

優れた高温充放電特性から実用化に期待

リチウム電池に新しい正極材料

リチウムイオン二次電池は、他の二次電池系に比べて高いエネルギー密度を有することから、ノートPC・携帯電話などのモバイル機器に必須であり、最近では車載用などの大型電池への応用も検討されている。リチウムイオン二次電池の構成材料の中で電池性能を決定づける重要な材料が正極材料であり、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物が検討されている。

遷移金属元素の中で最も安価で資源的に豊富な鉄である。その金属材料価格はコバルトの約1/100で、埋蔵量はコバルトの約2000倍ある。今まで開発されてきた LiFeO_2 などの鉄系酸化物正極材料は平均放電電圧が2V以下と低く、上記のような既存正極の代替材料として採用されるには至っていない。

今回、化学組成および作製条件を精密に制御することによって組成式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1/3$, $y = 0$ or 0.1)を有する新規正極材料を見いだした。この材料は共沈-水熱-焼成の3工程を通じて作製される。得られた粉末は100nm以下の一次粒子径を有する微粉末の凝集体である。 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.8}\text{O}_2$ 試料を

正極とし、炭素負極を用いた際の高温(60°C)における充放電特性は、既存の正極(LiMn_2O_4)に比べて高容量(150mAh/g)であり、10サイクル程度までは容量低下を起こさない(図1)。 LiMn_2O_4 はこの充放電試験の条件下では3価のマンガンの電解液中への溶出により顕著に劣化するが、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.8}\text{O}_2$ はマンガンを含んでいるものの、そのような特性劣化は起こさない。

ニッケルを含む $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2})_{0.8}\text{O}_2$ 試料の上記の充放電条件での10サイクル後の放電曲線は、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.8}\text{O}_2$ に比べて平均放電電圧が0.07V程度上昇し、化学組成制御によってさらに充放電特性の向上が見込める。また活物質あたりのエネルギー密度の観点から見ても既存正極(LiMn_2O_4 : 400-480mWh/g、 LiFePO_4 :490mWh/g)並であることから、本材料は安価で環境に優しいリチウムイオン二次電池用正極材料として有望と考えられる。

今後も充放電特性の改善をさらに進め、塗布型電極の試作・評価による実用化可能性の検証を通じて本材料の車載用電池などへの適用の可能性について検討する。

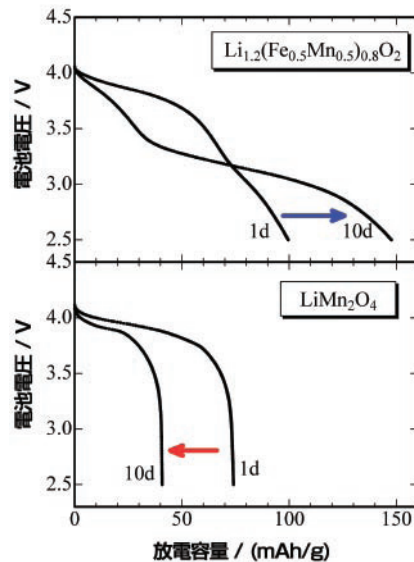


図1 開発した鉄系正極材料と既存 LiMn_2O_4 正極材料との炭素負極を用い、60°Cにおける4.3V充電後の初期(1d)及び10サイクル後(10d)の放電曲線の比較
矢印は10サイクル経過後の放電容量の変化を示す。

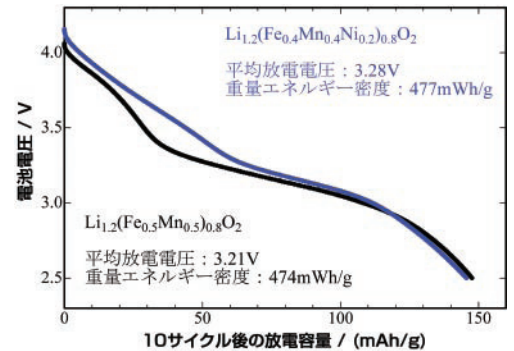


図2 開発した2種の正極材料の炭素負極材料を用いた、4.3V充電後の60°Cにおける10サイクル後の放電曲線
括弧内は平均放電電圧および活物質あたりの重量エネルギー密度を示す。



たぶちみつる
田渕光春
m-tabuchi@aist.go.jp
ユビキタスエネルギー研究部門

関連情報

- M. Tabuchi et al., : Journal of Power Sources, 97-98, 415-419 (2001) .
- M. Tabuchi et al., : Journal of the Electrochemical Society, 149, A509-A524 (2002) .
- 田渕光春ら：特許第 3500424 号 .
- プレス発表,平成 16 年 10 月 21 日 : http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041021_2/pr20041021_2.html
- 本研究は平成14年度より経済産業省、平成15年度以降はNEDO技術開発機構の委託事業、研究題目「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発－高性能リチウム電池要素技術開発－ベースメタル元素を活用した新規酸化物正極材料開発」を実施することにより得られた成果である。