

リチウム二次電池の低コスト化に道を拓く

マンガン系酸化物正極材料の開発

リチウムイオン二次電池は、現行二次電池の中で最も高いエネルギー密度を有するため、10年ほど前から急速に普及してきた。現在では、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯型電子機器のほとんどにバッテリーとして搭載されており、情報化社会を担う必須の電源として定着している。今後は、燃料電池自動車、ハイブリッドカー搭載用などの大型電池としても実用化されるものと期待されており、その重要性はますます高まっている。従来、リチウムイオン二次電池用の正極材料としては、主として LiCoO_2 が使われていたが、コバルト原料の資源量および価格高騰の問題から、代替材料の開発が必要とされていた。

一方、我々は、正極材料酸化物について、単結晶試料を用いて精密な結晶構造、電子構造、物性の解析を行い、特にマンガン系正極材料に対して求められている構造安定性について基礎的な立場から検討してきた。その結果をもとに、高効率製造技術のひとつである低温合成プロセスによって、新しい正極材料の研究開発を行ってきた。

今回、ナトリウム化合物を出発原料に用いて、低温溶融塩中でイオン交換合成法により作製した $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ (図1)が、4 V領域に

おいても充放電が可能であり、リチウム金属を負極とした電池においては、平均放電電圧3.61 V、初期放電容量168 mAh/gを達成できることが明らかになった(図2)。特に、4 V領域の放電電圧は、既存の LiCoO_2 よりも0.3 Vほど高く、また、マンガン酸化物系化合物の中で最も高い作動電圧である。これは、Liイオンの挿入・脱離反応を阻害する原料であるナトリウム化合物を起源として残存するナトリウムを、大幅に低減することに成功して得られたものである。さらに、マンガンの一部をチタンに置き換えることにより、高容量化(177 mAh/g)できることが明らかになった(図2)。

この材料は、資源量が豊富で安価なマンガン酸化物とチタン酸化物を活用するので、正極材料の価格を大幅に低減することができ、より大型で高性能なものが必要とされる燃料電池自動車やハイブリッドカーなどの車載用電池としての応用が期待できる。

今後は、今回得られた材料について、粒径制御、化学組成の最適化を行い、実用化に向けて炭素負極を使用した場合についての検討を行うとともに、さらなる充放電特性の改善を目指していく予定である。

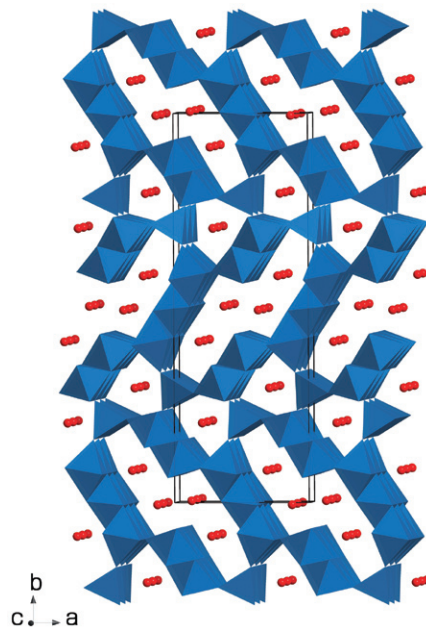


図1 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ の結晶構造

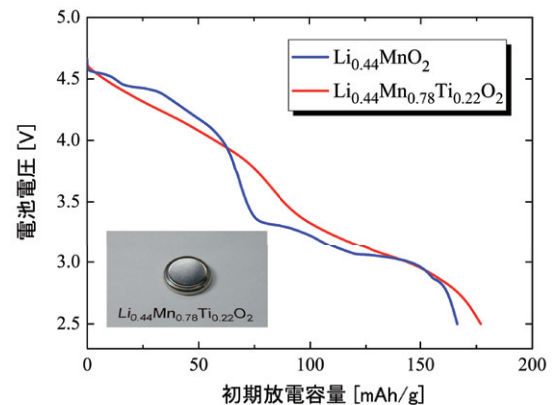


図2 本開発品の電池特性とチタン置換による高容量化

開発した新規 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ およびそのチタン置換体 $\text{Li}_{0.44}\text{Mn}_{0.78}\text{Ti}_{0.22}\text{O}_2$ を正極材料として、負極に金属リチウムを用いた 30°C における 4.8 V 充電後の初期放電曲線。

図中の写真は、試作したコイン型電池 (2032 セル)。



あきもとじゅんじ
秋本順二

j.akimoto@aist.go.jp
先進製造プロセス研究部門

関連情報

- 共同研究者：田渕光春、辰巳国昭(ユビキタスエネルギー研究部門)。
- AIST Today : Vol. 3, No. 7, p. 14 (2003)。
- 日経産業新聞, 日刊工業新聞, 化学工業日報, 科学新聞 : 2004.11.24 ~ 12.10
- プレス発表, 平成 16 年 11 月 22 日 : http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041122/pr20041122.html
- 本研究は、NEDO受託研究「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発(平成14~18年度)」により実施された。