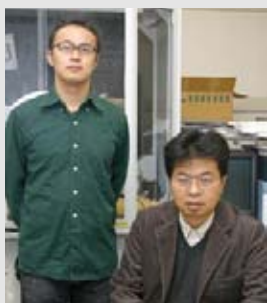


単結晶マンガン酸リチウムのナノワイヤーを作製

高速で充放電が可能ナリチウムイオン電池の低コスト正極として有望



細野 英司

ほその えいじ (写真左)

e-hosono@aist.go.jp

エネルギー技術研究部門
ナノエネルギー材料グループ
研究員 (つくばセンター)

慶應義塾大学大学院総合デザイン工学専攻修了、工学博士。2004年10月より特別研究員として、産総研に勤務したのち、2007年4月より現職。ナノ構造材料の合成とエネルギー貯蔵デバイスに関する研究に従事しています。

周 豪慎

しゅう こうしん (写真右)

hs.zhou@aist.go.jp

(所属は同上)
主任研究員

東京大学大学院化学工学専攻修了、工学博士。1997年4月に電子技術総合研究所入所。2007年3月、産総研技術移転ベンチャー GISMEC 株式会社取締役 (兼任)。ナノ構造と機能性物質を用いて、エネルギー・環境問題の対策技術の開発を目指しています。

関連情報：

● 参考文献

産総研 TODAY Vol.6 No.1 p.26 「ナノ構造制御により親水性表面を超撥水表面へ」

産総研 TODAY Vol.5 No.5 p.28 「新規ナノポーラス材料を電極に応用」

産総研 TODAY Vol.4 No.4 p.16 「結晶性金属酸化物ナノポーラス材料の合成」

● プレス発表

2007年11月19日「単結晶マンガン酸リチウムのナノワイヤーを作製」

リチウムイオン電池の開発

自動車を電気エネルギーで稼働させるためのエネルギー源として、リチウム (Li) イオン電池が有望視されています。電池には正極 (プラス) と負極 (マイナス) が必要ですが、現状のリチウムイオン電池は、正極に高価なコバルト材料が使われているためコストがかかります。また、高速に充放電するハイレート Li イオン電池の開発のためには、材料内での Li の拡散長を減少させるための粒子径の減少、表面積を大きくして急速な充放電過程における電流密度の減少、電解質の拡散経路の構築が必要です。

これまで、 LiMn_2O_4 を用いた良好なハイレート特性の報告はありませんでした。これは、第1に、ナノ粒子を作製できたとしても、電極材料として使用する際に、凝集して大きな二次粒子となり、本来の特性を発揮できないことによります。第2に、安定した電位で充放電するためには、高い結晶性をもつ LiMn_2O_4 を作製する必要があります。高温で熱処理をしなければなりません。ところが、この高温熱処理では粒成長の抑制が困難なため、必要とするナノ構造を得ることができませんでした。

単結晶ナノワイヤーの作製

凝集と高温熱処理での粒成長を抑制するためには、ナノワイヤーからなる不織布を作製することが適切だと考えられます。ナノワイヤーによって形成された不織布は、高温での熱処理によっても粒成長することなく、ナノ構造を維持

するからです。さらに、単結晶のワイヤー構造であれば、粒界による電気抵抗も軽減され、ハイレート Li イオン電池の電極として最適な構造であることも分かります。

今回、マンガン酸ナトリウム ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 単結晶ナノワイヤーを作製し、これを前駆体として、凝集や高温熱処理での粒成長を抑制したナノワイヤーを作製しました。そして、エクス線回折 (XRD)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) などにより、得られた物質がスピネル単結晶 LiMn_2O_4 ナノワイヤーであることを確認しました (図1)。ワイヤーの直径は数10~100 nm 程度、アスペクト比は1000以上のナノワイヤーからなる不織布構造をもっています。

図2には、単結晶 LiMn_2O_4 ナノワイヤーを用いた電極の各レート (1 C、50 C、100 C、200 C) における放電曲線を各社のサンプル (200 C 条件) の放電曲線と比較して示します。今回開発したナノワイヤーは200 Cにおいてもプラトーを維持しており、さらに200 Cでの充・放電容量は87 mAh/gであり、これは商用スピネル LiMn_2O_4 粒子200 Cの充・放電容量の最も大きな39 mAh/gと比べると2倍以上になっています。

今後の展開

実用化をするために、この材料の大量合成技術の開発やほかの正極材料の単結晶ナノワイヤー化などを試みていきたいと考えています。

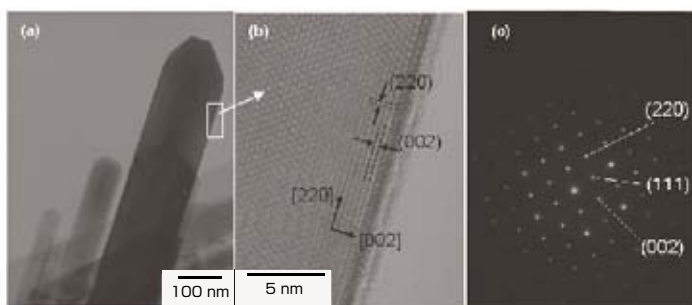


図1 単結晶 LiMn_2O_4 ナノワイヤーの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真 (a, b) と電子線回折 (c) 得られたナノワイヤーは単結晶であることが分かる。

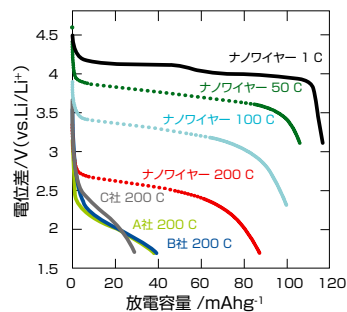


図2 単結晶 LiMn_2O_4 ナノワイヤーと市販のサンプルの各Cレート (1 C=100 mA/g) における放電曲線