Li 二次電池用正極材料 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ の物性と電極特性

井手本 康*, 小浦 延幸, 宇田川和男

東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎2641)

Relation between Property and Electrode Characteristics of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ Positive Electrode Material for the Lithium Secondary Battery

Yasushi IDEMOTO,* Nobuyuki KOURA, and Kazuo UDAGAWA

Science University of Tokyo, Faculty of Science and Technology (2641 Yamazaki, Noda, Chiba, 278-8510 Japan)

Received November 12, 1998 ; Accepted December 25, 1998

The quaternary spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ in which a part of Mn is replaced by Mg ($x=0\sim0.5$) are prepared, and Mn valence was determined by chemical analysis. The effect of electrode characteristics of the positive electrode active materials was investigated. The lattice parameter a decreased and Mn valence increased with increasing Mg content. Substitution a part of Mn with Mg brought to a good cycle performance in spite of some decrease on the initial capacity.

Key Words : Li Secondary Battery, Positive Electrode, Structural Analysis, Substitution Effect

1 緒 言

近年, エレクトロニクスの発展がめざましく, それに伴って, 電子機器, 特に携帯用機器が急激に小型化している. このようなことから, 常温で作動する高性能二次電池の実現を目指してリチウム二次電池の研究開発が活発に進められている. この二次電池の正極として必要な条件は, (1)高電圧, (2)高エネルギー密度, (3)電極反応の可逆性, (4)環境に対する安全性, (5)低コストで資源が豊富などがあげられる¹⁾.

スピネル構造を有する LiMn_2O_4 は Li の挿入脱離に際して 4 V と 3 V の電位平坦部を持つことが, Goodenough らによって最初に報告された^{2,3)}. しかし, LiMn_2O_4 は理論容量が, 他の正極材料 (LiCoO_2 , LiNiO_2) に比べて低く, サイクルを重ねた時の容量低下が大きい. この原因としては, (1) Mn^{3+} の溶解, (2)充電時における構造の不安定, (3)放電末期における粒子表面でのヤーン・テラー効果 [$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}>1$] などが考えられる⁴⁻⁶⁾.

そこで, この問題を解決するために, Mn の一部を他の異種金属で置換するということが試みられている. 現在のところ, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cr}$)⁷⁻¹⁰⁾, $\text{LiM}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$)⁴⁾ のような金属を用いて置換することが報告されている. 本研究では, Mn の一部を Mg で置換した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5$) を合成し, リチウム二次電池の正極材料として用いることにより, サイクル特性の向上を試みた. また, これらの試料の金属成分の組成分析, 粉末 X 線回折測定, Mn の価数分析を行うことによりキャラクターゼーションを行った. また, 電気化学測定として, サイ

クリックボルタンメトリー (C. V.), 充放電作動試験, サイクル試験を行い, Mg で置換したことによる物性の変化と電極特性の関係について検討した.

2 実 験

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5$) は, ^7Li : 99.99 %の炭酸リチウム (99.99 %, Tomiyama Pure Chemical Co. Ltd.), 二酸化マンガン (99.5 %, Wako Pure Chemical Industries Ltd.), 酸化マグネシウム (99.9 %, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) を所定の比で湿式混合し, 600 °C, 24 h, 空气中で仮焼後, 700 °C, 24 h, 酸素中で本焼することにより得た.

得られた試料の相の同定および格子定数は, 粉末 X 線回折測定 (理学電機 (株) 製 RAD-C, Cu K α 線, モノクロメーター: グラファイト) により行った. 金属成分の組成は, ICP 発光分光分析装置 (セイコー電子 (株) 製 SPS-7000) により, Mn の価数は, キレート滴定及びヨードメトリーにより測定した.

電気化学測定は, 三電極式セルを用いた. 対極, 参照極には Li 箔を Ni メッシュ上に圧着し, 作用極には粉末試料を 30 mg, アセチレンブラック (AB) 10 mg, ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 10 mg を混練しフィルム状に成形したものを 400 kgf cm⁻² で集電体 [Ni メッシュ (1.0 cm²)] 上に圧着したものを用いた. 電解液は, 1 mol dm⁻³ LiClO_4 PC-DMC [体積比 1:1] を使用した. なお, このセルの作製は乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス中で行った. 電気化学測定は, 全て 25 °C において行い, C. V. は, 2.5~4.5 V vs. Li, 0.1 mV sec⁻¹ で行った. 充放電作動試験及びサイクル試

験については、充放電装置（北斗電工（株）製 HJR-110mSM6）により定電流で充放電試験を行い、その条件は電流密度 0.2 mA cm^{-2} 、カットオフ電位を $3.5 \sim 4.3 \text{ V vs. Li}$ で行った。

3 結果および考察

LiMn_2O_4 の Mn の一部を Mg で置換し、得られた試料の金属成分の組成を Table 1 に示す。これより、得られた試料は、仕込み通りに組成が制御されていることを確認した。粉末 X 線回折測定より、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ は、Mg の置換量 0.2 まで空間群 $\text{Fd}3\text{m}$ の単一のスピネル相で同定できた。Mg の置換量と格子定数の関係を Fig. 1 に示す。これより Mn を Mg で一部置換すると、格子定数は Mg の置換量 0.2 までは単調に減少しており、0.5 では急激に減少した。ここで、Mg の置換量 0.3 では第二相として Li_2MnO_3 がわずかにみられたため、この系での Mg の固溶限界は 0.3 未満と考えられる。以下の物性評価は単一相の得られる Mg の置換量 0.2 までの試料で検討し、これらについて、ヨードメトリー、キレート滴定から Mn の価数を求めた。Mg の置換量と Mn の価数の関係を Fig. 2 に示す。Mg の置換量が増加するに伴い、Mn の価数は増加した。これは、 LiMn_2O_4 の Mn サイトを 2 価の Mg で置換してもスピネル構造が保たれていたことより、Mn サイト（16d）の Mn^{4+} が増えたことによるためと考えられる。

電極特性の評価として、まず Mn を Mg で置換した試料の C. V. 測定を行った。その結果、Mg 置換量が増加するに従って、 4 V vs. Li 付近において見られた、2 つのピークが消失して 1 つのピークになり、その限界電流密度は減少する傾向が見られた。さらに、それぞれの試料についての 1 サイクルの充放電作動試験を行ったところ、Mg の置換量の増加に伴って、 4 V 領域での放電容量が減少した。これは、Mg で置換したことにより、Mn の価数が増加したためと考えられる。また、充放電時に現れる 2 段のプラトーは C. V. の結果と同様

Table 1 Composition of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$	Li : Mn : Mg
$x=0$	1.00(1) : 2.00(1) : 0
$x=0.05$	1.000(10) : 1.948(12) : 0.0520(3)
$x=0.1$	0.996(1) : 1.900(2) : 0.1040(3)
$x=0.15$	1.005(11) : 1.850(15) : 0.145(1)
$x=0.2$	1.002(2) : 1.794(3) : 0.204(7)

Fig. 1 Relation between lattice parameter and x of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

Fig. 2 Relation between average valence of Mn and x of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$.

Fig. 3 Relation between discharge capacity and cycle number of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ at 25°C . (●: $x=0$, ○: $x=0.05$, ▲: $x=0.1$, △: $x=0.15$, ◆: $x=0.2$) C.D.: 0.2 mA cm^{-2} , Cut-off voltage: $4.3\text{--}3.5 \text{ V}$.

に Mg の置換量が増加するとともに消失した。さらに、これらのサイクル試験を行い、Fig. 3 に示した。Mg の置換量が増えるに伴い、Mn の価数が増加し、放電容量は減少するが、一方で Mg の置換量が増加するに伴い、サイクルによる放電容量の減少が抑えられ、サイクル特性が向上することが分かった。これは、Mg を置換することにより、サイクルに伴う構造の安定化が起こったためと考えられる。ここで、Mg の置換量に伴う初期放電容量の低下とサイクル特性の向上を合わせて考えると、Mg の置換量 $x=0.1$ 付近が正極特性として良いと考えられる。

現在、Mg 置換による結晶構造の変化についてを中性子回折により、また、密度測定により置換に伴う欠陥構造の変化について検討している。

文 献

- 1) N. Kumagai and A. Yu, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 809 (1997).
- 2) M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 461 (1983).
- 3) M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Piciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 179

- (1984).
- 4) R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
 - 5) G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, and C. Bellitto, *J. Electroanal. Chem.*, **410**, 115 (1996).
 - 6) Y. Xia, H. Noguchi, and M. Yoshio, *J. Solid State Chem.*, **119**, 216 (1995).
 - 7) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. M. McKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).
 - 8) G. Pistoia, A. Antonini, and R. Rosati, and C. Bellitto, *J. Electroanal. Chem.*, **410**, 115 (1996).
 - 9) Yair Ein-Eli and W. F. Howard, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L205 (1997).
 - 10) Li Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996).