

# 単結晶による電池材料評価手法の開発

リチウムイオン二次電池は、各種携帯電子機器用の電源として急速に普及しており、また、今後は燃料電池自動車、ハイブリッド自動車やエネルギー貯蔵のための大型の用途においても期待されることから、現在、学界および民間企業において、精力的に研究開発が展開されている。

このうち負極材料については、炭素系の材料を中心とした高性能化に資する材料開発が数多く成功しているのに対して、正極材料については、容量や電位の高性能化を目指した材料研究は、すでに限界に来ている。その原因として、これまでの電池正極材料の研究の多くは、試行錯誤によるものであり、材料の高性能化・新物質創製に資する明確な指針がなかったことがあげられる。実際、実用材料に関しても、正確な構造・物性は未解明のままであった。今後のリチウムイオン二次電池のさらなる飛躍のためにも、正極材料の経済性・安全性を加味した高性能化技術は極めて重要である。

当研究部門無機固体化学グループでは、現在正極材料として注目されている酸化物について、良質な単結晶を合成し、単結晶試料を用いて電極材料物質そのものの電気化学的特性を高精度に明らかにすると共に、充放電に

伴う結晶構造、電子密度分布、物性の変化の詳細な解明に関する研究を行ってきた。

ジグザグ層状構造をとるリチウムマンガン酸化物 $\text{LiMnO}_2$ は、サイクル劣化の問題を抱えるスピネル代替の材料として注目されている。しかしながら、電池として充放電を繰り返すうちに、結晶構造が変化することが問題となっていたが、詳細な構造変化のメカニズムは解明されていなかった。今回、マイクロ電極の手法を用いて、 $130 \times 30 \times 30 \mu\text{m}$ 角の単結晶を、有機電解液中で4.5 Vに電位規制することによって、電気化学的にリチウムイオンをほぼ完全に脱離させた単結晶の作製に成功した(図1)。その結果、リチウムイオンの脱離反応に伴って、出発物質の持つ酸素の立方最密充填構造を維持しながら、一部のマンガンが酸素格子間を移動することにより、八面体隙間に50%の確率でマンガンが占有した、岩塩型構造をとる新しい二酸化マンガンへ変化することを突き止めた(図2)。本手法をスピネル型リチウムマンガン酸化物にも適用することにより、電池反応に伴う構造変化のメカニズムを解明すると共に、単結晶による電池材料の評価手法を確立し、耐久性向上に適するマンガン酸化物正極材料の開発に道を切り開いた。

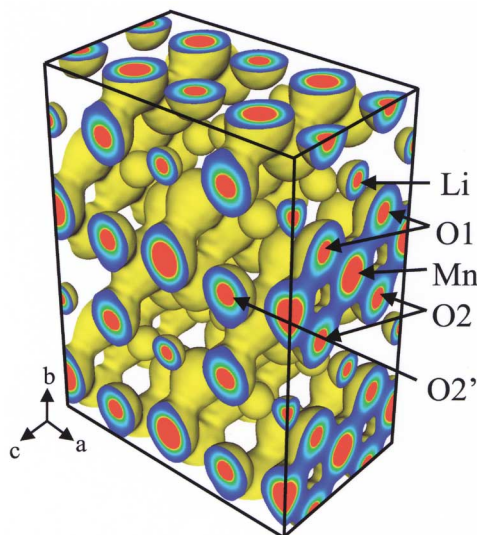


図1 最大エントロピー法 (MEM) により得られた $\text{LiMnO}_2$ の電子密度分布

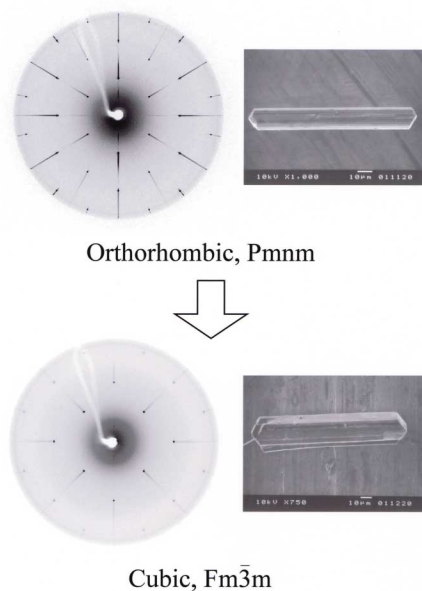
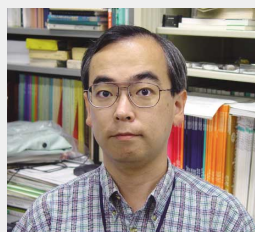


図2 リチウム脱離反応に伴う単結晶の形態とX線回折図形の変化



あきもとじゅんじ  
秋本順二  
j.akimoto@aist.go.jp  
物質プロセス研究部門

## 関連情報

- 共同研究者：高橋靖彦（物質プロセス研究部門）
- J. Akimoto, Y. Takahashi, et al., Chem. Mater., (in press).
- 高橋靖彦, 日本結晶学会誌 45, 110-118 (2003).
- 特願 2002-220845 「岩塩型結晶構造を有する二酸化マンガン結晶及びその製造方法」