

リチウムイオン二次電池用高容量 LiMn 酸化物正極材料 に関する考察

岡 田 昌 樹*¹
阪 口 雄 哉*¹

Study on high capacity Li-Mn-O ternary phase positive electrode materials for lithium Ion batteries

Masaki OKADA
Yuya SAKAGUCHI

Li_2MnO_3 with a layered rock-salt structure was studied as a positive electrode material that does not contain a rare metallic element. Li_2MnO_3 shows a large discharge capacity of more than 250mAh/g in the first cycle, but the capacity decreases with charge and discharge cycles.

Through this study, we investigated the $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{—Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ binary system of the positive electrode materials based on Li_2MnO_3 . Capacity fading of $(1-X)\cdot\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{—}X\cdot\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($0 < X < 1$) can be suppressed to a level lower than that of conventional Li_2MnO_3 . It may be able to achieve both low cost and high energy density.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、エネルギー密度 (Wh) が高く、小型・軽量化が図れることから、携帯電話やノート型パソコンに代表されるモバイル機器の駆動用電源への搭載を皮切りに、スマートフォンに代表される多機能化された携帯端末の登場による本格的モバイル時代の到来を受けて、駆動時間の大幅な拡大を可能とする、高エネルギー密度化された LIB 開発とその商品化が進められてきた¹⁾。

一方、地球温暖化対策に端を発した温室効果ガス削減を目的に、電動車両 (xEV) の普及に向けた取り組みが世界中で加速しており、その有力な駆動用電源として LIB の重要性が一層増している²⁾。xEV 用 LIB は、用途によって様々な要求特性は異なるものの、モバイル用途に比べ、より一層の高エネルギー密度化を図る必要がある。

LIB の高エネルギー密度化には、正極材料と負極材料の高エネルギー密度化が必要であり、電気化学容量 (Ah) が大きい、作動電圧 (V) が高い正極材料の利用が重要である。

電池の高作動電圧化は、数十～数百 V の高電圧が要求される xEV 用途では、組み電池化に伴うエネルギーロスの低減や、電池個数減少による管理簡略化の観点から望ましいと言える³⁾。しかし、電解質に使用されている有機電解液の耐酸化性が正極材料の高電圧作動に対して充分ではなく、高電圧作動正極材料を使った LIB の実用化は見送られてきた。

最近になって、耐酸化性の高いイオン性液体や新しい概念に基づいた高濃度系電解質の提案といった技術的進歩に加え⁴⁾、既存の電解液系を凌駕する高いイオン伝導性能を有する固体電解質の出現によって⁵⁾、高電圧でも電池を駆動させる技術環境が整いつつあり、高電圧作動 LIB の実現がより一層現実味を帯びたものとなっている。

本報告では、高エネルギー密度 LIB 用正極材料への

* 1 無機材料研究所/エネルギー技術グループ

マンガン (Mn) 酸化物の適用性を調べることを目的に、現在取り組んでいる高容量 Li Mn 酸化物系正極材料に関する検討の一端を紹介する。

Mn 酸化物は、乾電池やアルカリマンガン電池の正極材料として広く使用され、資源量が豊富であること、他の遷移金属元素に比べて毒性が低く環境にやさしいこと、安全性に優れることなどから、xEV 用途に必要な基本的要素を満たす素材と言える。

2. 高容量 Li Mn 酸化物系正極材料の材料設計

Fig. 1 に LIB の作動原理を示す。LIB はその作動原理から、充放電反応時に移動する Li イオン (Li^+) 量で電池容量が規定され、Li をより多く含む正極材料を使用することで、より電気化学容量が大きい高容量の

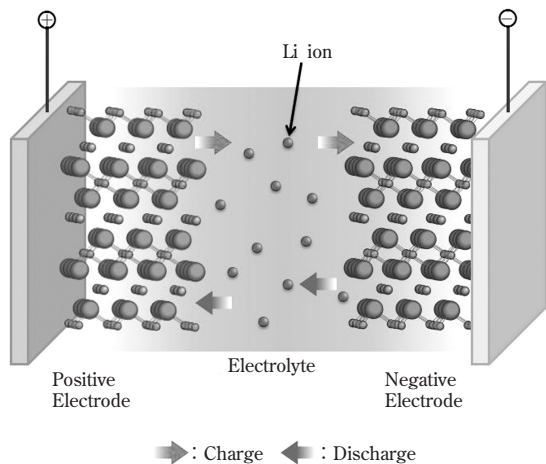
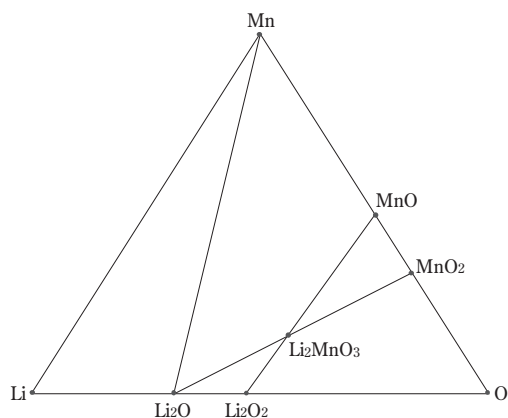


Fig. 1 Schematic illustration of Lithium Ion Battery (LIB)



(a) Li-O-Mn ternary phase

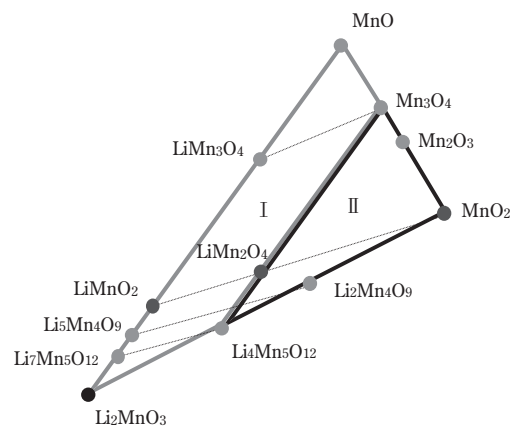
LIB を構成することができる。

Fig. 2 に Li-Mn-O の 3 成分組成図を示す。LIB に適用可能な実用組成は、 $\text{MnO-Li}_2\text{MnO}_3\text{-MnO}_2$ を頂点に囲まれた範囲に限られ、この領域の中で Li 含有量が最も多い Li/Mn モル比が 2.0 の Li_2MnO_3 が、組成上、LCO (LiCoO_2) や NCA ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$) よりも大きな電気化学容量が期待できる。

Denis らは、 400°C の低い温度で合成した Li_2MnO_3 で、 4.8V まで高電圧充電することによって 250mAh/g の高い放電容量が得られることを報告しており、 Li_2MnO_3 が単独で高エネルギー密度正極として機能する可能性を示している⁶⁻⁸⁾。Fig. 3 に筆者らが Denis らの検討を参考にして 400°C で合成した Li_2MnO_3 の、 $4.8\text{V}-2.0\text{V}$ 充放電試験結果を示す。初回 300mAh/g の高い容量を発現したが、僅か 10 サイクルで容量は半分以下まで低下し、高容量を維持することができなかった。

Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) は全ての Mn の原子価が +4 価であり、初回充電時の電荷補償は酸素 (O) が担っていると考えられている⁹⁾。Fig. 4 に筆者らが考えている Li_2MnO_3 の初期充電時の反応様式を示す。Mn⁴⁺ を維持した状態で酸素の酸化によって電荷が補償されると考えると、Fig. 2 に示した Li-Mn-O の 3 成分組成図をもとに、初期充電反応は Li_2MnO_3 からの Li_2O の脱離反応とみなすことが可能で、 Li_2MnO_3 は $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 組成を経て MnO_2 まで Li_2O の脱離、言い換えると充電反応が進むことになる。

Fig. 5 に Li_2MnO_3 のサイクル充放電試験前後の X 線回折パターンを示す。試験前後の比較から、結晶構造が元の層状岩塩相 (rock salt phase) からスピネル



(b) $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-MnO}_2\text{-MnO}$ ternary phase
I ; rock salt phase, II ; spinel phase

Fig. 2 Li-Mn-O ternary phase diagram

相 (spinel phase) に変化することが分かった. Fig. 2 に示したように, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ の安定相はそれぞれスピネル相であることから, Fig. 4 に示したように, Li_2MnO_3 は充電で $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 組成を経由して Li_2O の脱離反応が進む可能性が示唆される.

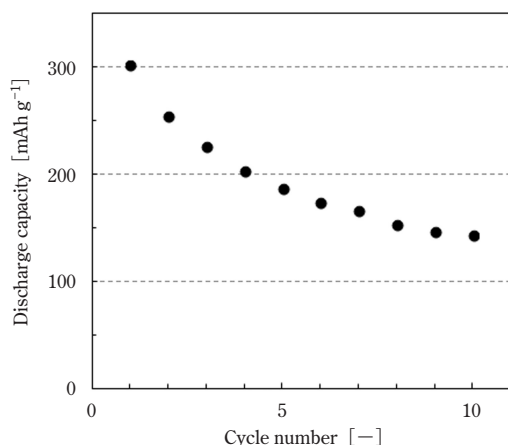


Fig. 3 Cycle performance of Li_2MnO_3

また, サイクル充放電試験後の X 線回折パターンは, 試験前に比べてブロード化しており, サイクル試験で電気化学的に生成したスピネル相の結晶性は低く, Li_2O 脱離がサイクル安定性に影響を及ぼしている可能性が示唆される. 一般に, 充放電サイクル容量の維持には結晶構造の維持が重要であり, Li_2MnO_3 についても充放電に対する結晶性低下の制御が高容量維持に重要であると考えられる.

Thackeray らの検討⁹⁾ を参考に焼成反応で化学的に合成した $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ の 4.8V-2.0V 充放電試験結果と, 試験前後の X 線回折パターンの変化を Fig. 6, Fig. 7 にそれぞれ示す. これまで $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ については, 3.3V-2.3V の範囲で初回放電方向からの利用に限られていたが, 今回の検討によって初回充電方向からも利用できることが明らかになった. この結果は, Li_2MnO_3 が Li_2O の脱離を伴いながら, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 組成を経て充電が進むことを裏付けるものと捉えることができる. また, 化学的に合成した $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ の充放電サイクルに

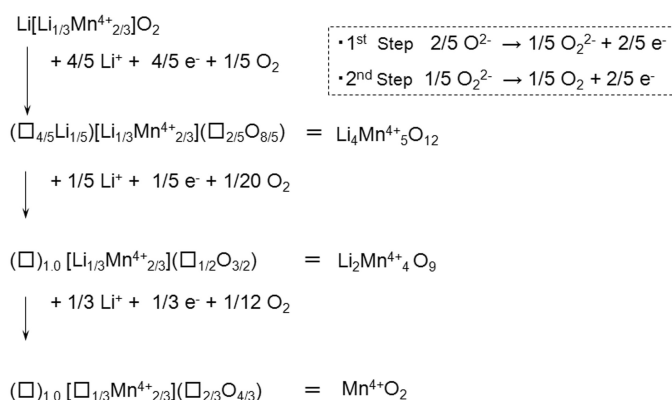


Fig. 4 Electrochemical oxidation reaction model of Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$)

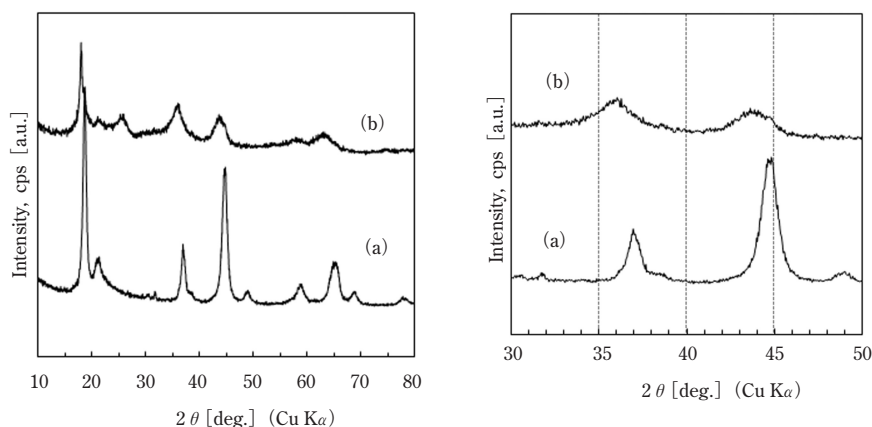


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Li_2MnO_3 positive electrode (a) ; pristine, (b) after 10th cycling
 left side ; $2\theta = 10-80^\circ$, right side ; $2\theta = 30-50^\circ$

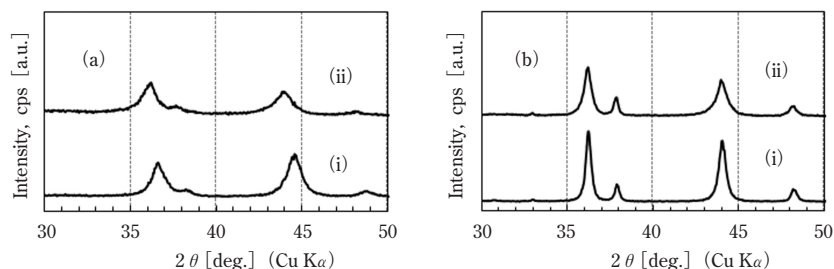


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ positive electrode (i) pristine, (ii) 10th cycling

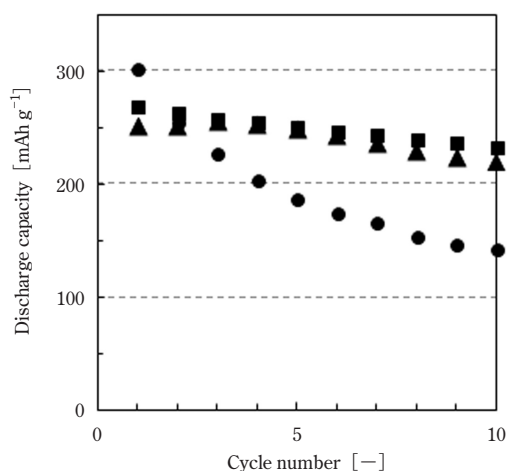


Fig. 7 Cycling performance of Li_2MnO_3 (●), $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (▲) and $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ (■)

対する容量低下は Li_2MnO_3 よりも小さく、充放電試験前後の X 線回折パターンも試験前後でほとんど変化していないことから、化学的に合成した $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ は Li_2O 脱離に対して安定で、充放電を繰り返しても結晶性の低下が抑制されていることが考えられる。

Li_2MnO_3 の充電過程で経由する可能性がある $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ は、組成上、 Li_2MnO_3 に比べて Mn に対する Li_2O の含有量が少ない。Fig. 8 に

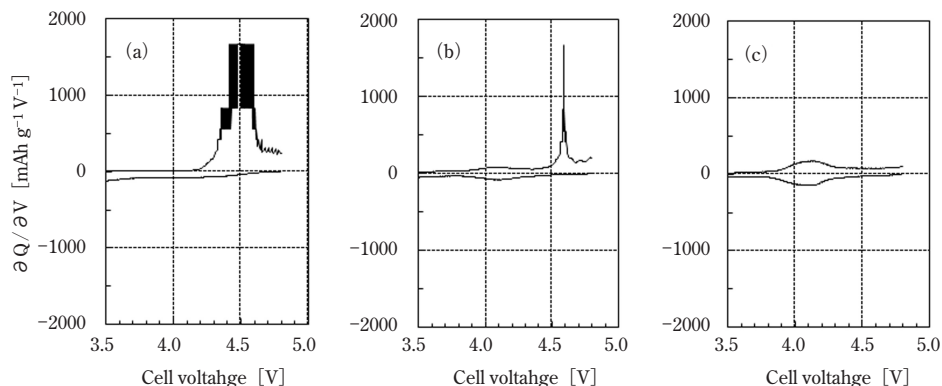


Fig. 8 $\partial Q/\partial V$ plots of (a) Li_2MnO_3 , (b) $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ at 1st cycling

Li_2MnO_3 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ の 1 サイクル目の充放電プロファイルの微分クロノポテンショグラム ($\partial Q/\partial V$) を示す。酸素の酸化反応を示すと考えられる 4.6 V 付近のピーク¹⁰⁾ が Li_2MnO_3 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の順に小さくなり、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ではほとんど認められず、 Li_2O の含有量が少ない組成どおりに Li_2O の脱離量が少なくなる傾向があることが分かった。 Li_2O の脱離量を制御することで結晶性の低下が抑制できれば、高容量かつサイクル安定性に優れた Li_2MnO_3 を提案できる可能性があると考えられる。

以上の結果より、 Li_2MnO_3 の高容量維持には結晶性の維持が重要であり、充電時の低結晶性スピネル相生成の起点と考えられる Li_2O 脱離の抑制、言い換えれば充電容量を規制することによって、高容量が維持できる可能性があると考えた。この考えを検証する目的で、 Li_2MnO_3 に比べて Li_2O 脱離量が少ない $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を共存させた場合および Li_2O 脱離を抑制できる他元素で Mn の一部を置換した場合の効果について検討を行った。以下にその結果を報告する。

3. 検討結果

[1] 試料の調製

試料の調製は、Mn 原料に炭酸マンガンを用い、Li 原料

に水酸化リチウムの一水和物を使用して (いずれも市販試薬特級), Li/Mn モル比を, Li_2MnO_3 が得られる 2.0 から $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ が得られる 0.80 の範囲で変化させて, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 共存組成物を調製した。

他元素置換の検討では, 他元素として, Mn と置換し易く Mn^{4+} を安定化する効果を持つマグネシウム (Mg) を選び⁹⁾, その原料には水酸化マグネシウムを用いて (試薬特級), Mn の一部を Mg で置換した試料を調製した。試料の焼成には管状炉を使用して, 10L/min. の空気気流下, 450°C で 32 時間熱処理を行った。

得られた組成物の化学組成を ICP 分析で, Mn 価数をヨードメトリー法で決定した¹¹⁾。調製した試料は全て目的組成で Mn 価数は +4 価であることを確認した。この他, 試料の同定と結晶性評価は粉末 X 線回折測定で行った。

充放電サイクル試験は, 調製した試料と導電性バインダー (商品名: TAB-2) を重量比で 2:1 に混合したペレットを正極に, 負極には金属 Li, 電解液に 1M LiPF_6 EC/2DMC 溶液をそれぞれ使用して CR2032 タイプのコインセルを作製し, 室温条件下で, 10mA/g の定電流にて 4.8V-2.0V の範囲で充放電を繰り返す方法で行った。

[2] $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 共存効果

Fig. 9 に調製した $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 共存組成物の X 線回折パターンを示す。ここでは便宜上, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の共存割合を $(1-X) \text{Li}_2\text{MnO}_3 - X \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ で示した。X の増加に伴い, スピネル相の回折ピーク強度が増加する傾向が認められた。X 値とスピネル相の回折強度には相関が認められ, Fig. 2 に示した組成図どおりに, 合成時の Li/Mn モル比を変えることで任意組成の $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 共存組成物が合成できることが分かった。

Fig. 10 に $X = 0.0$ (Li_2MnO_3), $X = 1.0$ ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$)

の初回サイクルの充放電プロファイルを示す。 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ では放電容量が充電容量を上回る挙動が観察された。

この挙動を Fig. 11 に模式的に示す。ここでは Li_2MnO_3 の充電容量を基準に容量を表示している。 Li_2MnO_3 は放電容量に対して充電容量が大きく, LIB を構成した場合でも Li_2MnO_3 が備えている放電可能容量を得るために必要な Li が不足する状態にはならない。これに対して, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ は放電容量に対して充電容量が小さく, Li が不足する状態になる。

X の値を大きくするとサイクル安定な $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の含有割合が増えてサイクル性が改善する一方で, Li 量が不足する状態へと変化するすることになり, LIB で得られる容量は減少する。このためリチウムの不足がなく高い容量で安定に充放電サイクルが進む最適な X の値が存在することが想定される。

Fig. 12 に X の値が異なる試料の充放電試験結果を示す。X の値が大きくなるほどサイクル安定が向上して, 10 サイクル目の放電容量が増加するものの, 初回充放電の Li 過不足を示す容量バランスはマイナス

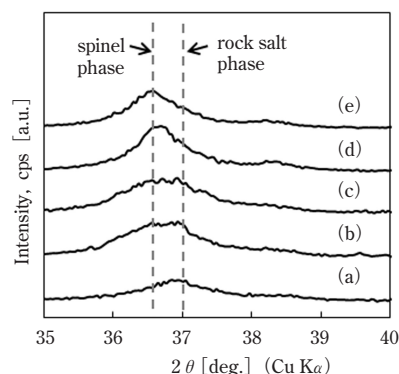


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the synthesis samples, (a) $X=0.0$ (Li_2MnO_3), (b) $X=0.1$, (c) $X=0.2$, (d) $X=0.5$ and (e) $X=1.0$ ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$)

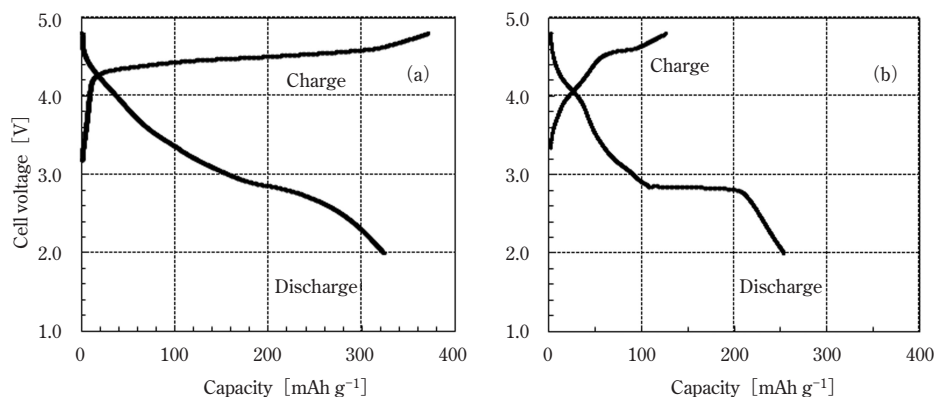


Fig.10 Charge-discharge profiles of (a) $X=0.0$ (Li_2MnO_3) and (b) $X=1.0$ ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$) at 1st cycling

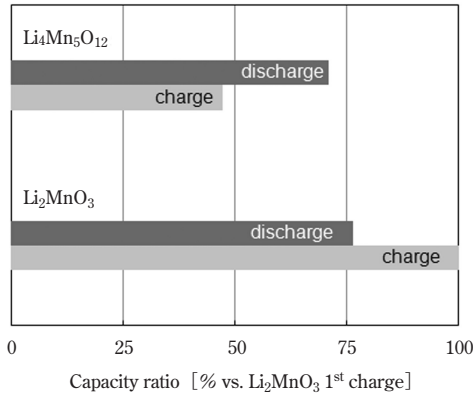


Fig.11 Compare of electrochemical properties of Li_2MnO_3 and $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ at 1st cycle

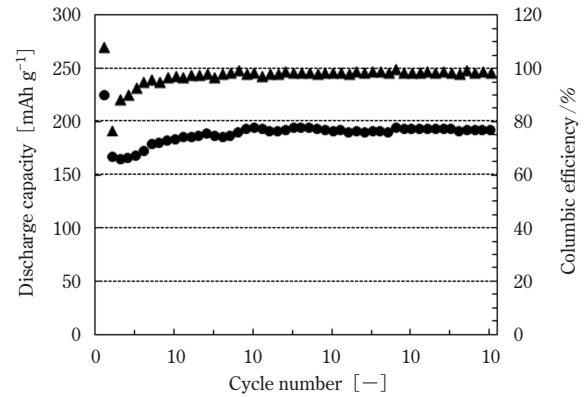


Fig.14 Cycle performance of 8mol%Mg substituted sample
● ; discharge capacity, ▲ ; columbic efficiency

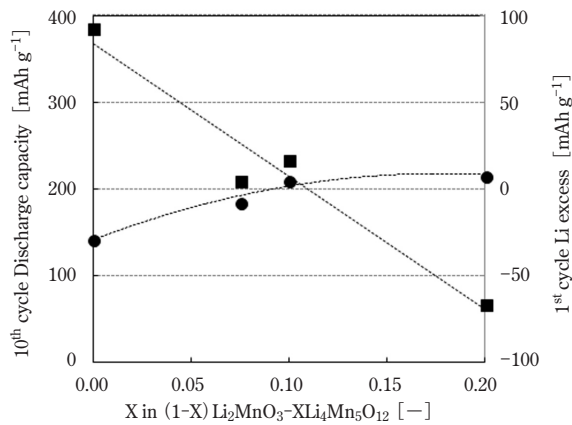


Fig.12 Cycling test results of $(1-X)\text{Li}_2\text{MnO}_3-X\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$
● ; 10th cycle discharge capacity
■ ; 1st cycle Li excess

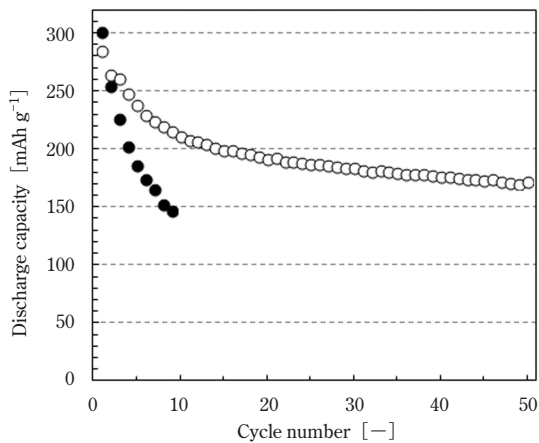


Fig.13 Cycle performance of $(1-X)\text{Li}_2\text{MnO}_3-X\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$
○ ; $0.9\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.1\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($X=0.10$)
● ; Li_2MnO_3 ($X=0.00$)

側に移行し、 $X = 0.1$ を越えた付近で Li 不足の状態となることが分かった。今回の検討では、 $X = 0.1$ が最適組成であることが分かった。

Fig. 13 に最適組成 $X = 0.1$ のサイクル試験結果を示す。充放電サイクルに対する容量低下が抑えられ、 Li_2O 脱離抑制と安定スピネル相の共存による効果によるものと考えている。

[3] 異元素置換効果

前項で得られた知見を基に、 $X = 0.1$ 付近の組成を中心に、高容量で安定サイクルが可能な組成を調べた結果、 $X = 0.08$ 、Mg 置換量 8mol% が最適な組成であることが分かった。Fig. 14 にサイクル試験の結果を示す。20 サイクル以降安定にサイクルが可能で、200mAh/g 近い高容量が得られた。

4. まとめ

Li-Mn-O の 3 成分組成物の中で最も Li 含有量が多く、高容量が期待できる Li_2MnO_3 のサイクル安定性の改善を検討した。 Li_2MnO_3 の初期充電時に酸素の酸化反応とそれに伴う Li_2O 脱離反応が進むことを想定して、その脱離を制御すること、言い換えれば初期充電容量を規制することでサイクル安定性が改善可能か調べた。 Li_2O 脱離の抑制方法として、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の共存や Mn^{4+} を安定化する Mg 置換の検討を行い、これらが Li_2MnO_3 のサイクル性能の改善に有効なことを明らかにした。特に、Mg 置換はサイクルに伴う結晶構造のスピネル化を抑制することも分かった。

得られた知見をもとに、引き続き Li_2MnO_3 が関わる正極材料の検討を進めている。 Li_2MnO_3 が本来持つ高エネルギー密度正極としての特性を、容量を犠牲にしない方法で実現できれば、次世代高エネルギー密度正極の本命候補としての展望が開けるものと考えている。

5. 謝 辞

本検討を進めるにあたり、試料の組成分析に関して東ソー分析センターにご協力いただきました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば CMC 出版, 2次電池材料この10年と今後, 2003年
- 2) 例えば EV・PHV ロードマップ検討会 報告書, 2016年3月23日, 経済産業省 HP
<http://www.meti.go.jp/press/2015/03/20160323002/20160323002-3.pdf>
- 3) 例えば エヌ・ティ・エス, 次世代型リチウム二次電池, p147-p158, 2003年
- 4) Jianhui Wang et.al., Nature Communications | DOI: 10.1038/ncomms12032, 2016
- 5) Noriaki Kamaya et.al., Nature Materials, 2011, 10, 682-686
- 6) Denis Y.W. Yu et.al., J. Electrochem. Soc., 2009, 156 (6), A417-A424
- 7) Denis Y.W. Yu et.al., J. Electrochem. Soc., 2010, 157 (11), A1177-A1182
- 8) Denis Y.W. Yu et.al., J. Electrochem. Soc., 2011, 158 (9), A1015-A1022
- 9) M.M. Thackeray et.al., J. Electrochem. Soc., 1992, 139 (2), 363-366
- 10) Yasuharu Okamoto, J. Electrochem. Soc., 2012, 159 (2), A152-A157
- 11) Lawrence D. Dyer et. al., J.Am.Chem.Soc., 1954, 76 (6), 1499-1503

