— Article —

Li 二次電池正極活物質 $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ の物性、結晶構造と電極特性の熱処理条件依存

井手本 康*, 酒谷 卓, 小浦 延幸

東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎 2641)

Dependence of Property, Crystal Structure and Electrode Characteristics on Heat Treatment for $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ as a Cathode Active Material for Li Secondary Battery

Yasushi IDEMOTO, Taku SAKAYA, and Nobuyuki KOURA

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

Received August 7, 2006 ; Accepted October 3, 2006

We investigated the dependence of the properties, crystal structure and electrode characteristics on the heat-treatment of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$. The crystal structure was determined by X-ray and neutron diffractions and Rietveld analysis. The electron density images were calculated by MEM / Rietveld analysis using X-ray diffraction. The discharge capacity increased, but the cycle performance was not good after a high P_{O_2} heat treatment (450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed). On the other hand, the cycle performance was improved by a reduced heat treatment (450 °C, Ar, 48 h, annealed). Based on the crystal structural analysis, the bond length between 3b (transition metal site) and 6c (oxygen site) decreased with heat treatment in the reduction direction. From the distributions of the electron density, the (Li, Ni) [3a] site was localized and the covalent bond of (Co, Ni, Mn, Li) [3b]-O[6c] was weak due to the high P_{O_2} heat treatment.

Key Words : Li Secondary Battery, Cathode Active Material, Crystal Structure, Heat Treatment

1 緒 言

商用 Li 二次電池正極材料として、容量・サイクル特性の観点から LiCoO_2 が現在最も幅広く用いられているが、希少金属である Co を用いるため、そのコストおよび環境面において問題がある¹⁾。そこで、 LiCoO_2 の代替材料の研究が活発に行われている。この中で、Ohzuku らが報告した $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、150 mAh/g (2.5-4.2 V) の大容量を有し²⁾、また熱安定性にも優れる³⁾ことから LiCoO_2 の代替材料の有力な候補として注目されている。著者らは、これまでに 5V 級 Li 二次電池正極活物質 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の物性、結晶構造、電池特性の熱処理、焼成条件依存について検討してきた⁴⁾。これより、高酸素分圧熱処理により第 2 相の生成の抑制および (Ni, Mn)- O_6 八面体の歪みが減少し、サイクル特性が向上することを明らかにしてきた⁵⁾。また、Imanishi らは Li 組成を変化させた Li_xCoO_2 に対して熱処理を行い、電池特性の向上を報告⁶⁾している。このように、熱処理による酸素量、結晶構造の変化などが電池特性に影響を及ぼしている。

著者らはこれまでに Li 組成を変化させた $\text{Li}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ ($0.915 \leq x \leq 1.122$) について検討し、 $x = 1.122$ においてカチオンミキシングが減少し、放電容量が増加

することを報告している⁷⁾。本報では、 $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ における熱処理条件依存について検討するために、高酸素分圧および還元熱処理を行った。これらについて、粉末中性子回折測定および Rietveld 解析により結晶構造、またマキシマムエントロピー法 (MEM) により電子密度分布について検討し、物性、電池特性との関係を検討した。

2 方 法

2.1 試料の合成および熱処理

以下の 2 つの方法によって試料を得た。

所定比の酢酸リチウム二水和物 (98%, 和光純薬工業製)、酢酸マンガン (II) 四水和物 (99%, 和光純薬工業製)、酢酸コバルト (II) 四水和物 (99%, 和光純薬工業製)、酢酸ニッケル (II) 四水和物 (98%, 和光純薬工業製) を二次蒸留水に溶解させた。これにクエン酸を 1.6 g 加えて 130 °C、空气中、20 h 乾燥させた。これを 450 °C、空气中、12 h 熱分解を行い、得られた粉末をペレット成型 (圧力: 40 MPa) し、650 °C、空气中、15 h 仮焼成、さらに粉碎、混合した後、再びペレット成型を行い、950 °C、空气中、15 h 本焼成することにより $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ を得た。得られた試料の熱処

理は、 $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ をペレット成型（圧力：40 MPa）し、還元熱処理は450℃、Arフロー、48 h行った後、液体窒素中に急冷することにより、高酸素分圧熱処理は450℃、 P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h行い、目的の試料を得た。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

粉末X線回折測定（Philips, X'Pert Pro）をCu $K\alpha$, 1°/min, 45 kV, 40 mAの条件で測定することにより、相の同定を行った。金属成分の組成は、ICP発光分光装置（島津製作所, ICPS-7500）を用いた。

中性子回折測定は、日本原子力研究所（JRR-3, 東北大学）の高エネルギー粉末中性子回折装置（HERMES）⁸⁾（モノクロメーター：Ge (331), 波長：1.81430 (7) nm）及び高エネルギー加速器研究機構（KEK）のTOF型中性子回折装置（Vega）により室温で測定し、Rietan-2000⁹⁾及びRietan-TN⁹⁾を用いてRietveld解析を行った。また、電子密度分布は、粉末X線回折測定によるデータから結晶構造解析を行い、マキシマムエントロピー法（以後、MEMと略す）[ソフト：PRIMA]¹⁰⁾により求めた。

2.3 電気化学測定

電気化学測定は、コインセル（HSセル, 宝泉）を用いて行った。正極活物質として $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ および熱処理を行った試料、導電剤としてAB（アセチレンブラック, 電気化学工業）、PVDF（ポリビニリデンジフルオライド）を重量比86：7：7で混練させ、分散媒としてNMP（N-メチルピロリジノン）を用い、スラリーとしたものをAl箔に塗布、真空乾燥を行った後、約40 MPaで圧着したものを用いた。負極には金属Li箔を用い、電解液には1 mol/l LiPF_6 EC：DEC（体積比1：1）溶液（キシダ化学製）、セパレーターにプロポリプロピレンフィルム（PP）を用いた。セルの組み立ては乾燥アルゴン雰囲気中で行った。サイクリックボルタンメトリー（CV）は、電気化学測定システム（北斗電工製 HZ-3000）を用い、走査速度を0.1 mV/sec, 走査範囲を2.5～4.7 V vs. Li/Li^+ として室温で行った。充放電動作試験及びサイクル試験は、充放電装置（北斗電工製, SM8 V.16）を用いて充電終止電圧4.3V vs. Li/Li^+ , 放電終止電圧2.8V vs. Li/Li^+ として、0.2 mA/cm²の定電流で行った。また、各充放電の間には2分間の開回路時間をおいた。

3 結果および考察

3.1 試料のキャラクタリゼーション

Fig. 1 に $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ を熱処理して得られた試料の粉末X線回折パターンを示す。これより、いずれの試料も空間群 $R\bar{3}m$ で帰属でき、単一相が保たれていた。また、(006)面、(102)面及び(108)面、(110)面のピークは明確に分裂しており、層状構造が保たれている¹¹⁾ことが分かった。Table 1 に粉末中性子回折測定およびRietveld解析により求めた格子定数を示す。これより高酸素分圧熱処理によ

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ before and after heat treatment. (a) : 450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed, (b) : Pre-heat treatment, (c) : 450 °C, Ar, 48 h, annealed.

Table 1 Lattice constant of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ before and after heat treatment.

Heat treatment condition	Lattice constant (nm)	
	<i>a</i>	<i>c</i>
450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed	0.2876 (2)	1.4312 (8)
Pre-heat treatment	0.286695 (5)	1.42608 (2)
450 °C, Ar, 48h, annealed	0.28577 (1)	1.42131 (5)

り格子定数 a , c は共に増加し、還元熱処理により a , c 共に減少していることから、熱処理による酸素量の変化が示唆される。Table 2に得られた熱処理前後の試料の金属成分の組成比を示す。ここでは、金属成分の合計が2となるように組成比を算出した。これより、組成は良く制御された試料が得られ、熱処理による組成の大きな変化はみられなかった。またSEMより、粒径は十分小さく一次粒子もサブミクロンオーダーであった。粒径、粒子形態の熱処理前後による変化は、みられなかった。

3.2 電極特性

Fig. 2 に $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ の高酸素分圧熱処理を行った試料のサイクリックボルタンメトリー（CV）の結果を示す。これより、Liの挿入脱離に伴う二つの酸化還元反応を示した。これらは、これまでの報告^{7,12,13)}と類似の挙動を示し、3.9 V付近および3.6 V付近に大きな酸化還元ピーク対が、4.6 V付近および4.55 V付近に小さな酸化ピーク対が観察された。また、高酸素分圧熱処理により熱処理前の試料と比べて電流密度が増加した。

次に、一例として、Fig. 3 に還元熱処理を行った試料の充放電サイクル曲線を示す。これらも、これまでの報告^{2,7,12,14)}と類似の挙動を示した。各試料とも初期サイクルの不可逆容量が大きく、熱処理前、高酸素分圧熱処理試料、還元熱処理試料の1サイクル目の充放電効率、各々76%, 83%, 81%であった。しかし、2サイクル以降の充放電効率は各々約93%

Table 2 Analytical composition of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ before and after heat treatment.

Heat treatment condition	Li	Mn	Ni	Co
450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed	1.0120 (40)	0.3281 (4)	0.3197 (6)	0.3372 (7)
Pre-heat treatment	1.0250 (20)	0.3248 (5)	0.3265 (9)	0.3232 (3)
450 °C, Ar, 48h, annealed	1.0160 (20)	0.3269 (4)	0.3242 (3)	0.3329 (2)

と良好な可逆性を示した。熱処理前、高酸素分圧熱処理、還元熱処理の2サイクル目の放電容量は、各々143, 151, 145 mAh/gとなり、高酸素分圧熱処理により放電容量が増加した。また、Fig.4に各試料のサイクル特性を示す。熱処理前、高酸素分圧熱処理試料、還元熱処理試料の2サイクル目に対する50サイクル後の放電容量維持率は、各々92%, 87%, 95%となった。すなわち、高酸素分圧熱処理によりサイクル特性は低下したが、放電容量の増加がみられ、還元熱処理に

Fig. 2 Cyclic voltamogram of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ after heat treatment (450°C , P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed) at a scan rate of 0.1 mV/s and 25°C . —: 1st - - - - : 2nd: 3rd

Fig. 3 Charge-discharge curves of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ at 450°C , Ar, 48 h annealed. Temperature: 25°C , Current density: $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$, Cut off voltage: $2.8\text{--}4.3\text{ V vs. Li} / \text{Li}^+$. —: 1st - - - - : 2nd: 10th - · - · - : 30th - - - - - : 50th

よりサイクル特性の向上がみられた。
3. 3 粉末中性子回折, 粉末X線回折による結晶構造解析
熱処理条件により電極特性に違いがみられた。この原因について検討するため、粉末中性子回折測定を行い、Rietveld

Fig. 4 Cycle performance of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$. Temperature: 25°C , Current density: $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$, Cut off voltage: $2.8\text{--}4.3\text{ V vs. Li} / \text{Li}^+$, $\circ$: 450°C , P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h annealed, $\square$: Pre-heat treatment, $\triangle$: 450°C , Ar, 48 h annealed.

Fig. 5 Rietveld refinement patterns for $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ (450°C , Ar, 48 h). 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.

Table 3 Final results of Rietveld refinements for $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ which was performed heat treatment (450°C , Ar, 48h) in Space Group $R\bar{3}m$ at room temperature. B are isotropic thermal parameters. Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digit, and those without deviations.

$R_{\text{wp}} = 7.66\%$, $R_p = 5.86\%$, $R_{\text{exp}} = 4.61\%$, $S = 1.66$

Atom	Site	x	y	z	$10^2 \times B$ / nm^2	Site occupancy
Li	3a	0	0	0	1.0 (1)	0.963
Ni	3a	0	0	0	1.0 (1)	0.037 (1)
Li	3b	0	0	1/2	0.49 (9)	0.051
Ni	3b	0	0	1/2	0.49 (9)	0.287 (1)
Co	3b	0	0	1/2	0.49 (9)	0.333
Mn	3b	0	0	1/2	0.49 (9)	0.327
O	6c	0	0	0.2410 (1)	0.55 (3)	0.974 (9)

Table 4 Bond lengths (Å) for $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$.

Heat treatment condition	3a – 6c	3b – 6c
450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed	2.1204 (1)	1.9740 (1)
Pre-heat treatment	2.113 (1)	1.966 (1)
450 °C, Ar, 48h, annealed	2.1080 (1)	1.9594 (1)

Table 5 Relation between cation mixing of 3a, 3b site and heat treatment for $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$.

Site	Site occupancy		
	450 °C, Ar, 48 h, annealed	Pre-heat treatment	450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h, annealed
Li (3b)	0.051	0.065	0.053
Ni (3a)	0.037 (1)	0.039 (3)	0.043 (2)

Fig. 6 Electron-density image of $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ (110) plane calculated by PRIMA. Contours are drawn from 10^3 to $8.192 \times 10^4 \text{ e/nm}^3$ with the interval of $10 \times 2^n \text{ e/nm}^3 (n:0-15)$, (a): 450 °C, P_{O_2} 2.03 MPa, 48 h annealed, (b): Pre-heat treatment, (c): 450 °C, Ar, 48 h annealed.

解析による結晶構造解析を行った。一例として、Table 3に還元熱処理を行った試料の結晶構造パラメータを、Fig. 5にそのプロファイルを示す。結晶構造解析は空間群： $R\bar{3}m$ で3aサイト (0, 0, 0) にLi, 3bサイト (0, 0, 1/2) に遷移金属, 6cサイト (0, 0, z) に酸素が存在するとして行った。さらに、3bサイトの Ni^{2+} イオンが3aサイトの Li^+ イオンと、3aサイトの Li^+ イオンが3bサイトに置き換わるカチオンミキシング

を考慮した。占有率を可変にした場合に占有率が1を越えたサイトは1に固定し、カチオンミキシングの割合を変えて再度解析し、実験値と計算値が最も良く一致したものを最終的な結果とした。また、組成の合計は分析組成と一致するように算出した。等方性原子変位パラメータ B については、初期値として、著者らが求めた結果⁷⁾を参考にし、可変にして解析を行った。その結果、実測値と計算値は良い一致が得られた。Table 4に、これらより得られた各試料の結合距離を示す。3aサイト-6cサイトおよび3bサイト-6cサイトの結合距離は酸化方向の熱処理に伴い増加した。これは酸素量の増加に対応していると考えられる。また、Table 5に熱処理条件とカチオンミキシングの関係を示した。これより、熱処理によりカチオンミキシングの量に大きな変化がみられなかった。

3.4 MEMによる電子密度分布

結合性について検討するため、粉末X線回折測定データ（熱処理前の試料の測定時間：12 h、熱処理を行った試料の測定時間：8 h）を用いて、結晶構造解析を行い、MEMにより電子密度分布の検討を行った。Fig. 6に、得られた電子密度分布 [(110) 面] を示す。これより、いずれもLi (3a)-サイトは局在化し、遷移金属サイトである3bサイトと酸素サイトである6cサイト間の共有結合性が強いことが分かった。また、Fig. 6 (a) の等高線から、高酸素分圧熱処理により、この3b-6cサイト間の共有結合性が弱くなる傾向がみられた。

3.5 物性、結晶構造と電池特性の関係

$\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ およびその熱処理を行った試料について、粉末中性子回折による結晶構造解析を行った。この結果、全ての試料において空間群 $R\bar{3}m$ の単一相で帰属でき、熱処理により構造は安定であった。高酸素分圧熱処理では、酸素量の増加に伴い3b-6c間の結合距離の増加がみられ、このときにサイクル特性は低下した。これについては、著者らが報告⁷⁾したLi組成を変化させた $\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ においても、3b-6c間の結合距離の増加とサイクル特性の低下と同様の傾向がみられた。一方、還元熱処理を行った試料では、サイクル特性の向上と3b-6c間の結合距離の減少がみられた。以上より、3b-6c間の結合距離の減少がホスト構造の構造安定性を高め、サイクル特性向上の一因と考えられる。

4 結論

$\text{Li}_{1.052}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_y$ の熱処理条件依存について検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 粉末X線回折測定、中性子回折測定より、熱処理を行った試料についても $R\bar{3}m$ の単一相が保持された。
- (2) 充放電サイクル試験より、高酸素分圧熱処理では、放電容量が増加したが、サイクル特性は若干低下した。一方、還元熱処理により放電容量に大きな変化はなかったが、2サイクルめに対する50サイクル後の放電容量維持率は95%となり、サイクル特性の向上がみられた。
- (3) 粉末中性子回折測定より、熱処理によるカチオンミキシングの割合に大きな変化はみられなかった。酸化方向の熱処理により3a-6cおよび3b-6c間の結合距離は共に増加した。ここで、3b-6c間の結合距離の減少とサイクル特性の向上に相関関係がみられた。
- (4) MEMによる電子密度分布から、高酸素分圧熱処理によ

り, 3b-6c間の共有結合性が減少した。

- (5) 以上より, 熱処理による3b-6c間の結合距離の変化がサイクル特性およびホスト化合物の構造安定性に影響を及ぼしていることが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり, 粉末中性子回折測定にご協力いただいた東北大学金属材料研究所の大山研司氏, 高エネルギー加速器研究機構の神山崇氏に謝意を表します。

文 献

- 1) S. S. Shin, Y. K. Sun, and K. Amine, *J. Power Sources*, **112**, 634 (2002).
- 2) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **7**, 642 (2001).
- 3) N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 171 (2003).
- 4) Y. Idemoto, H. Narai, and N. Koura, *J. Power Sources*, **119**, 125 (2003).
- 5) Y. Idemoto, H. Sekine, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry*, **71**, 1142 (2003).
- 6) N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, **140**, 45 (2001).
- 7) Y. Idemoto, T. Sakaya, and N. Koura, *Electrochemistry*, in print.
- 8) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319 (1998).
- 9) F. Izumi and T. Ikeda, *Master. Sci. Forum*, **321**, 198 (2000).
- 10) F. Izumi, *J. Crystal. Soc. Jpn*, **44**, 380 (2002).
- 11) Y. Gao, M. V. Yakovleva, and W. B. Ebner, *Electrochem, Solid-State Lett.*, **1**, 117 (1998).
- 12) K.M. Shajyu, G. V. Subba Tal, and B. V. T. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **45**, 145 (2002).
- 13) M. Kim, H. Shin, J. Kim, S. -H. Park, and Y. -K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1320 (2005).
- 14) Z. Wang, Y. Sun, L. Chen, and X. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A914 (2004).