— Article —

Li イオン電池用正極活物質 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ の熱力学的安定性、結晶・電子構造と電池特性の合成条件および Li 組成依存

井手本 康^{a,*}, 長谷川卓哉^a, 北村 尚斗^a, 内本 喜晴^b^a 東京理科大学理工学部 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)^b 京都大学大学院人間・環境学研究科 (〒 606-8501 京都市左京区吉田二本松町)

Dependence of Thermodynamic Stability, Crystal and Electronic Structures and Battery Characteristic on Synthetic Condition and Li Content for $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode Active Material of Li-Ion Battery

Yasushi IDEMOTO,^{a,*} Takuya HASEGAWA,^a Naoto KITAMURA,^a and Yoshiharu UCHIMOTO^b^a Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan)^b Graduate School of Human & Environmental Studies, Kyoto University (Yoshidanihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan)

Received August 11, 2010 ; Accepted October 19, 2010

We prepared $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ by solid-state and solution methods, and investigated their thermodynamic stabilities, crystal and electronic structures and cathode performances. The cycle performance of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ depended on its synthetic method and Li content; that is, the samples synthesized by a solid-state reaction seemed to show better cycle performance than those prepared by a solution method, and the samples with $x = 1.03 \sim 1.05$ exhibited larger discharge capacity and higher capacity retention regardless of the synthetic process. Crystal structure analyses using a neutron source suggested that an existence of Ni^{2+} at Li^+ site and/or a higher distortion around the transition metals deteriorated the cycle performance. It was also clarified by XAFS measurements that such a distortion was localized in the Mn-O_6 octahedron. From reaction enthalpies of the materials evaluated by calorimetry, it was suggested that higher thermodynamic stability was one of the reasons for better cathode performance.

Key Words : Li-Ion Battery, Cathode, Thermodynamic Stability, Structure Analysis

1 緒 言

リチウムイオン電池は、ノートパソコンや携帯電話等の小型機器の電源として幅広く用いられており、車両用電源としての利用も期待されていることから、近年、最も注目されているデバイスの1つである。従来、リチウムイオン電池用正極活物質として層状岩塩型構造をもつ LiCoO_2 を母体とする材料が主に実用化されてきたが、構成元素の Co が高価であり、環境負荷も高いことから、代替材料が探索されている。 LiCoO_2 と同じ層状構造酸化物であり、且つ Co フリーの $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$ は、低コストで環境性能に優れている点から代替材料として期待されており、特に高容量で熱安定性にも優れる $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ が着目されている¹⁻³⁾。このような背景から、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ はこれまでに様々な方法により合成されており、電池特性が合成法に依存することが知られている⁴⁻⁹⁾。しかし、合成法が結晶・電子構造に与える影響については依然不明な点が残されており、電池特性との相関関係についても明らかになっていない。

著者らもこれまでに層状岩塩型構造をもつ酸化物に着目して研究しており、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ およびその置換体であ

る $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.1}\text{Ni}_{1/3}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ や $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ について、合成法および合成時の Li 組成が電池特性に影響を与えることを明らかにし、結晶構造、熱力学的安定性と電池特性の間に相関関係があることを報告してきた¹⁰⁻¹³⁾。また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ について X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析および中性子全散乱測定による局所構造解析を行った結果、局所構造が合成法に依存することを報告してきた¹⁴⁾。

そこで本研究では、固相法と溶液法により Li 組成の異なる $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.08$) を合成し、これらの試料について電池特性の検討とカロリメトリーによる熱力学的安定性の評価を行った。また、結晶・電子構造に関する詳細な知見を得るため、粉末中性子・X 線回折測定を行い、Rietveld 法に基づく結晶構造解析およびマキシマムエントロピー法による原子核・電子密度分布の検討を行った。さらに XAFS 測定により、その電子・局所構造を解析した。これらにより、結晶・電子構造、熱力学的安定性と電池特性の相関関係を検討し、合成法および Li 組成が与える影響について考察した。

2 方法

2.1 試料の合成とキャラクタリゼーション

固相法では、水酸化リチウム一水和物 (98.0 %, 和光純薬工業製), 酸化マンガン (IV) (99.5 %, 和光純薬工業製), 水酸化ニッケル (II) (95.0 %, 和光純薬工業製) を Li は所定比の 3 wt % 過剰に, Mn, Ni に関しては所定比で精秤し, 自動乳鉢で 24 h 乾式混合した. そして仮焼成 (650 °C, 空气中, 24 h), 本焼成 (950 °C, 空气中, 15 h) 後, 室温で放冷することにより $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($1.00 \leq x \leq 1.08$) を得た.

溶液法については, 酢酸リチウム二水和物 (98.0 %, 和光純薬工業製), 酢酸マンガン四水和物 (II) (99.0 %, 和光純薬工業製), 酢酸ニッケル四水和物 (II) (98.0 %, 和光純薬工業製) を同様に精秤し, これにクエン酸 (98.0 %, 和光純薬工業製) を酢酸リチウムと同重量加えて二次蒸留水 (100 ml) に溶解させた後, 140 °C, 空气中で, 24 h 攪拌, 乾燥した. 得られた粉末を仮焼成 (650 °C, 空气中, 15 h) 後, 本焼成 (950 °C, 空气中, 12 h) し, 固相法と同様に室温放冷することにより $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($0.98 \leq x \leq 1.08$) を合成した.

これらの試料について, 粉末 X 線回折測定 (Philips, X'Pert Pro) による相の同定を行った. なお, 測定には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し, 測定条件は走査速度 $1^\circ/\text{min}$, 管電圧 45 kV, 管電流 40 mA, 走査範囲 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ とした. 金属成分の組成は, ICP 発光分光分析装置 (島津製作所, ICPS-7500) を用いて決定した. 試料の粒子形態の観察には走査型電子顕微鏡 SEM (日立, S-2600N) を用い, 加速電圧 25 kV の条件で二次電子像を観察した.

2.2 電気化学測定

電気化学測定は, コインセル (宝泉, HS セル) を用いて行った. 合成した試料はアセチレンブラック, PVdF と重量比 85 : 10 : 5 で混練し, 分散媒として NMP (N-メチルピロリジノン) を用いてスラリーにした. これを Al 箔に塗布し, 乾燥した後, 圧着したものを正極とした. 負極には金属 Li 箔を用い, 電解液として 1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{:EC:DEC}$ (体積比 1 : 1) 溶液 (キシダ化学製), セパレーターはポリプロピレンフィルムを用いた. なお, セルの組み立ては乾燥アルゴン雰囲気中で行った. 作製した電池を用いて, 電気化学測定システム (北斗電工製, HZ-3000) によりサイクリックボルタンメトリー測定を行った. このとき, 走査速度は 0.1 mV/sec, 走査範囲は 2.5 ~ 4.3 V vs. Li/Li^+ とした. 充放電サイクル試験は, 充放電装置 (北斗電工製, HJ1010mSM8) を用いて充電終止電圧 4.3 V vs. Li/Li^+ , 放電終止電圧 2.5 V vs. Li/Li^+ として, 0.2 mA/cm² の定電流で行った. さらに, 化学拡散係数を GITT 法¹⁵⁾ により測定した. なお, 同測定はサイクル特性が比較的安定した 3 サイクル目で行った.

2.3 結晶・電子構造解析

中性子回折測定は, 日本原子力研究開発機構 (JRR-3, 東北大金研) の高能率粉末中性子回折装置¹⁶⁾ [HERMES; モノクロメーター Ge(331), 波長 0.18204 あるいは 0.18265 nm] により室温で行い, RIETAN-FP¹⁷⁾ を用いて Rietveld 解析を行った. また, マキシマムエントロピー法, MEM, (PRIMA¹⁸⁾) により, 原子核密度分布の評価を行った. 電子密度分布についても検討するため, 粉末 X 線回折測定 (走査速度 $0.08^\circ/\text{min}$, 管電圧 45 kV, 管電流 40 mA, 走査範囲 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$) による Rietveld・MEM 解析を行った. なお, 得られた結果は VESTA¹⁹⁾ により可視化した.

作製した試料を局所・電子構造の観点から検討するため, XAFS 測定を行った. 試料にチッ化ホウ素を混合した後, 成形したペレットを用いて, PF の BL9A あるいは 9C で透過法により Mn および Ni の *K* 吸収端を測定した. なお, 解析には REX2000 (リガク) を使用し, XANES により Mn および Ni の電子状態を, EXAFS 振動をフーリエ変換 [$\text{Mn} : k = 3.5 \sim 13.0/\text{\AA}^{-1}$, $\text{Ni} : k = 3.5 \sim 12.5/\text{\AA}^{-1}$] したスペクトルにより局所構造を検討した.

2.4 熱力学的安定性の評価

試料の熱力学的安定性を評価するため, 双子型熱伝導カロリーメーター (東京理工製, MMC-5111) により溶解熱を測定した. ガラスアンプルに試料を真空封入し, 試料アンプルと空アンプルを試料容器と参照容器に各々入れた. これを 1.53 mol/L HClO_4 溶液 25 ml 中に $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ を 1×10^{-4} mol 添加した浴に設置し, 熱平衡に達するまで攪拌した. その後, アンプルをハンマーで破壊し, 試料が溶媒に溶解するときの温度差の経時変化を測定した. 次に, 熱量を算出するため, 一定電圧のもとで電流をヒーターに供給し, 温度差-時間曲線の面積比から溶解熱を算出した^{10,11)}. 得られた結果をもとに, 熱力学的安定性の評価を行った.

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 に固相法および溶液法で作製した Li 組成の異なる $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ の粉末 X 線回折パターンを示す. 全ての試料について, 回折線は空間群 *R-3m* に帰属でき, (006), (102) と (108), (110) のピークが各々明瞭に分離していることから, 層状岩塩型構造の単一相であることがわかった⁷⁾. Table 1 にこれらの試料の格子定数を示す. これより *a* 軸長, *c* 軸長ともに Li 組成に対する特定の傾向は見られなかったが, これは次に述べるように各試料間で Mn/Ni 比に若干違いが見られるためと考えられる. Table 2 に合成した試料の金属成分の組成を示す. なお, これらの組成は金属成分の組成の合計が 2 となるように算出した. これより, Li 組成は仕込み組成に比較的近い値であったが, Mn と Ni の組成については仕込み組成と最大で約 5 % の相違があることがわかった. Fig. 2 にそれぞれの合成法により得られた試料の粒子形態の例を示す. 合成法により粒子径, 粒子形態に顕著な違いは見られず, 粒子径は 400 ~ 700 nm であった.

3.2 電池特性

Fig. 3 にそれぞれの合成法において一番良好なサイクル特性を示した試料の充放電曲線を一例として示す. 固相法で作製した試料に比べ, 溶液法の試料は初期サイクルの不可逆容量が大きく, $x = 1.03$ (固相法), $x = 1.05$ (溶液法) の組成をもつ試料の初回充放電効率は, 各々 81.2 %, 73.8 % であった. しかし, 2 サイクル目以降はいずれも 90 % 以上の充放電効率を示し, 顕著な違いは見られなかった. また, 50 サイクル後の放電容量維持率は, $x = 1.03$ (固相法), $x = 1.05$ (溶液法) の試料において各々 69.3 %, 58.6 % であり, 固相法で作製した試料の方が優れたサイクル特性を示した. Fig. 4 および Table 3 に全ての試料のサイクル特性を示す. 固相法と溶液法で作製した試料を比較すると, 溶液法で作製した $x = 1.05$ の試料を除いて, 固相法の試料の方が高容量を示す傾向にあることがわかった. なお, $x = 1.05$ (溶液法) の試料では初期放電容量は大きかったが, 固相法で作製した同じ Li

組成をもつ試料に比べて、放電容量維持率は低かった。また、両合成法ともに Li 組成が過剰 ($x > 1$) になると放電容量維持率が改善する傾向にあったが、 $x = 1.08$ 以上に過剰になると放電容量、放電容量維持率ともに低下することがわかった。以上の結果から、固相法により作製した Li 組成が 3 ~ 5

mol % 過剰の試料が、比較的放電容量が大きく、放電容量維持率も高い—すなわち、優れたサイクル特性を示す—ことが明らかとなった。

また、以前の報告^{11,12,20,21)}により、層状岩塩型構造をもつ $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ において、 Li^+ の化学拡散係数と充放電特性には相関関係があることが示唆されている。そこで本報においても、充放電特性が定常化した 3 サイクル目について GITT 法による Li^+ の化学拡散係数の評価を試みた。Fig. 5 に $x = 1.00$ (固相法)、 $x = 1.03$ (固

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by (a) the solid-state method and (b) the solution method.
(a): (i) $x=1.00$, (ii) $x=1.02$, (iii) $x=1.03$, (iv) $x=1.05$, (v) $x=1.08$
(b): (i) $x=0.98$, (ii) $x=1.03$, (iii) $x=1.05$, (iv) $x=1.08$

Table 1 Lattice constants of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	a/nm	c/nm
Solid-state method	1.00	0.2898 (2)	1.429 (2)
	1.02	0.28946(6)	1.4318(5)
	1.03	0.28926(5)	1.4318(4)
	1.05	0.28969(8)	1.4333(7)
	1.08	0.28980(3)	1.4336(3)
Solution method	0.98	0.28935(4)	1.4327(3)
	1.03	0.28956(8)	1.4321(3)
	1.05	0.28912(4)	1.4306(5)
	1.08	0.28934(5)	1.4336(3)

Fig. 2 SEM photographs of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.
(a) $x=1.03$ (Solid-state method), (b) $x=1.05$ (Solution method)

Table 2 Analytical metal compositions of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	Li	Mn	Ni
Solid-state method	1.00	0.9960(9)	0.4904 (8)	0.5136 (1)
	1.02	1.0236(7)	0.48789(3)	0.48851(3)
	1.03	1.0431(4)	0.4929 (9)	0.4640 (6)
	1.05	1.069 (1)	0.4513 (3)	0.4797 (7)
	1.08	1.0733(3)	0.465 (1)	0.4617 (1)
Solution method	0.98	0.9432(2)	0.533 (2)	0.5238 (6)
	1.03	1.027 (1)	0.5040 (6)	0.469 (1)
	1.05	1.0731(6)	0.4873 (8)	0.4396 (1)
	1.08	1.0760(7)	0.478 (1)	0.446 (2)

Fig. 3 Charge-discharge curves of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. (Temperature: 25 °C, Current density: 0.2 mA/cm², Cut-off voltage: 2.5–4.3 V vs. Li/Li^+)

(a) $x=1.03$ (Solid-state method), (b) $x=1.05$ (Solution method)

Fig. 4 Cycle performances of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by (a) the solid-state method and (b) the solution method. (Temperature: 25 °C, Current density: 0.2 mA/cm², Cut-off voltage: 2.5–4.3 V vs. Li/Li^+)

(a) $\circ$ $x=1.00$, $\square$ $x=1.02$, $\diamond$ $x=1.03$, $\triangle$ $x=1.05$, ∇ $x=1.08$

(b) $\circ$ $x=0.98$, $\square$ $x=1.03$, $\diamond$ $x=1.05$, $\triangle$ $x=1.08$

Table 3 Discharge capacities at 1st and 50th cycles and capacity retentions of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	Discharge capacity / mAh · g ⁻¹		Capacity retention / %
		1st	50th	
Solid-state method	1.00	119.0	55.2	46.4
	1.02	104.1	42.6	40.9
	1.03	119.7	83.0	69.3
	1.05	110.3	80.5	73.0
	1.08	114.4	45.3	39.6
Solution method	0.98	82.2	33.9	41.2
	1.03	96.8	53.3	55.1
	1.05	135.4	79.3	58.6
	1.08	92.4	45.4	49.1

Fig. 5 Chemical diffusion coefficients of Li^+ in $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($\circ$ charge, $\bullet$ discharge) and $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($\square$ charge, $\blacksquare$ discharge) prepared by the solid-state method and $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($\triangle$ charge, $\blacktriangle$ discharge) prepared by the solution method.

相法), $x=1.05$ (溶液法) の各試料における Li^+ の化学拡散係数を示す. 全ての試料の化学拡散係数は, 充電・放電深度に対して連続的に変化していることから, 充放電過程において結晶構造に大きな変化は無いことが示唆された. また, $x=1.00$ (固相法) の試料に比べて, $x=1.03$ (固相法) および $x=1.05$ (溶液法) の試料は, 化学拡散係数の充電・放電深度依存性が小さく, 化学拡散係数も大きいことが明らかとなった. したがって, 本報で合成した $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ では Li^+ の化学拡散係数が大きい試料が優れたサイクル特性を示すと考えられ, Li^+ の化学拡散係数と電池特性に相関関係があることがわかった.

3.3 粉末中性子回折による結晶構造解析

合成条件および Li 組成により電池特性に違いが見られた原因について結晶構造の観点から検討するため, 粉末中性子回折測定を行い, Rietveld 法による結晶構造解析を行った. 一例として, Table 4 に固相法で作製した $x=1.00$ の試料の結晶構造パラメーターを, Fig. 6 にそのフィッティングパターンに示す. 結晶構造解析は, 通常の層状岩塩型構造をもつ正極材料と同様に, 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

Table 4 Refined structure parameters of $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized by the solid-state method (S. G.: $R\text{-}3m$). Numbers in parentheses are estimated standard deviations of the last significant digits, and those without deviations were fixed. R -factors are $R_{\text{wp}}=7.74\%$, $R_{\text{p}}=5.68\%$, $R_{\text{exp}}=4.41\%$, $S=1.75$. Lattice parameters were $a=0.28950(2)$ nm and $c=1.43057(9)$ nm.

Atom	Site	x	y	z	$10^2 \times B \text{ (nm}^2\text{)}$	Site occupancy
Li1	3a	0	0	0	3.0	0.89(1)
Ni1	3a	=Li1(x)	=Li1(y)	=Li1(z)	=Li1(B)	0.104(3)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.1	0.40(1)
Li2	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.100(3)
Mn	3b	=Ni2(x)	=Ni2(y)	=Ni2(z)	=Ni2(B)	0.4904
O	6c	0	0	0.2425(1)	0.99(7)	1

Fig. 6 Rietveld refinement patterns of $\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ synthesized by the solid-state method. Plus marks show observed neutron diffraction intensities and a solid line represents calculated intensities. Vertical marks below the patterns indicate positions of the allowed Bragg reflections. A curve at the bottom is a difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

素が存在するとして行った。このとき、各金属成分の占有率はICP発光分光分析による分析組成を考慮して決定し、さらに3bサイトの Ni^{2+} と3aサイトの Li^+ が相互に置き換わるカチオンミキシングを仮定した。なお、等方性原子変位パラメーター B については、可能な限り可変にして解析を行った。全ての試料について層状岩塩型構造の単一相として解析を行った結果、いずれも良好なフィッティングが得られた。Table 5に解析により得られた3aサイト、3bサイト各々のカチオンミキシングの量を示す。これより、各合成法においてサイクル特性が良かったLi組成 $x=1.03$, 1.05 の試料は、特に3aサイトのカチオンミキシング量が小さく、サイクル特性の劣化に伴って3aサイトのカチオンミキシング量は増加した。一方、3bサイトのカチオンミキシング量については、Li組成の増加に伴い増加したが、電池特性との間に相関性はなかった。

Table 6に、結晶構造解析から得られた原子位置をもとに算出した3a-6c間および3b-6c間の結合距離を示す。3a-6c間の結合距離と組成、電池特性の間に相関性は見られなかったが、放電容量が小さく、放電容量維持率も低い試料では、わずかに3b-6c間の結合距離が小さくなる傾向があった。そこ

で、次にその原子位置から3b-6c八面体の結合距離に関する歪み λ と結合角に関する歪み σ^2 を算出した²²⁾。得られた結果をTable 7に示す。なお、この表には3bサイトのBond Valence Sum (B. V. S.)^{23,24)}も示してある。これより、3b-6c間の結合距離が小さい試料ではB. V. S.が若干増加する傾向があった。このことは、3bサイトの原子、すなわち遷移金属の平均価数がわずかに増加していることを示唆しており、このことが3b-6c間が短い試料において放電容量が減少していた一因であると考えられる。また、 λ の値に変化は見られなかったが、 σ^2 が特に大きい試料ではサイクル特性が悪い傾向が見られた。このことから、遷移金属層内の歪みの増大がサイクル特性を低下させる一因であると考えられる。なお、溶液法で作製した試料の方が固相法で作製した試料よりも3b-6c八面体の歪みが小さい傾向にあったが、このことは3.2節で示したサイクル特性の傾向とは異なっている。これは層状岩塩型構造をもつ正極材料に関する研究で我々や他のグループが示唆しているように^{14,25-28)}、Rietveld解析で求めた平均構造では表せない局所構造—遷移金属の秩序構造など—が試料の合成方法に依存し、これが電池特性に影響を及ぼしているためと考えられる。

Table 5 Cation mixing amounts of the 3a and 3b sites in $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	Atom	Site	Site occupancy
Solid-state method	1.00	Ni	3a	0.104(3)
		Li	3b	0.100(3)
	1.02	Ni	3a	0.124(5)
		Li	3b	0.147(5)
	1.03	Ni	3a	0.073(7)
		Li	3b	0.116(7)
	1.05	Ni	3a	0.099(4)
		Li	3b	0.168(4)
	1.08	Ni	3a	0.096(7)
		Li	3b	0.170(7)
Solution method	0.98	Ni	3a	0.113(8)
		Li	3b	0.057(8)
	1.03	Ni	3a	0.080(7)
		Li	3b	0.107(7)
	1.05	Ni	3a	0.075(3)
		Li	3b	0.148(3)
	1.08	Ni	3a	0.086(3)
		Li	3b	0.161(3)

Table 6 Bond lengths of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	Bond length / nm	
		3a-6c	3b-6c
Solid-state method	1.00	0.2117(1)	0.1992(1)
	1.02	0.2115(1)	0.1986(1)
	1.03	0.2118(1)	0.1995(1)
	1.05	0.2122(1)	0.1997(1)
	1.08	0.2117(1)	0.1992(1)
Solution method	0.98	0.2115(1)	0.1986(1)
	1.03	0.2117(2)	0.1998(1)
	1.05	0.2116(1)	0.1992(1)
	1.08	0.2111(5)	0.1986(5)

Table 7 Quadratic elongations, λ , and bond angle variances, σ^2 , in the 3b-6c octahedron, and bond valence sums (B. V. S.) at the 3b site of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	B. V. S.	λ	$\sigma^2/\text{deg.}^2$
Solid-state method	1.00	2.494	1.003	10.97
	1.02	2.527	1.003	11.82
	1.03	2.550	1.003	10.21
	1.05	2.448	1.003	10.89
	1.08	2.444	1.003	11.05
Solution method	0.98	2.619	1.003	11.67
	1.03	2.460	1.002	9.715
	1.05	2.490	1.003	10.65
	1.08	2.559	1.003	10.39

3.4 マキシマムエントロピー法による原子核・電子密度分布

前節で示した粉末中性子回折測定による結晶構造解析の結果をもとに、マキシマムエントロピー法 (MEM) により原子核密度分布の検討を行った。その結果、3b サイトの原子核密度分布に若干変化は見られるものの、合成法および Li 組成の変化に対する原子核密度分布の顕著な変化は見られなかった。

次に、各原子間の結合性について検討するため、メインピークの強度が 10000 カウント以上となるように測定した粉末 X 線回折データを用いて結晶構造解析を行い、MEM により電子密度分布の評価を行った。一例として、Fig. 7 に各々の合成法で作製した $x=1.05$ の試料の電子密度分布 [(110) 面] を示す。この図からわかるように、合成法に依らず 3a サイトの電子密度分布は他のサイトに比べて等方的に広がっていた。このことは、3a サイトはイオン結合性が高く、結合に顕著な異方性がないことを示唆している。また、両合成法ともに Table 6 に示した結合距離と電子密度分布には相関性がなく、結合距離は結合性の強さよりも平均イオン半径に大きく影響されていることがわかった。次に、電子密度分布の Li 組成依存性を詳細に検討するため、3a サイト (1/3, 2/3, 1/3) から 3b サイト (1, 0, 1/2) までの電子密度のラインプロファイルを作成した。Fig. 8 に固相法の試料について得られた結果を示す。この結果、固相法の試料では 3a-6c 間の電子密度に変化は見られず、最も放電容量が大きかった $x=1.03$ の試料において 3b-6c 間の電子密度が高いことがわかった。なお、同様の傾向は溶液法で作製した試料にも見られた。また、Table 2 に示したように、各試料で Mn/Ni 比が若干異なっているが、Fig. 8 からわかるように Ni 量に対して Mn 量が多い試料では、3b-6c 間の電子密度が高く、共有結合性が増加する傾向にあった。このことは、Ni-O 間よりも Mn-O 間の結合が強いことを示唆しており、当研究室の第

Fig. 7 Electron-density distributions of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ [(110) plane] estimated by MEM. Contours are drawn from 0 to $104.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ with a interval of $0.1 \times 10^3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ($n: 0-100$).

(a) $x=1.05$ (Solid-state method), $wR_F=1.78 \%$, (b) $x=1.05$ (Solution method), $wR_F=1.81 \%$

Fig. 8 Line profiles of electron-densities of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method.

○ $x=1.00$, □ $x=1.02$, ◇ $x=1.03$, △ $x=1.05$, ▽ $x=1.08$

一原理計算の結果と対応している²⁹⁾.

3.5 XAFS 解析による電子・局所構造

合成法および Li 組成が局所・電子構造に与える影響を検討するため, Mn および Ni の K 吸収端について XAFS 測定を行った. なお, Mn/Ni 比の影響を除外するため, 測定は Mn/Ni 比に近い $x=1.03$ (固相法), $x=1.03$ (溶液法), $x=1.08$ (溶液法) について行った. Mn, Ni それぞれの K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 9 に, EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを Fig. 10 に示す. これより, いずれの吸収端についても XANES スペクトルに大きな変化が見られないことがわかった. このことは, 分析組成と結晶構造解析から見積もられた B. V. S. の値から示唆されたように, 遷移金属の価数に大きな変化が無いことに対応している. 一方, EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルについては, Ni 周りの局所構造は合成法や Li 組成にあまり依存しないものの, Mn 周りについては第一近接である Mn-O に起因するピークの強度が $x=1.03$ (溶液法), $x=1.03$ (固相法), $x=1.08$ (溶液法) の試料の順に小さくなることがわかった. いずれの試料においても第一近接の配位数は 6 配位であると考えられるので, このような結果は $x=1.03$ (溶液法) の試料において Mn 周りの歪みが最も小さく, $x=1.08$ (溶液法) の試料では最も大きいことを示している. これは Table 7 で示した 3b-6c 八面体における歪み σ^2 の傾向と一致しており, Rietveld 解析から見積もられた歪みが主に Mn 周りに起因することを示している. また, 3.3 で述べたように σ^2 が増加するとサイクル特性が低下する傾向があったことを考慮すると, 以上の EXAFS 解析の結果から, Mn 周りの歪みが $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ の電池特性に大きく影響していると考えられる. また, 3.3 で述べたように, 層状岩塩型構造をもつ正極材料では局所的な遷移金属層の配列が電池特性に影響を及ぼすと考えられているが, EXAFS 解析ではこのような配列を区別して議論することは困難であり, 今後, 中性子散乱測定による局所構造解析^{14,27)} 等が必要であると考えられる.

3.6 熱力学的安定性の検討

試料の熱力学的安定性は, ギブスの自由エネルギー変化 ΔG の大小で評価することができる. 今回の測定試料は全て

Fig. 9 XANES spectra of (a) Mn K -edge and (b) Ni K -edge of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

● $x=1.03$ (Solid-state method), □ $x=1.03$ (Solution method), △ $x=1.08$ (Solution method)

Fig. 10 Fourier transformations of (a) Mn K -edge and (b) Ni K -edge EXAFS spectra of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

● $x=1.03$ (Solid-state method), □ $x=1.03$ (Solution method), △ $x=1.08$ (Solution method)

固体であり、熱量測定は室温で行うので、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ におけるエントロピー項 $T\Delta S$ の寄与は無視できる。そのため、本報では熱力学的安定性を ΔH で評価した。また、単位物質あたりの構成原子の数が異なる酸化物間で熱力学的安定性を比較する場合、その構成原子の差がエンタルピー変化の値に影響を及ぼすと考えられる。そこで、より厳密に比較するために 1 g 原子あたりの反応のエンタルピー変化の値を用いて熱力学的安定性の比較・検討を行った^{10,11)}。なお、ここで言う反応のエンタルピー変化 ΔH_R とは、以下の式で求めた値である^{10,11)}。

$$\Delta H_R = [\Delta_f H^\circ(\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2)/v] - [\Sigma \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{NiO})/v] \quad (1)$$

ここで、正極材料の標準生成エンタルピーは $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2)$ 、各酸化物の標準生成エンタルピーの総和は $\Sigma \Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}, \text{MnO}_2, \text{NiO})$ 、各々の構成原子の総数は v で表されている。Table 8 に固相法および溶液法で作製した試料の ΔH_R を示す。

得られた ΔH_R と Fig. 4 および Table 3 に示した電池特性の結果を比較すると、溶液法で合成した試料については、熱力学的に安定な試料ほど良好な電池特性を示す傾向があることがわかった。固相法で合成した試料については、このような顕著な傾向は見られないものの、放電容量が最も大きく、容量維持率も良好な $x = 1.03$ の試料が最も熱力学的に安定であった。これらの関係より、熱力学的安定性は電池特性に影響を及ぼしていると考えられる。

4 結 論

本研究により、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ について以下の知見が得られた。

- (1) 電池特性の検討では、固相法および溶液法で作製した試料はともに Li 組成が 3 ~ 5 mol % 過剰の試料において最も良いサイクル特性が得られ、固相法で作製する方が放電容量維持率が高い傾向にあった。また、 Li^+ の化学拡散係数を測定した結果、良好なサイクル特性を示した試料では化学拡散係数が大きいことが明らかとなった。
- (2) 粉末中性子回折測定による結晶構造解析では、各合成法でサイクル特性の良かった $x = 1.03$ (固相法)、 $x = 1.05$ (溶液法) の試料では、特に 3a サイトのカチオンミキシング量が小さかった。また、遷移金属-酸素八面体の歪みが大きい試料では、サイクル特性が低下する傾向にあった。

Table 8 Enthalpy changes for a reaction per mol of atoms, ΔH_R , of $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by the solid-state method and the solution method.

Synthetic method	Li content, x	$\Delta H_R/\text{kJ} \cdot (\text{mol of atoms})^{-1}$
Solid-state method	1.00	-9.52 ± 0.31
	1.02	-12.31 ± 0.26
	1.03	-14.59 ± 0.27
	1.05	-10.74 ± 0.30
	1.08	-12.70 ± 0.30
Solution method	0.98	-9.32 ± 0.65
	1.03	-14.79 ± 0.41
	1.05	-14.85 ± 0.34
	1.08	-12.81 ± 0.86

が大きい試料では、サイクル特性が低下する傾向にあった。

- (3) EXAFS 解析による局所構造の検討では、各試料間において Mn 周りの歪みに顕著な違いが見られ、歪みが大きい試料ではサイクル特性が低下する傾向があった。また、その歪みの序列は、粉末中性子回折測定による結晶構造解析から算出した遷移金属-酸素八面体歪みの大きさと対応していた。
- (4) 熱力学的安定性の検討では、試料の熱力学的安定性とその電池特性に影響を及ぼしていることが示唆された。

謝 辞

粉末中性子回折測定にご協力頂きました東北大学 金属材料研究所 大山研司 准教授、根本啓次氏に深く感謝いたします。また、本研究の一部は、科研費 [基盤研究(C)20560631] の助成を受けたものである。

文 献

- 1) T. Ohzuku, K. Ariyoshi, Y. Makimura, N. Yabuuchi, and K. Sawai, *Electrochemistry*, **73**, 2 (2005).
- 2) K. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, and G. Ceder, *Science*, **311**, 977 (2006).
- 3) Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 156 (2003).
- 4) Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donabarger, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A778 (2002).
- 5) Q. Wu, X. Li, M. Yan, and Z. Yiang, *Electrochem. Commun.*, **5**, 878 (2003).
- 6) O. A. Shlyakhin, Y. S. Yoon, S. H. Choi, and Y.-J. Oh, *Electrochim. Acta*, **50**, 505 (2004).
- 7) S.-T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, *Solid State Ionics*, **170**, 139 (2004).
- 8) B. Zhang, G. Chen, P. Xu, and Z. Lv, *Solid State Ionics*, **178**, 1230 (2007).
- 9) M. Yoncheva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcantara, G. Ortiz, and J. L. Tirado, *Electrochim. Acta*, **54**, 1694 (2009).
- 10) Y. Idemoto, T. Matsui, and N. Koura, *Electrochemistry*, **75**, 791 (2007).
- 11) Y. Idemoto and T. Matsui, *Solid State Ionics*, **179**, 634 (2008).
- 12) Y. Idemoto, Y. Takanashi, and N. Kitamura, *J. Power Sources*, **189**, 269 (2009).
- 13) Y. Idemoto, Y. Takanashi, and N. Kitamura, *Electrochemistry*, **77**, 945 (2009).
- 14) Y. Idemoto, K. Ueki, and N. Kitamura, *Electrochemistry*, **78**, 475 (2010).
- 15) W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977).
- 16) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3319 (1998).
- 17) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- 18) F. Izumi and R. A. Dilanian, *Recent Research Developments in Physics, Vol. 3, Part II*, Transworld Research Network, Trivandrum, p.699 (2002).
- 19) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- 20) K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari,

- Electrochimica Acta*, **49**, 1565 (2004).
- 21) K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1324 (2004).
- 22) K. Robinson and G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe, *Science*, **172**, 567 (1970).
- 23) I. D. Brown and R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, **29**, 266 (1973).
- 24) I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B*, **41**, 244 (1985).
- 25) Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon, and Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A155 (2004).
- 26) N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1434 (2005).
- 27) D. Zeng, J. Cabana, J. Bréger, W.-S. Yoon, and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **19**, 6277 (2007).
- 28) D. Zeng, J. Cabana, W.-S. Yoon, and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **22**, 1209 (2010).
- 29) O. Sekizawa, N. Kitamura, and Y. Idemoto, *Electrochemistry*, **78**, 367 (2010).