5 V 級 Li 二次電池正極活物質 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の合成条件による物性、結晶構造と電極特性の関係

井手本 康*, 関根 裕, 宇井 幸一, 小浦 延幸

東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎 2641)

Physical Property, Crystal Structure and Electrode Performance Depend on Synthetic Condition of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as Cathode Materials for 5 V Class Lithium Secondary Battery

Yasushi IDEMOTO,* Hiroshi SEKINE, Koichi UI, and Nobuyuki KOURA

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

Received March 9, 2004 ; Accepted May 6, 2004

We investigated the physical property, crystal structure and electrode performance of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a 5 V class cathode active material, which was prepared by changing the calcined temperature with the sol-gel method. Cycle performance is different from the calcined temperature. $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, which calcined at 700°C, showed a good cycle performance with the maximum discharge capacity of 125.3 mAh/g, and the capacity after 100 cycles was 95.1% of the maximum capacity. The crystal structure was determined by Rietveld analysis using powder neutron diffraction. From a result, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, which calcined at 650°C, composed of mixing two space group $P4_332$ phases. It is suggested that the oxidation states of Ni change in the sample, as these phases are different from each lattice parameter. Ni valence of sub-phase for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ calcined at 650°C, which was calculated from Bond Valence Sum, increase. Moreover, we investigated, the distortion and the stability of crystal structure by the bond length and the Madelung energy, nuclear and electron densities by MEM method with neutron diffraction and X-ray diffraction.

Key Words : Li Secondary Battery, Cathode Material, Crystal Structure, Distortion

1 緒 言

携帯電話, ノート型パソコンなど, ポータブル機器の小型化や軽量化に伴い, 二次電池にも小型化, 軽量化, 長時間駆動が要求されている. 小型電子機器の高性能化により, 高エネルギー密度の二次電池が求められ, Li 二次電池について多くの研究がなされている. 現在, Li 二次電池正極活物質として, 主に LiCoO_2 が実用化されている. しかし Co は資源が乏しく, 価格, 環境規制などの問題を抱えていることから, これに替わる材料が期待されている. その中でスピネル構造を有する LiMn_2O_4 は安価で環境の負荷が少なく 4 V 程度の作動電位を持つことから注目されている. さらに, LiMn_2O_4 は Mn サイトの一部を他の 3d 遷移金属 (Cr, Co, Ni, Fe, Cu) で置換する事で従来より高い 5 V 付近に作動電位を持つことが知られている¹⁻⁷⁾. 作動電位の上昇は, エネルギー密度の向上をもたらすことから, 次世代の電池材料として有望であると考えられる. この中で, Ni 置換体については容量が大きく, サイクル特性も優れているといった報告がある²⁾. しかし, Ni 置換体は合成法などの違いにより 4 V 領域の出現やサイクル特性などの電池特性に違いが見られる. 著者らはこれまでに試料中の酸素量が増加するとサイクル特性が良くなることを報告している⁸⁾. また, 5 V 級

正極材料である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は空間群 $P4_332$ 構造をとっており, ゼルゲル法での合成や高酸素分圧熱処理による構造変化がサイクル特性に影響を及ぼしていることを報告している⁹⁾. そこで本報では, 5 V 級正極活物質である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ について, 良質な試料が得られるゾルゲル法を用いて, さらに焼成温度を変化させた試料を合成し, 合成条件の違いによる物性, 電池特性および粉末中性子回折を用いた結晶構造解析により構造変化について詳細に検討した.

2 実 験

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は, 各硝酸塩を用いたゾルゲル法により合成した. LiNO_3 (和光純薬工業製 99.9%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製 99.9%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製 99.9%) を所定比で混合し, 可塑剤としてポリビニルアルコール (和光純薬工業製) を 10 wt% 加えて乾燥させたブレカーサーを 150°C, 空気中で 6 時間熱分解した. 得られた粉末を 600°C, 酸素中, 24 時間仮焼後, 650°C, 680°C または 700°C と焼成温度を変化させ, 酸素中, 24 時間本焼することにより試料を得た^{8, 9)}.

粉末 X 線回折により相の同定, ICP 発光分光分析により金属成分の組成比を決定した. ヨードメトリーにより Mn

の価数を決定し、試料中の酸素量を算出した¹⁰⁾。試料の表面形態はSEMにより観察した。これらの試料を用いて粉末中性子回折測定 (HERMES)¹¹⁾を行い、リートベルト解析 (RIETAN-2000)¹²⁾により結晶構造解析を行った。原子間の結合距離をRIETANの付属ソフトORFFE、マードルンゲエネルギーをFAT-RIETANの付属ソフトMADELにより求め、Bond valence sum¹³⁾により価数を、電子・原子核密度分布をマキシマムエントロピー法 (PRIMA)¹⁴⁾により検討した。

電極特性の評価は、得られた試料を25 mg 精秤し、導電材としてアセチレンブラック (AB)、結着材としてポリビニリデンディフルオライド (PVDF) を重量比5:2:1でN-メチルピロリジノン (NMP) に混練したスラリーをAl箔 (1.0×1.0 cm²) に塗布後、真空乾燥を行い、約40 MPaで圧着したものを正極とし、負極、参照極に金属Li、セパレーターにはプロポリプロピレンフィルム (PP) (セルガード#2100:宝泉製)、電解液に1 mol/l LiPF₆-EC:DEC (1:1 vol %) 溶液約30 mlを用いた三電極式のピーカーセルを作製して行った。室温でサイクリックボルタンメトリー、充放電試験 (電流密度0.2 mA/cm², カットオフ電位3.6~5.0 V vs. Li | Li⁺) を行った^{8, 9)}。

3 結果と考察

3.1 試料の物性評価

得られた試料の粉末X線回折測定 (XRD) の結果をFig. 1に示す。ゾルゲル法を用いて焼成温度を変化させた試料のいずれも、XRDでは立方晶のスピンデルに帰属でき、焼成温度700℃の試料では単一相が得られたが、680℃、650℃の試料では若干第二相としてLi₂Ni_{1-y}Oが見られた。これは焼成温度が低いためにNiが完全に固溶していないためと考えられる。また、8aサイトへの金属の置換と考えられている(220)面のピークがわずかに見られた。次にICP発光分光分析による金属成分の組成、Mnの価数、試料中の酸素量を求めた結果をTable 1に示す。なお、金属成分の組成は、その合計が3になるように決定した。いずれの試料も仕込み組成にほぼ制御されていた。また、いずれもNiの価数を2価と仮定したときのMnの価数はほぼ4価であり、若干の酸素欠損が見られた。これらの試料のSEMによる表面形態をFig. 2に示す。一般に、比表面積が大きいと、Li⁺イオンのインターカレーションが容易になる、粒界の減少により粒子形状の変形が小さいといったメリットがある。一方、触媒活性が高くなり、電解液を分解してしまう可能性があること

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns for LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄. (a) calcined at 700℃, (b) calcined at 680℃, (c) calcined at 650℃, ▼: Li₂Ni_{1-y}O.

Fig. 2 SEM image for LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄. (a) calcined at 700℃, (b) calcined at 680℃, (c) calcined at 650℃.

も報告されている¹⁵⁾。今回作製した試料は、いずれも粒径の小さい試料が得られ、また焼成温度によって表面形態にほとんど変化は見られなかった。

3.2 電極特性

得られた試料のサイクリックボルタモグラム及び2サイクル目の充放電曲線をそれぞれFig. 3, Fig. 4に示す。いずれの試料ともLiの挿入脱離に伴う酸化還元反応が5 V領域のみ (酸化電位: 約4.65~4.75 V vs. Li | Li⁺, 還元電位: 約4.55~4.65 V vs. Li | Li⁺) であったことからMn³⁺が存在していないことが示唆された。これはヨードメトリーによるMnの価数分析より、Mnの価数がほぼ4価であった結果に一致する。また、5 V領域のピークは、本研究では1段であった。試料の充放電サイクル特性をFig. 5に示す。サイクル特性 (放電容量) の序列は、焼成温度700℃, 680℃, 650℃の順であり、焼成温度700℃の試料では最大放電容量125.3

Fig. 3 Cyclic voltammograms for LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ at 2nd cycle. (—: calcined at 700℃, — —: calcined at 680℃, - - - : calcined at 650℃).

Fig. 4 Charge-discharge curves for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ at 2nd cycle. (—: calcined at 700°C , —·—: calcined at 680°C , ----: calcined at 650°C).

Fig. 5 Cycle performances of discharge capacity for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. (○: calcined at 700°C , △: calcined at 680°C , □: calcined at 650°C).

mAh/g, 100 サイクル後で 95.1% ($C_{\text{cycle}}/C_{\text{max}}$) と優れたサイクル特性を示した。これらについて考察するため、以下に粉末中性子回折による結晶構造解析を行った。

3. 3 粉末中性子回折による結晶構造解析

以前に、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は、中性子回折から空間群 P4_332 であることが報告¹⁶⁾されていたが、詳細な結晶構造パラメータなどについては明らかにされていなかった。著者らは良質な $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を合成し、中性子回折により空間群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ のスピネルがオーダリングした空間群 P4_332 であることを結晶構造パラメータを含めて報告し⁹⁾、本報も同様なモデルで解析を行った。以下に解析で用いた試料は、3.1 項、3.2 項で用いたものと同じである。粉末中性子回折による焼成温度 700°C の試料の Rietveld 解析結果を Fig. 6(a) に、得られた結晶構造パラメータを Table 2 に示す。空間群 P4_332 の単一相で解析を行ったところ R ファクター、S 値より良いフィッティングが得られ、単一相が得られていることを示している。ここで、本解析においては、Ni, Mn, O2 サイトの占有率を可変にして行った。その結果、リートベルト解析から算出した試料の組成 (Mn: Ni の比) は、ICP による分析結果とほぼ一致した結果が得られた。一方、焼成温度 680°C の試料については、空間群 P4_332 と若干の $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ の 2 相がよくフィッティングした。次に、焼成温度 650°C の試料の Rietveld 解析結果を Fig. 6(b) に、得られた結晶構造パラメータを Table 3 に示す。空間群 P4_332 の相と X 線回折で確認された $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ の 2 相と予測していたが、よくフィッティングできなかった。そこで、さらに空間群 P4_332 が混在する 3 相のモデルで解析を行ったところ、R ファクター、S 値が低下し、フィッティングした結果が得られた。なお、第 2 相の占有率および原子変位パラメータは、焼成温度 700°C の試料の値を参考に一定として解析を行った。得られた 3 相の比率は表中に示したが、主相は約 87% を含めていた。主

Fig. 6 Rietveld refinement patterns for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Plus marks show observed neutron diffraction intensities, and a solid line represents calculated intensities. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections. The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale. (a) calcined at 700°C , (b) calcined at 650°C [upper: cubic, $Z=8$, space group P4_332 , $[a=0.8158(1)\text{nm}]$, middle: $[a=0.8077(2)\text{nm}]$, bottom: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$].

相と第 2 相で格子定数, Li および酸素サイトの座標に大きな変化が見られた。この原因として、試料中の Ni が 2 価で存在していると考えていたが、イオン半径の小さい Ni^{3+} , Ni^{4+} が混在しているのではないかと考えられる。そこで、XAFS 測定により試料中の Ni の酸化状態を検討し、得られた Ni K-edge XANES スペクトルを Fig. 7 に示す。ホワイトラインの立ち上がりの一次微分からケミカルシフト量を見積もった結果、焼成 700°C 試料と第 2 相を含む焼成 650°C 試料のエネルギー差が 0.05 eV 程度であった。しかし、構造解析の結果より Ni^{2+} と考えている相が 87.1% も含まれているので、 Ni^{3+} のスペクトルが存在してもこれに含まれてしまい、XAFS 測定では判別不可能であった。

以上の構造解析から得られた Li(8c)-O, Mn, Ni(12d)-O の結合距離を Table 4(a), (b) に示す。 650°C の第 2 相の Li-O 四面体, Mn, Ni(12d)-O 八面体の結合距離は、他と異なっている。次に、Ni, Mn(4b)-O 八面体, Mn, Ni(12d)-O 八面体の歪みの変化を、以下の式を用いて評価した¹⁷⁾。

$$\lambda_{\text{oct}} = \sum_{i=1}^6 (l_i/l_0)^2 / 6 \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{oct}}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i/\theta_0)^2 / 11 \quad (2)$$

ここで l_i は中心元素からの距離, l_0 は正八面体の中心からの距離, θ_i は結合角, θ_0 は正八面体の結合角を示す。この式により算出した試料の結合距離による歪みのパラメータ λ , 結合角による歪みのパラメータ σ^2 を Table 5 に示す。焼成温度 650°C の第 2 相では、他と比較して八面体の歪みに大

Fig. 7 Ni K-edge XANES spectra for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

Fig. 8 Bird eye view of nuclear densities on the (110) plane for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ [main phase]. The maximum is $1137410 (\text{fm}^3/\text{nm}^3)$. (a) calcined at 700°C ; up to 69% of the maximum, (b) calcined at 680°C ; up to 100% of the maximum, (c) calcined at 650°C ; up to 83% of the maximum.

きな変化が見られた。また、結合距離より求めた各サイトの Bond Valence Sum¹³⁾も合わせて Table 5 に示した。Ni, Mn(4b)-O の Mn の価数は 4 価, Mn, Ni(12d)-O の Ni の価数は 2 価として、各々のサイトの大半を占める Ni および Mn の Bond Valence Sum を求めた。その結果、 650°C の第 2 相は Ni の価数が高くなり、他と異なる傾向を示した。

中性子回折測定結果を用いて、MEM (マキシマムエントロピー法) で計算した主相の原子核密度 (110 面) を Fig. 8 に示す。ここで、原子核密度の大きさはこれらのサイトの占有率に対応しており、試料間で原子核密度の最小、最大値が異なっているため、各試料で最も高い $1137410 \text{ fm}^3/\text{nm}^3$ で最

Fig. 9 Isosurfaces of electron densities for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ in the region of $0.375 \leq a \leq 0.675$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$ with an isosurface level of $+100 \text{ e}/\text{nm}^3$. (a) calcined at 700°C , (b) calcined at 680°C , (c) calcined at 650°C .

大値を統一し、何%まで描いたかをキャプションに示した。この結果、焼成温度が高い試料ほど O1(8c) サイトの酸素の密度が高く現れる傾向にあった。次に X 線回折測定データを用いて同様に構造解析を行い、MEM により電子密度分布の解析を行った。一般に、X 線回折は Li や酸素といった軽元素、Mn と Ni といったように原子番号が近い元素のオーダーリングまで含めた構造解析を行うのは困難である。今回の X 線回折結果からもサテライトピークは確認できなかったが、中性子回折と同様に P4₃32 で解析を試みた。その結果、PRIMA による最終的なフィッティングパラメーター R_F , wR_F は全て 2% 未満と小さい値になっており、電子密度分布イメージングには十分な解析であると考えられる。得られた主相の電子密度分布を Fig. 9 に示す。これより、いずれの試料とも酸素原子サイトは非局在化し、Mn, Ni(12d) 及び Ni, Mn(4b) サイトはイオン性を保持していることが分かった。次に結晶構造解析結果よりフーリエ法で求めたマデルングエネルギーの結果を Table 6 に示す。これより焼成温度 650°C の第 2 相では、他と比べて格子エネルギーの絶対値が小さく構造が不安定になっていることが示唆される。以上のことから焼成温度 650°C の試料では、この第 2 相がサイクル特性に影響を及ぼした一因と考えられる。一方、いずれの試料も P4₃32 構造を取り、Fd $\bar{3}$ m 構造と比べてマデルングエネルギーの絶対値が非常に高いことから、ホスト構造が安定化し、優れたサイクル特性に結びついていると考えられる。ここで、高橋らは、自己反応法を用いて、 650 , 700 , 750°C

で焼成した試料に対して、サイクル特性は 650, 750°C で合成した試料は 700°C の試料よりも良く、放射光 XRD (SPRING-8) で解析を行うと、650, 750°C は $Fd\bar{3}m$ で、700°C は $P4_332$ となり、 $P4_332$ になるとサイクル特性が低下するという関連性を報告¹⁸⁾しており、700°C の試料が $P4_332$ であることは本報と一致しているが、650°C の構造解析やサイクル特性の序列は本報と異なっている。この報告には、構造解析のフィッティングの度合いや結晶構造パラメータ、これらから得られる結合距離などの情報が示されていないため、比較して議論することは困難であるが、合成や焼成のプロセスがやや異なっており、これも一因と考えられる。なお、焼成温度 700°C と 680°C の試料における充放電サイクル特性の違いについて検討するために、Li 量を制御した試料を作製し、充放電過程における相違を検討しているが、これについては別報で述べる^{19, 20)}。

4 結 論

5 V 級 Li 二次電池正極活物質 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ について、焼成温度を変化させた試料を作製した結果、充放電サイクル特性に違いが見られた。粉末中性子回折による結晶構造解析を行ったところ、650°C で焼成した試料は、空間群 $P4_332$ の構造が二相混在している状態であり、同一試料内で Ni の価数変化が起こっていることが示唆された。また、 Ni^{2+} と異なる相では、マードルンゲエネルギーから構造が不安定になっていると考えられる。従って、合成温度により $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 中の Ni の価数および構造の変化が起こり、サイクル特性に影響を及ぼしていると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、粉末中性子回折測定 (HERMES: 東北大学) に御協力いただいた東北大学金属材料研究室、山口泰男教授、大山研司氏、東方綾氏に謝意を表します。また、XANES 測定、解析をしていただきました東京理科大学理学部、中井泉教授、児玉良治氏に謝意を表します。なお、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 [基盤研究 C] の助成によるものであり、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, and M. Tournoux, *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
- 2) T. Ohzuku, S. Takeda, and M. Iwanaga, *J. Power Sources*, **81-82**, 90 (1999).
- 3) B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Jroziere, and F. Villain, *J. Phys. Chem., B*, **102**, 7939 (1998).
- 4) T. Zheng and J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **56**, 3800 (1997).
- 5) Y. -K. Sun, D. -W. Kim, and Y. -M. Choi, *J. Power Sources*, **79**, 231 (1999).
- 6) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).
- 7) H. Kawai, M. Nagata, M. Tabuchi, H. Tukamoto, and A. R. West, *Electrochim. Acta*, **45**, 315 (1999).
- 8) Y. Idemoto, H. Narai, and N. Koura, *Electrochemistry*, **70**, 587 (2002).
- 9) Y. Idemoto, H. Narai, and N. Koura, *J. Power Sources*, **119-120**, 125 (2003).
- 10) Y. Idemoto, N. Koura, and K. Udagawa, *Electrochemistry*, **67**, 235 (1999) (in Japanese).
- 11) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319 (1998).
- 12) F. Izumi and T. Ikeda, *Master. Sci. Forum*, **321**, 198 (2000).
- 13) I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244 (1985).
- 14) F. Izumi, *J. Crystal. Soc. Japan*, **44**, 380 (2002).
- 15) G. G. Amatucci, C. N. Schmultz, A. Blyr, C. Sigala, A. S. Gozdz, D. Larcher, and J. M. Tarascon, *J. Power Sources*, **69**, 11 (1997).
- 16) D. Gryffroy, R. E. Vandenberghe, and E. Legrand, *Mater. Sci. Forum*, **79-82**, 785 (1991).
- 17) K. Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe, *Science*, **172**, 567 (1971).
- 18) K. Takahashi, M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, and K. Kifune, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A173 (2004).
- 19) Y. Idemoto, H. Sekine, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry*, **71**, 1142 (2003).
- 20) Y. Idemoto, H. Sekine, K. Ui, and N. Koura, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.