

高性能リチウムイオン二次電池用  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  固溶体系正極材料の  
 高性能化のための組成探索～結晶構造と電池性能の関心の解明～  
**Composition Analysis of Li-rich  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  Solid-solution Cathode  
 for Developing High Performance of Li ion Battery ~ Elucidation of the  
 Relationship between Cell Performance of Li-rich Cathode Materials for  
 Li-ion Battery and Crystal Structure of the Cathode Particles ~**

松本 太<sup>a</sup>, 田邊 豊和<sup>a</sup>, 郡司 貴雄<sup>a</sup>, 國分 隼人<sup>a</sup>, 入井 友海太<sup>b</sup>  
 Futoshi Matsumoto<sup>a</sup>, Toyokazu Tanabe<sup>a</sup>, Takao Gunji<sup>a</sup>, Hayato Kokubun<sup>a</sup>, Yuta Irii<sup>b</sup>

<sup>a</sup>神奈川大学, <sup>b</sup>日本化学産業(株)  
<sup>a</sup>Kanagawa University, <sup>b</sup>NIHON KAGAKU SANGYO Co., Ltd.

現在の省エネルギー社会において高性能リチウム二次電池の開発が求められており、我々は高容量を示す  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  の Li 過剰系正極に注目している。我々は充放電試験により電池特性、粉末 X 線回折により詳細な結晶構造を得ることで、各組成における電池特性と結晶構造の関係を調査した。電池設計思想は用途によって異なるが、容量を重視するならば  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  組成を増やし、Ni と Li のカチオンミキシングが少なく、レート特性・サイクル維持率向上や電圧降下を抑えるには  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  組成を増やした材料設計が有効であることが分かった。

キーワード： リチウム二次電池、リチウム過剰系固溶体正極、粉末回折

背景と研究目的：

省エネルギー社会の現在、電気エネルギーを無駄なく利用できる高容量・高エネルギー密度・高安全性などの特性を有する高性能リチウムイオン二次電池(LIB)の開発が求められている。近年 Li 過剰系固溶体正極材料が高い充放電容量を示すことが報告されており[1]、幅広く研究されている。Li 過剰系固溶体正極材料は 4.6 V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)以上の電圧で充電することで活性化して 300 mAh/g を示すが、初回以降の容量は 200~250 mAh/g と低下する。我々の研究グループでは充放電容量の安定化に関しアルミナコーティングなどについて検討してきた。しかし、最大性能を示す Ni, Mn, Co の最適組成の検討については十分に検討していない。本研究では  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  の固溶体系組成図に対して、電池用途に合わせた高性能組成を探索することを目的とした。

実験：

$\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  (図 1)の三相図を基に各試料を複合炭酸塩法 [2]により合成した。各目的組成試料において  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を所定のモル比で 2.0 M 水溶液になるように調整し、錯化剤として 0.2 M の  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、沈殿剤として 2.0 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて前駆体の炭酸塩を合成した。得られた前駆体は水洗後に吸引濾過して 120°C で 5 時間真空乾燥を行い、500°C で 5 時間仮焼成して Ni-Co-Mn 複合酸化物を得た。Ni-Co-Mn 複合酸化物と  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を遊星ボールミルで混合後ペレット作成して大気雰囲気下で 900°C で 12 時間焼成して正極活物質を合成した。

各試料の電池特性は定電流定電圧充放電試験により評価した。

放射光粉末 X 線回折は BL19B2(SPring-8)に設置され

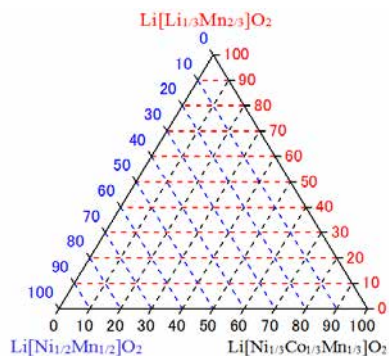


図 1.  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  三相図

たデバイシェラーカメラを用いて行い波長は 0.60 Å とした。測定試料は直径 0.2 mm のリンデマンガラスキャピラリーに充填して露光時間は 5 分とした。得られた粉末 X 線回図形はリートベルト解析によって構造を精密化した。リートベルト解析には RIETAN-FP[3]を用いた。

**結果および考察：**

図 2-4 は三相図に表される組成における正極活物質の平均放電電圧・放電容量・Li 3a サイトに混入した Ni のカチオンミキシング量に関してまとめたものである。正極材料の高容量化という観点では Li 過剰層である  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  の割合が 55%~70%であると容量が高く有効であることが認められた。しかし一般的に  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  は電気化学的に不活性であるため  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  を 80%以上含む組成では  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  の性質を強く反映し、大きな容量低下、低放電電圧、低エネルギー密度の原因になったと考えられる。平均放電電圧の観点では  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  を 40%以上含んでいる組成は容量の低下は見られたが、高い平均放電電圧を得ることができた。これは  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  が高容量を示すと同時に構造変化を起こして Mn 成分を起因とする疑似スピネル構造を有することで放電電圧が低下することと、Mn 成分が少ない  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  が多いためだと考えられる。 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  組成が増加することで、 $20^\circ(6 \text{ \AA})$ 付近に存在する超格子構造が明確になることが確認された。図 2、4 より、組成から Ni 量が減少するにつれて格子体積の縮小とカチオンミキシング量の減少が確認された。また、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  組成が低いライン上では  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  組成が多くなると Ni 含有量が上昇し、それと共にカチオンミキシング量も上昇したが、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  組成側よりも放電容量は高いことが分かった。 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  はイオン交換法による合成によって二段階固相法よりも遷移金属層と Li 層におこる不規則配列を抑制した試料が合成でき、容量・可逆性共に優れた材料となることが報告されている[4]。これは本検討サンプルのような二段階固相法による合成ではカチオンミキシングが多かったことと一致する。また、 $\text{LiNiO}_2$  は空気雰囲気下で高温焼成するとカチオンミキシング量が増えることとも一致する。以上の事から放電容量を重視する設計では  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  組成を増やした材料設計を、カチオンミキシングが少なく、レート特性、サイクル維持率や電圧降下を抑えるには  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  組成を増やした材料設計が有効であることが分かった。図 5 に 4 つの代表組成の性能に関するレーダーチャートを示す。これらの結果から総合的に高性能を示す最適組成は  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  : 55~70%、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  : 20~35%、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  : 10~20%であると結論した。

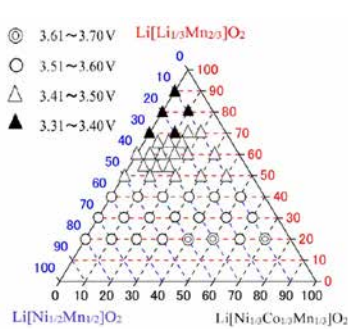


図 2. 正極組成と平均放電電圧の関係

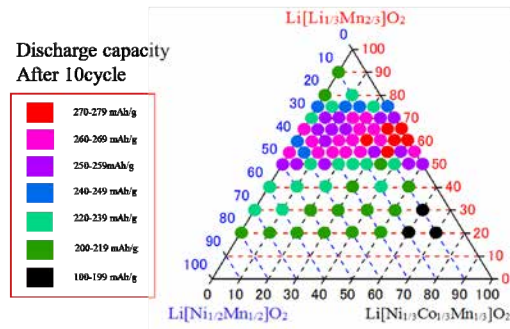


図 3. 正極組成と放電容量の関係

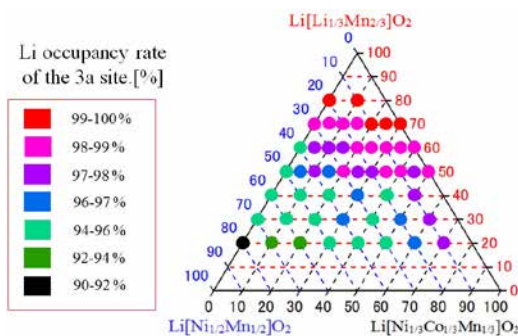


図 4. 正極組成とカチオンミキシングの関係

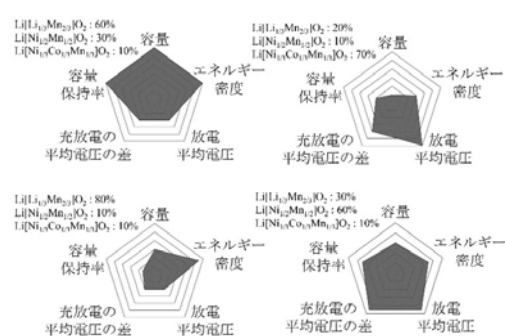


図 5. 正極組成と放電容量の関係

#### 今後の課題：

本結果より、試料の金属組成によって合成時の温度・時間・雰囲気を細かく制御することが、より高性能な正極材料が得られるために必要な因子だと考えられる。より高容量化を目指すには  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  組成を減らしてもカチオンミキシングを抑えるために酸素雰囲気下での焼成が必要であると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] Z. Lu, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, 1454 (2002).
- [2] H.-S. Shin et al., *Solid State Ionics*, **176**, 577 (2005).
- [3] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- [4] K.Kang et al., *Science*, **311**, 17 (2006).