塗布,一晩真空乾燥することで

得た。得られたシートを直径 10 mm の円形にくり



図 5. 作製した電池の構成とその概略図

抜き,図5の電池の正極としてセットした。その際のシートの厚みは正極部分が100~200 μmであった。このようにして作製した電池をサイクリックボルタンメトリー(CV)および充放 電測定にて評価した。充放電前後のコンポジットの状態変化を評価するために,SEM, XPS の測定を行った。

5. CV 測定および充放電測定結果

上記の手順で作製した電池の CV 測定で は、すべてのコンポジットにおいて Li 脱 離に伴う酸化電流とその脱離した Li の再 挿入に伴う還元電流が観測された。この酸 化電流が観測される電圧が充電電圧に相当 し、還元電流が観測される電圧が放電電圧 に対応する。図6に4LiF-MgMn2O4および 4LiF-MgFe2O4の CV 曲線を示す。中心金属 が Mn である4LiF-MgMn2O4コンポジット では酸化電流が3.5 V 付近および4.2 V 以 上で観測され,対応する還元電流が4.5~3.1 V 付近に観測されおり、これらの電圧範囲で



として用いた電池の CV 曲線

充電および放電過程が進行することを示している。4LiF-MgFe₂O₄ コンポジットにおいては, 主として 4.5 V 付近に酸化電流, 3 V 以下で還元電流が観測されている。これは中心金属の違 いで充放電電位が異なることを示した結果であり,電池の充放電過程が各コンポジットを構 成する中心金属の酸化還元によって決まること,Mn の酸化還元電位が Fe の酸化還元電位よ りも高く,電池として高い放電電位が得られるであろうことを示唆している。

Ч

Current /

作製した電池の放電曲線(1stサイクル)を 図7に示す。縦軸の値が電池の起電力に相 当するが、Feを中心金属とするコンポジッ トの起電力はおおむね2.8~2.9 Vであり、 Mnを中心金属とするコンポジットでは起 電力が平均して3V以上の値であった。図 6の結果よりMnを中心金属としたコンポ ジットの方が高い起電力を持ち、Feのコン ポジットが比較的低い起電力を持つことが 予想されたが、それと一致した起電力の傾 向が得られた。また、図7の横軸の値が放 電容量を示すが、遷移金属酸化物に含まれる もう一方のカチオンがMgであるコンポジッ



として用いた電池の放電曲線

トの放電容量は中心金属が Fe と Mn のどちらにおいても 300 mAh/g の高い値を示した。現行 のリチウムイオン二次電池の容量が 200 mAh/g であることから, 1.5 倍以上の容量増加を達成 している。

6. 4LiF-MgMn₂O₄正極の評価

図7の充放電測定において最も高い放電容量を示した 4LiF-MgMn₂O₄における XPS 測定を 行った。充放電前後および半分程度充電または放電した状態の試料を取り出し,その正極表



図 8. LiF-MgMn2O4 コンポジットを用いた電池の放電曲線とその各試料の XPS スペクトル

面の測定結果を図 8(次ページ)に示す。図 8(a)は各試料を取り出す際の充放電曲線を示してお り、①が充放電前、②は充電後、③は約 50%放電後、④は放電後、⑤は 2 回目の約 40% 充 電後の電池から取り出した正極試料であることを示している。図 8(b)はそれら①~⑤の正極 シート表面の Mn 2p XPS スペクトルである。この XPS スペクトルからは、測定元素の酸化数 を知ることができる。既報のスペクトル^{6,7)}を参考にし、観測されたピークの帰属を図中に示 しているが、①の充電前と④の放電後には Mn³⁺、②の充電後では Mn⁴⁺のピークが観測され た。充放電途中の③と⑤では Mn³⁺と Mn⁴⁺がどちらも観測されている。これは、コンポジッ トに含まれる Mn イオンの酸化数が充放電過程によって変化し、充電前あるいは放電後に は、コンポジット中に合成時と同じ Li 量が存在し Mn の酸化数は+3 となっており、充電後は Li が脱離することにともなって電気的中性を保持するように Mn³⁺が Mn⁴⁺へと酸化されたこ とを示している。この現象は市販のリチウムイオン二次電池においても通常観測される現象 であり、同様の充放電過程の下に電池の反応が進んでいることが分かった。つまり、このコ ンポジット試料は市販電池と同じメカニズムで充放電が可能であり、正極活物質の代替材料 となり得る物質といえる。

7. LiF-LiMn_{1-x}Ti_xO₂コンポジット

前述の MgMn₂O₄ の代わりに LiMn_{1-x}Ti_xO₂ をメカニカルミリングの原料として用いる ことで,LiF-LiMn_{1-x}Ti_xO₂ コンポジットを合 成した。得られたコンポジットの XRD パタ ーンを図 9 に示す。どのコンポジットにおい ても図 4 で示したパターンと同様に,岩塩型 に帰属されるコンポジット試料特有のピー クが観測され,LiF と LiMn_{1-x}Ti_xO₂のメカニ カルミリングにより,目的としたコンポ



ジットが合成されていることを確認した。図 9 のパターンは x (Mn を Ti で置換した割合)が 0.05~0.15, 置換の際の Ti 原料が TiO₂ または Ti₂O₃ であった場合に得られたものである。得ら れたパターンからは, 原料の違いは観測されず, 置換量に伴い回折ピークの低角シフト, すな わち単位格子の増大が観測された。これは Mn³⁺イオンよりも Ti³⁺イオン(LiMn_{1-x}Ti_xO₂ 合成時

に真空焼成したことで Ti の酸化数は 3+に なっている)の方がイオン半径が大きいこ とに起因していると考えられる。

置換量 x=0.05~0.50 のコンポジットを 正極に用いた電池を作製して充放電測定 を行い,得られた放電曲線を図 10 に示す。 どの試料においても充放電が可能であり, ほぼ同程度の起電力を示した。放電容量に ついては,Ti への置換量 x にともない値が 変化しており, x=0.10 で極大値を得た。そ の放電容量の値は 370 mAh/g と非常に大 きく,市販電池の正極活物質の 2 倍程度で あった。平均起電力は 3.37 V であったこと から, エネルギー密度を求めると 1247



図 10. LiF- LiMn_{1-x}Ti_xO₂(x=0.05-0.50)コンポ ジット用いて作製した電池の放電曲線

Wh/kg となった。比較対象として現行リチウムイオン二次電池の正極活物質の一つである LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂を用いて同様の実験条件で測定したところ,629 Wh/kg の値を得ており,本 研究のコンポジットは市販電池の約 2 倍のエネルギー密度を示すことが明らかとなった。放 電容量は市販の負極活物質であるグラファイトと同等であり,市販電池と同じ構成で効率の良 い電池を作製できることも明らかとなった。

9. まとめ

本研究では、リチウムイオン二次電池の大型化・大規模用途に望まれる正極活物質の高性 能化を目的として、メカニカルミリングによるコンポジット正極活物質の合成と評価を行っ た。ミリングにより想定したコンポジットが得られること、得られたコンポジットを用いた 電池の作製と評価により、それらのコンポジットが正極活物質として機能することが明らか となった。さらに、LiF-LiMn_{1-x}Ti_xO₂コンポジットが、市販二次電池の約2倍のエネルギー 密度を持つ活物質となり、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化が可能であること を示した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density", Materials Research Bulletin, 15, 783-789, 1980
- A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," J Electrochem Soc, 144, 1188-1194, 1997.
- N. Yoshinaga, S. Kumakura, K. Kubota, T. Horiba, S. Komaba, "Lithium Magnesium Tungstate Solid as an Additive into Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ Electrodes for Li-Ion Batteries", Journal of Electrochemical Society, 166, A5430-A5436, 2019
- Y. Tomita, H. Nasu, Y. Izumi, J. Arai, S. Otsuka, Y. Yamane, K. Yamada, Y. Kohno, K. Kobayashi, "Synthesis and charge-discharge properties of LiF-NiO composites as a cathode material for Liion batteries", J. Power Sources 329, 406–411, 2016.
- Y. Tomita, N. Kimura, H. Nasu, Y. Izumi, J. Arai, Y. Yamane, K. Yamada, Y. Kohno, K. Kobayashi, "Synthesis electrochemical properties of 4LiF-NiMn₂O₄ composite as a cathode material for Li-ion batteries", J. Appl. Electrochem., 47 (2017) 1057–1063
- C. V. Ramana, M. Massot, C. M. Julien, "XPS and Raman spectroscopic characterization of LiMn₂O₄", Surf. Interface Anal., 37, (2005), 412-416
- S. Liu, L. Wang, C. Zhang, B. Chu, C. Wang, T. Huang, A. Yu, "Dynamic evolution of Cathode-Electrolyte interface of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ during the initial Charge-Discharge process", Journal of Power Sources, 438, (2019), 226979