

LiMn₂O₄単結晶の合成および充放電特性

高温高圧流体技術研究所
湯 衛 平

1990年代から、携帯電話の普及やノートパソコンなどといった新しいポータブル携帯情報端末機器の登場で、高いエネルギー密度や小型・軽量化のリチウム二次電池が登場した。今まで実用化されているリチウムイオン二次電池は正極にLiCoO₂を使用しているため、電池が高価でかつ微毒性を持つ。そこで、安全で、安価な代替材料の研究開発が積極的に行われている。マンガン複合酸化物は、資源量が非常に豊富で、原料コストが安く、優れた熱安定性と安全対策安易であるなどの特徴からLiCoO₂の代替材料として期待されている。特に、スピネル型LiMn₂O₄を正極材料として用いた電池は、電圧がLiCoO₂と同様に4V付近にあり、また放電容量はLiCoO₂の150mAh/gより若干小さいものの、120mAh/g程度で比較的に高いため、最も有望視されている。しかしながら、実用化するためには充放電容量の更なる向上や繰り返し安定性（いわゆる電池の劣化）の改善が必要である。

リチウム二次電池の正極は、通常正極活物質（通常数十μm大きさの粒子）、導電性ペーストとPVDF繊維を混練して製膜することによって作成される。この正極とセパレータ、負極を電池セルに重ね、電解液を充填すれば電池が構成される。充放電の際に正極と負極の間に電解液を介してリチウムイオンが往来し、電極で充放電反応が進行する。その際に正極活物質には、リチウムイオンがその粒子内部に貯蔵されたり（放電）、引き出されたり（充電）する。したがって、結晶構造にリチウムイオンが通過できるパスが存在しなければならない。このイオンパスの大きさや長さ、連続性が材料の性能を大きく影響する。

結晶構造中のイオンパスの大きさは結晶構造によって決定される、イオンパスの長さと連続性は結晶のサイズと状態に依存する。多結晶粒子は通常微細的結晶が集まって構成されているために、イオンパスが途絶えたり、粒子界面がパスの障害になったりすることが予想される(図1A)。一方、単結晶粒子の場合には、一貫した連続のパスを有するのが特徴である(図1B)。多結晶に比べて単結晶における

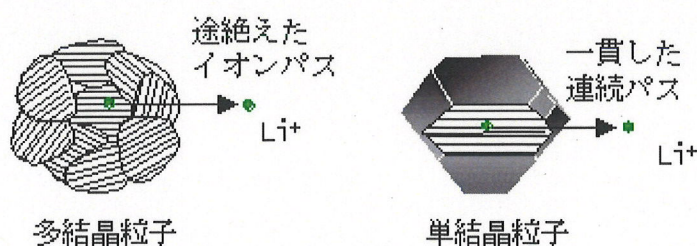


図1 多結晶と単結晶粒子におけるイオンパスの違い

は、一貫した連続のパスを有するのが特徴である(図1B)。多結晶に比べて単結晶における

イオンパスは単一、スムーズであることが明らかである。これは単結晶粒子が二次電池の正極材料として良いサイクル性能を引き出せる可能性を示唆する。ただし、単結晶におけるリチウムイオンの拡散係数は多結晶より一桁小さいと言われていることから、電極材料に用いる場合には、結晶を微細化し、イオンパスを短くする必要がある。一方、サイズの大きい単結晶はイオン拡散速度を研究する理想的な材料であるほか、センサや微小電池用のマイクロ電極に応用できる。

マンガンの価数は加熱温度に大きく依存するため、 LiMn_2O_4 の生成温度範囲は650-800℃の温度範囲に限られている。これは単結晶の合成と成長を困難にした。著者らは、 LiMn_2O_4 単結晶の合成法として、1. LiCl-MnCl_2 熔融塩蒸発成長法、2. LiCl フラックス法を開発した。前者の場合には、 LiCl-MnCl_2 の混合物を加熱することによって、 LiCl と MnCl_2 熔融塩を蒸発させ、これらのスモークと空気中の酸素とが反応し、 LiMn_2O_4 が生成する。650℃の低温下でゆっくり蒸発させることにより、 LiMn_2O_4 結晶が大きく成長し、100 μm 以上のサイズになる(図2)。一方、 LiCl フラックス法は $\text{LiCl-Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合物を650-950℃で、数分から1日間加熱することによって、

LiMn_2O_4 微細単結晶を合成する方法である。4分間加熱の場合には、800℃を境に、低温ではリチウムリッチ、高温ではリチウム不足の単結晶が得られる。また、温度が低く、また加熱時間が短い場合にはより微細な粒子が得られる。650℃で4分間反応させると、厚さ0.1 μm より小さいリチ

ウムリッチ組成の微細単結晶が得られる。750℃で加熱すると、加熱時間とともに組成はあまり変化しないが、粒子形状やサイズが変化する。12時間までは厚さ0.7 μm までの板状単結晶であるが、24時間加熱すると、平均サイズ2 μm 程度の多面体になる。

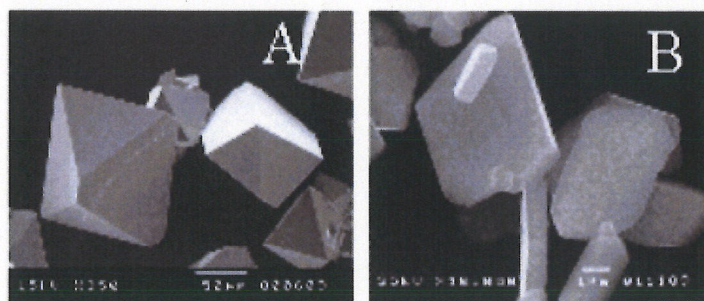


図2 LiMn_2O_4 単結晶。

A: LiCl-MnCl_2 蒸発法, B: $\text{LiCl-Mn}(\text{NO}_3)_2$ フラックス法

LiMn_2O_4 微細単結晶を正極にしたリチウム二次電池の充放電を4.3—3.0V、0.2mA/cm²の条件下で行った。650℃で得られた微細板状単結晶はリチウムリッチ組成 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_2\text{O}_{4.31}$ を持つ。この微細単結晶の充放電曲線は、同様な組成を持つ市販の多結晶粒子(日揮化学製)と同様にワンステップ特性を示す(図3A)。一回目の放電容量は112mAh/g程度であり、また繰り返し安定性は市販品に匹敵する。一方、750℃で加熱時間が異なる単結晶は理論組成 LiMn_2O_4 に近い組成を有し、その充放電曲線は多結晶粒子のと同様にツーステップ特性を示す(図3B)。一回目の放電容量は結晶サイズの増加に伴い顕著に減少し、単結晶粒子の充放電容量は結晶サイズの増大に大きく影響されることが

分かる。このような充放電容量に及ぼすサイズの顕著な影響は単結晶粒子におけるリチウム拡散係数が小さいことに起因していると考えられる。一方、650℃で得られた0.1 μm より薄い板状の単結晶は優れた充放電特性を有することから、0.2mA/cm²の電流密度下で拡散速度に及ぼす粒子径の影響は0.1 μm 程度が限界になる可能性があると考えられる。

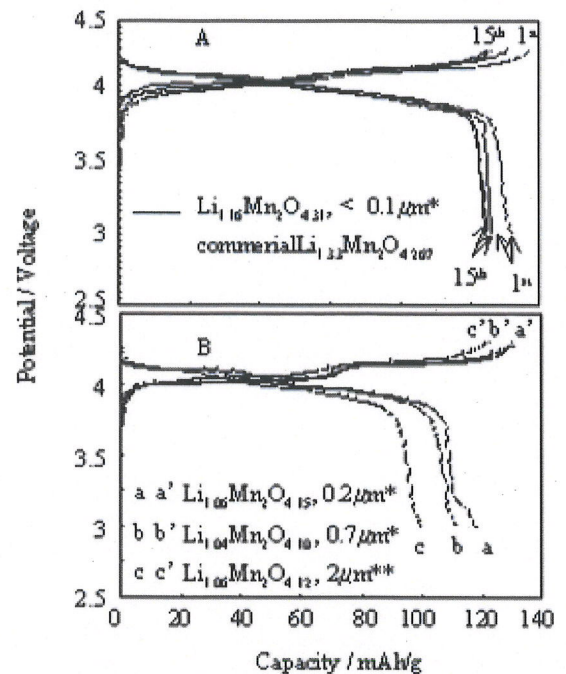


図3 単結晶の充放電特性。A: リチウムリッチ $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_2\text{O}_{4.25}$ 。B: 充放電容量に及ぼす粒子サイズの影響

* 板状結晶の厚さ ** 多面体結晶の平均サイズ