

ハイレート特性・高温安定性を示す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材料探索
 ～異種金属ドーパ材料の結晶構造と電池性能の関係の解明～
Composition Analysis of Li-rich $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ Solid-solution Cathode Exhibiting High Rate Performance for Li ion Battery ~Elucidation of the Relationship between High Rate and High-temperature Performance of Metal Doped Li-rich Cathode Materials for Li-ion Battery and Crystal Structure of the Cathode Particles~

松本 太^a, 田邊 豊和^a, 郡司 貴雄^a, 宮本 康暉^a, 國分 隼人^a, 入井 友海太^b
 Futoshi Matsumoto^a, Toyokazu Tanabe^a, Takao Gunji^a, Kouki Miyamoto, Hayato Kokubun^a, Yuta Irii^b

^a 神奈川大学, ^b 日本化学産業(株)
^aKanagawa University, ^bNIHON 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。電気化学的に活性な Co を増やす組成は酸素欠損が生じやすく積層欠陥が入りやすくなる傾向があるが、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適度な Co 量が必要であり、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 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。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。前回の SPring8 での XRD 測定 (課題 No.2015B1618) において、最も高性能を示す電池組成を三相ダイアグラムを用いて探索することを行い、結晶構造と電池性能のデータを得ることに成功している。本課題では以前の測定において未測定であった各組成において XRD 測定を行い結晶構造と電池性能データとの相関を明らかに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 NH_4OH 、沈殿剤として 2.0 M Na_2CO_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

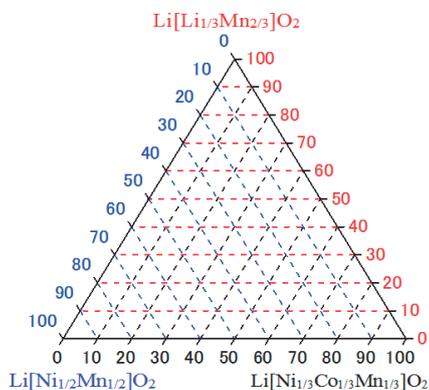


図 1 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 三相図

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。

結果および考察：

図 2-5 に $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合を 20~90%まで変化させた場合の三相図での各試料組成位置と得られた粉末 X 線回折図形を示す。すべての組成において不純物に相当する回折ピークは観察されず、どの組成においても $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合を一定にした場合、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の割合を増やすことで 18.5° 付近のメインピークである (003) 反射が規則的に低角度側にシフトしていることが確認でき、一方で $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の割合を増やすことで高角度側にシフトすることが確認できた。また、22.5° 付近の超格子ピークが $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の割合を増やすことで少しずつブロード化することが観察された。同様に $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合が一定の場合、 $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の割合を増やす場合においても (003) 反射のメインピークの高角度側へのシフト及び超格子ピークのブロード化を確認できた。以上の結果から、 $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の増加は格子定数の減少と結晶構造の規則度の低下をもたらす傾向がある。その一因として積層欠陥の導入が考えられる。超格子ピークのブロード化は積層欠陥が生じることによって起こることが知られている[3]。積層欠陥が入りやすい原因としては単位酸素当たりの標準生成エンタルピーを勘案すると、Co-O は-119 kJ/mol、Ni-O は-489 kJ/mol、Mn-O は-520 kJ/mol と Co が最も酸素との結合によるエンタルピー変化が小さい。それゆえ Co を増やす組成は酸素欠損が生じやすく積層欠陥が入りやすくなっていることが考えられる。

充放電試験結果では $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合が 20,30%しか含まない組成では容量は 200 mAh/g 前後の放電容量しか得られず、サイクルを重ねると大きな容量低下が見られた。 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合が 60~70%含む組成では 250 mAh/g 前後の比較的に高い容量が得られたが、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合が 50%以下の場合とは逆に $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の割合の増加に伴って容量増加の傾向が見られた。 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ を 80, 90%含む組成では、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の影響を強く受けてしまい、サイクル特性の大幅な低下が見られた。Co を加えることで容量の改善、サイクル特性の向上が見られる。つまり、電気化学的に活性の高い Co を多く含むことで、一時的には高い容量は得られるがサイクル特性は低下することが言える。しかし、Co を含まない組成では容量低下は少なかったが充放電容量は低かった。このことから、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - LiMO_2 系固溶体正極材料には適量の Co が必要なことが分かった。

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] J. Breger, M. Jiang, N. Dupre, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2575 (2005).

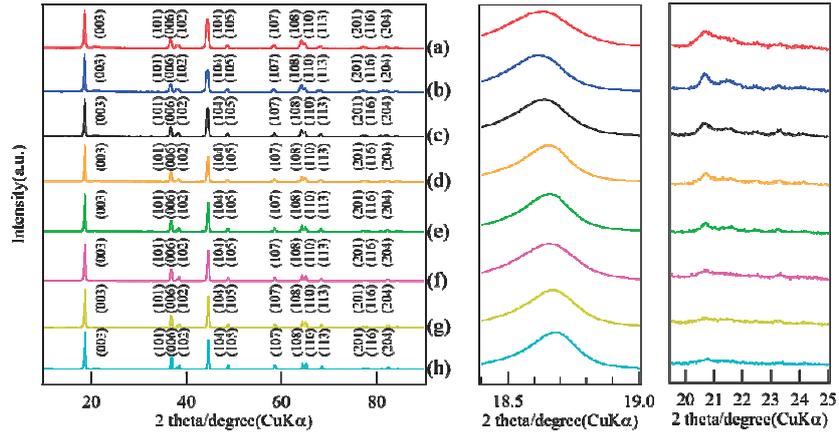
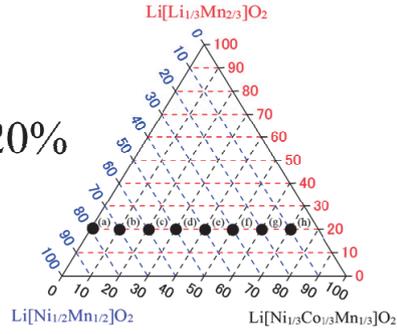
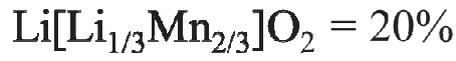


Figure 2 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 = 20\%$ における三相図の各試料組成位置および X 線回折図形

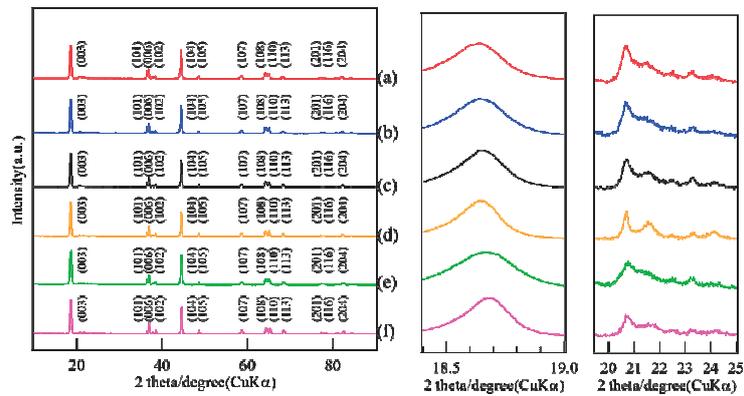
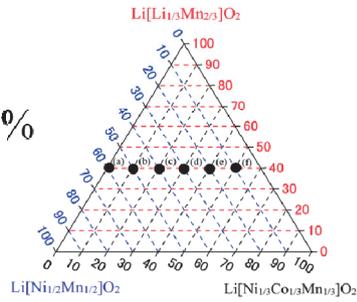
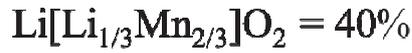


Figure 3 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 = 40\%$ における三相図の各試料組成位置および X 線回折図形

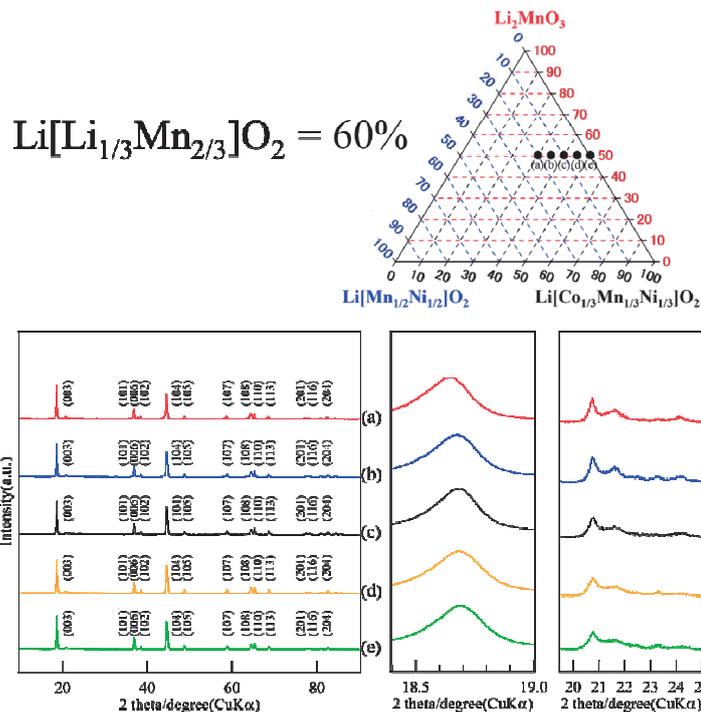


Figure 4 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 = 60\%$ における三相図の各試料組成位置および X 線回折図形

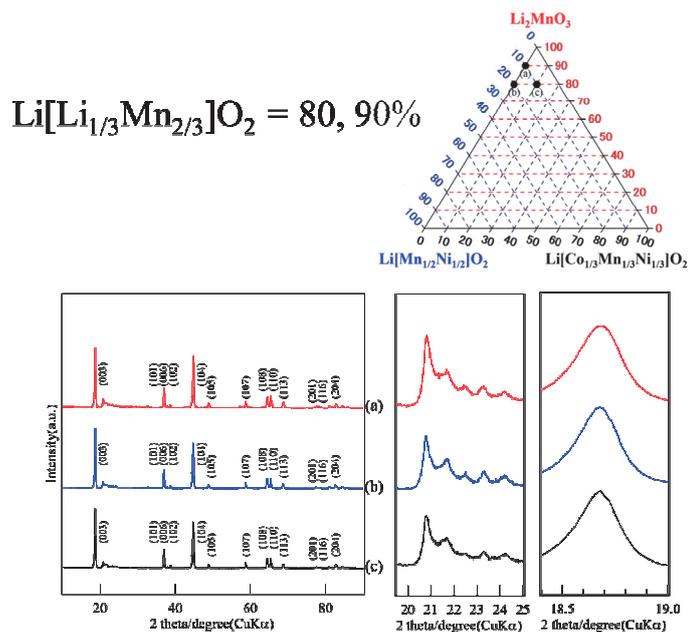


Figure 5 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 = 80, 90\%$ における三相図の各試料組成位置および X 線回折図形