

## 超高温高压法による新規リチウムマンガン酸化物の合成に成功

ーリチウムイオン二次電池正極材料探索に新手法ー

平成18年 7月14日  
独立行政法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）ナノ物質ラボ（ラボ長：室町 英治）新物質発掘グループの室町 英治グループリーダー、山浦 一成主任研究員は、ナノスケール物質センター（センター長：佐々木 高義）ソフトイオニクスグループの高田 和典グループリーダーと共同で、超高温高压法による新規トンネル構造型<sup>1)</sup>リチウムマンガン酸化物の合成に成功した。
2. 現在の主流であるリチウムコバルト酸化物（化学組成式： $\text{LiCoO}_2$ ）<sup>2)</sup>を正極材料<sup>3)</sup>とするリチウムイオン二次電池<sup>4) 5)</sup>は、それまで普及していたニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池に比べると格段に小型、軽量、高電圧であるが、コバルト原料の資源量および価格高騰の問題や、将来の需要増、ハイブリッドカーやモバイルデータ通信量の増加など大規模化へ対応するためには、高性能次世代リチウムイオン二次電池の確立は急務であり、現在世界中でその特性を大きく左右する正極および負極材料の開発が進められている。
3. マンガン系二次電池材料は、コバルト系やニッケル系に比べて低コストであること、環境負荷が小さいこと、充電時の安全性が高いことが特に着目され、次世代正極材料として注目されている。当機構では、スピネル構造型リチウムマンガン酸化物（化学組成式： $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）<sup>6)</sup>を超高温高压法で熱処理することによって、それを世界で始めてトンネル構造型に転移させることに成功した。  
トンネル構造内では、リチウムイオンが母構造をしっかりと保ったままスムーズに移動すること（すなわち優れたサイクル特性<sup>7)</sup>）が期待されるが、従来の手法や物質では出発原料であるナトリウムイオン等がトンネル中に残存するため、良好なリチウムイオン伝導が阻害されてしまうことが問題であった。本手法ではナトリウムイオン等を使用しないため、残留物をトンネル内にまったく含まないトンネル構造型リチウムマンガン酸化物の合成に成功した。
4. 現在のところリチウムイオン伝導特性はまだ低いレベルにあるが、本成果は超高温高压法が新規正極材料開発に有効であることを具体的に示した点で有意義である。今後この方法を用いた研究が進展することによって二次電池正極材料開発の新展開が期待できる。  
今回の成果は、米国化学会が発行する学術論文誌 Journal of the American Chemical Society に掲載される予定である。また、本成果は、7月31～8月3日にバルセロナにて開催される高圧半導体物理国際会議 2006 でも紹介される予定である。

## 研究の背景

リチウムイオン二次電池が実用化され、商用ベースに乗ったのが1994年であることを思うと、驚く程の短期間でそのマーケットが拡大していることがわかる。現在の需要の大半は携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラといったモバイル機器が占めているが、ハイブリッドカーへの搭載やモバイルデータ通信量の増加など将来需要の拡大は計り知れない。このため高密度高容量バッテリーの開発が急務となっている。また、高効率で優れたエネルギー源の開発は、すなわち化石燃料によるCO<sub>2</sub>問題の低減に直結しており、地球環境問題とも密接に関連していると言える。

現在の主流であるコバルト系正極からなるリチウムイオン二次電池は、それまで普及していたニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池に比べると格段に小型、軽量、高電圧であるが、コバルト原料の資源量および価格高騰の問題や、将来の需要増、ハイブリッドカーやモバイルデータ通信量の増加など大規模化へ対応するためには次世代高性能リチウムイオン二次電池の確立が急務である。現在、新しい特性を持つ二次電池開発のため、世界中でその特性を大きく左右する正極および負極材料の開発が行われている。

## 成果の内容

リチウムイオン二次電池開発の要はその特性を大きく左右する正極および負極材料の開発にあるとよい。特にスピネル構造型リチウムマンガン酸化物(化学組成式:LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>6)</sup>は、コバルト系やニッケル系に比べて低コストであり、環境負荷が小さく、充電時の安全性も高いため重要な次世代正極材料候補として注目されている。しかしながら、高温でのサイクル特性<sup>7)</sup>がリチウムコバルト酸化物(化学組成式:LiCoO<sub>2</sub>)<sup>2)</sup>の場合より劣ることが問題であった。

一般にトンネル構造型<sup>1)</sup>では、リチウムイオンが母構造を比較的安定に保ったままトンネル内をスムーズに移動すると予想されるため、良好なサイクル特性<sup>7)</sup>が期待されるが、従来の水熱処理といった手法による物質では出発原料であるナトリウムイオン等がトンネル中に残存するため、良好なりチウムイオン伝導が阻害されてしまうことが問題であった。

当機構ではスピネル構造型リチウムマンガン酸化物<sup>6)</sup>を超高温高圧下(6万気圧、1100°C以上)で直接熱処理することによって、トンネル構造型に転移させることに成功した。これによってトンネル内にナトリウムイオンなどの残留物がまったくないトンネル構造型リチウムマンガン酸化物が得られた。

## 波及効果と今後の展開

ナトリウムイオン等残留物を含まないトンネル構造型リチウムマンガン酸化物は、理想的には、良好なりチウムイオン伝導を示すことが期待されるが、試験的に組み立てた電池セルでの実験結果ではリチウム伝導がまだ低いレベルにあるため、現在その原因を含めてさらに検討を深めている。

しかしながら、本成果は超高温高圧法がリチウムイオン二次電池正極材料開発に有効であることを具体的に示すものとして有意義である。今後この方法を手段とした新展開を目指し、これによってリチウムイオン二次電池正極材料の新規開発を推進する。

**問い合わせ先：**

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

国際・広報室 TEL:029-859-2026

**研究内容に関すること：**

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノ物質ラボ

主任研究員 山浦 一成 (やまうら かずなり)

TEL : 029-860-4658

FAX : 029-860-4674

E-mail : YAMAURA.Kazunari@nims.go.jp

又は

ナノ物質ラボ

ラボ長 室町 英治 (むろまち えいじ)

## 用語解説

### 1) トンネル構造型：

説明図（右）参照。この物質の場合、マンガンと酸素が構成する1次元的な骨格構造の隙間に、リチウムイオンが一次的に配列している。このように直線的な空間を備えた結晶構造をトンネル構造型と総称する。

### 2) リチウムコバルト酸化物：

現在最も実用に用いられているリチウムイオン二次電池正極材料。化学組成式は $\text{LiCoO}_2$ 。性能面では優れているが、コバルト金属の資源量や価格面で問題がある。

### 3) 正極材料：

電池の正極を構成する主材料。リチウムイオン二次電池ではリチウムイオンを多く含む遷移金属酸化物（ $\text{LiCoO}_2$  など）が用いられている。正極材料のリチウムイオンの充放電容量が電池容量、充放電時の電圧が電池電圧を決定する。

### 4) 二次電池：

繰り返し充電できる電池を一般に二次電池と称する。よく知られているものとして自動車に使用されている鉛蓄電池、小型二次電池と呼ばれるニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などがある。

### 5) リチウムイオン二次電池：

現在実用化されている二次電池の中で最も高い作動電圧（3-4V）を示す。正極にはコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）などの遷移金属酸化物、負極には黒鉛系炭素材料が用いられている。リチウムイオンが電極間を移動することによって電池として機能する。特にエネルギー密度が他の二次電池に比べて高いことから携帯電話、ノートパソコン等のモバイル機器電源として利用されている。

### 6) スピネル構造型リチウムマンガン酸化物：

説明図（左）参照。鉱物であるスピネルの結晶構造が原型。組成式は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。マンガンと酸素からなる3次元構造内にリチウムが分布している。

### 7) サイクル特性：

繰り返し充放電した際の充放電特性のサイクル数依存性。スピネル構造型リチウムマンガン酸化物は高温領域（室温よりやや高め、摂氏60度程度）ではマンガンイオンが電解液中に溶出し、炭素負極上に析出するため、サイクル特性が顕著に劣化する。

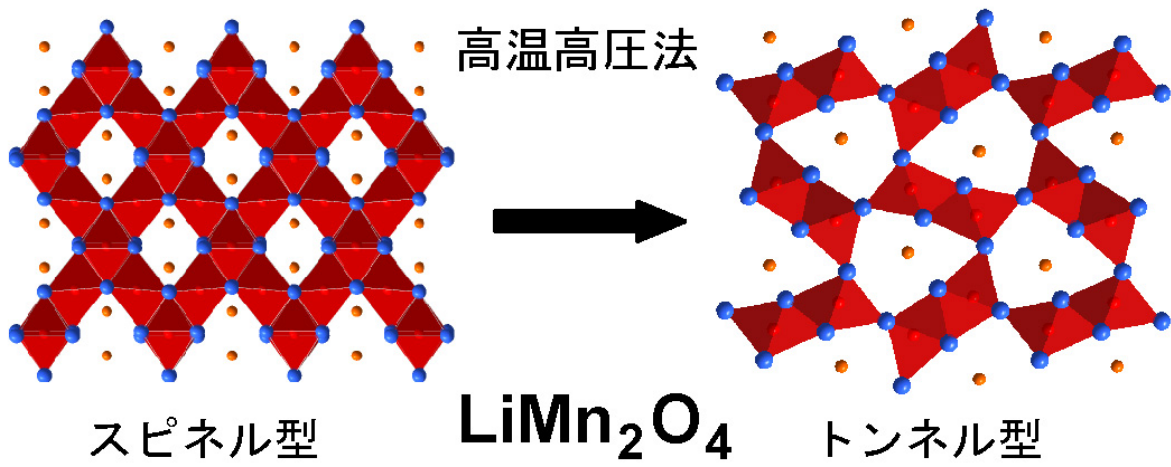


図 スピネル構造型リチウムマンガン酸化物（左）を超高温高压下で熱処理することによってトンネル構造型（右）に転移させることに成功した. トンネル型では紙面に向かって垂直方向にそのトンネル（白い多角形部分）が延びる強い1次元的構造異方性を有する.