酸化マンガン多孔体への含浸処理による リチウムイオン電池正極材料の合成と電池特性

Preparation and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Battery by Immersion Treatment to Porous Manganese Oxide

山田 基文, 荻原 隆, 廣瀬 祥司, 小寺 喬之, 明神 賢一

Motofumi Yamada, Takashi Ogihara, Shouji Hirose, Takayuki Koderu, Kenichi Myoujin

Received 19 August 2009; Accepted 9 November 2009

Spherical porous Mn_2O_3 powders were prepared by spray pyrolysis. Lithium and aluminum nitrate solution were immersed to porous Mn_2O_3 powders to obtain $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders. Homogeneous $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders were formed by the calcination at 800°C . SEM observation showed that they had spherical morphology with dense microstructure. XRD revealed that the spinel phase was formed by the calcination at 700°C . $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathode obtained by this method exhibited higher rechargeable capacity and cycle stability than that of LiMn_2O_4 . The rechargeable capacity of $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ exhibited 120 mAh/g at 1C and 90 mAh/g at 10C, respectively. 91% of initial discharge capacity was maintained after 500 cycles at a rate of 1C. The doping of aluminum ion was effective for the cycle stability of LiMn_2O_4 cathode at 50°C .

Keywords: Spray pyrolysis, Aerosol, Spinel, Lithium ion battery

1. 緒 言

地球温暖化や石油資源の枯渇が、リチウムイオン電池を動力とする電気自動車あるいはハイブリッド自動車の開発を加速させている。これらのリチウムイオン電池では、高い出力密度とエネルギー密度、長寿命、高い安全性に加えて低コストであることが要求される。マンガン系リチウムイオン電池は、エネルギー密度はコバルト系あるいはニッケル系リチウムイオン電池等と比較して低いものの、出力密度が高く、低コストで、コバルト系リチウムイオン電池よりも安全性が高いことから実用化されつつある。その正極材料であるスピネル型マンガン酸リチウム¹⁻⁷⁾については、充放電特性の向上やマンガニオンの溶出の改善が必要とされている。

マンガン酸リチウム (LMO) は工業的には固相法で製造されることが多い。研究室レベルでは様々な合成法とその電池特性が報告されている中で、噴霧熱分解法により合成される LMO⁸⁻¹¹⁾ は、固相法等で合成されるものよりもコインセルでのリチウムイオン電池の電気容量やサイクル特性は良いことが報告されている。しかしながら、これまでの噴霧熱分解法の研究から得られる LMO 粒子は多孔質でかさ高いため、スラリー調製時の凝集やゲル化を引き起こす。その結果、集電体に塗工する際に、集電体からの正極の剥離や亀裂を誘発するため、大面積での均一な正極の作製には適していない。これは、リチウムイオン電池のセルの製造歩留まりの低さにも影響を与えることになる。

そこで、本研究の目的は、正極作製に適した緻密な LMO 粒子を合成し、その電気化学的特性を検討することにある。本論文では、噴霧熱分解法で調製した酸化マンガン多孔体へ、リチウムおよびアルミニウムを含浸する方法で、アルミニウムがドーピングされた緻密な LMO 粒子を合成し、リチウムイオン電池正極として

福井大学大学院 工学研究科 材料開発工学専攻
(〒910-8507 福井県福井市文京3-9-1) TEL 0776-27-8624
Graduate School of Material Science and Engineering,
University of Fukui
(9-1 Bunkyo 3, Fukui 910-8507, Japan)

の電気化学的特性について、充放電容量、サイクル特性および高温でのサイクル特性を検討した。ここで、アルミニウムを添加剤に選んだ理由は、充放電レート1Cで120mAh/g以上の充放電容量を示し、かつ、充放電サイクルの安定性がMg等の添加剤に比べて優れている¹²⁾ことが、これまでの実験により明らかにされているためである。

2. 実験方法

2.1 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体の合成

噴霧熱分解に用いた水溶液の原料には硝酸マンガンをを用いた。硝酸マンガンは蒸留水に溶解して1mol/l濃度になるように調製した。硝酸マンガ水溶液の噴霧には、アクリル製透明容器(30cm×15cm×15cm)に霧化ユニット(本田電子, 霧化ユニットHM-1630, 1.6MHz)を取り付けて霧化を行った。キャリアガスは空気とし、その流量は10l/minに調節した。また、噴霧熱分解装置の電気炉の温度は600℃に設定した。生成粉体中に含まれる未反応の原料を熱分解させるために、600℃で2時間、大気中で二次焼成を行った。得られた酸化マンガに対して硝酸リチウムおよび硝酸アルミニウムが二次焼成後の組成で $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0\sim0.1$; 以後 LAMO) の組成になるように秤量し、エタノールに分散させた後、酸化マンガと共に24時間、攪拌しながら浸漬した。その後、エタノール溶液は遠心分離し、120℃で24時間、真空乾燥した。さらに、800℃で12時間焼成して、LAMOを得た。

2.2 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体の評価

酸化マンガ粉体および LAMO 粉体の結晶相の同定には粉末X線回折(XRD, XRD-6100, 島津)を用いた。酸化マンガ粉体および LAMO 粉体の粒子形態、表面状態、凝集状態の観察には走査型電子顕微鏡(SEM, S-2670, JEOL)を用いた。LAMO 粉体の化学組成はICP発光分光分析(ICP, SPS-7800, SII)で分析した。酸化マンガ粉体および LAMO 粉体の比表面積は窒素吸着によるBET法(BELSORP-miniII, 日本ベル)で求めた。

2.3 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の電池評価

得られた LAMO 粉体は導電剤(アセチレンブラック)およびバインダー(ポリフッ化ビニリデン)と共に88:6:6の質量比で混合し、n-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを得た。これをアルミニウム箔上にドクターブレードを用いて塗工し、120℃で24時間真空乾燥して正極を得た。負極には金属リチウムを用

Mn_2O_3

$\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$

$\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

Fig. 1 SEM photographs of Mn_2O_3 and $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.1$) powders (bar=5 μm)

いた。有機電解液には濃度1mol/lの LiPF_6 (EC/DMC=1:1)、セパレータにはポリプロピレン不織布(セルガード2400)を用い、これらをグローブボックス内で組み合わせてコインセル(CR2032)を作製した。コインセルは充放電装置(BTS2004, 宝泉)に接続し、4.3Vまで充電を行い、その後、3.5Vまで放電させた。充放電試験での電流密度は1mA/cm²(1C)から10mA/cm²(10C)とした。また、コインセルは50℃で保たれた恒温槽内で同様の条件で充放電試験を電流密度1mA/cm²の条件で行った。

3. 結果および考察

3.1 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の粉体特性

噴霧熱分解法で合成した酸化マンガ粉体および LAMO 粉体の SEM 写真を Fig. 1 にそれぞれ示す。酸化マンガの生成粒子は球状で、表面には凹凸が見られる。SEM 写真から求めた平均粒子径は約1 μm であった。SEM 写真から、生成粉体は1次粒子が集合している多孔体であり、粒子同士の凝結は見られない。含浸処理した粒子には酸化マンガンでは見られなかった微細な粒子が観察された。これは、酸化マンガンの表面に存在する1次粒子が含浸後に硝酸リチウムと硝酸アルミニウムと固相反応したときに生成したものと考えられる。このときの酸化マンガ粉体の比表面積は10m²/gであった。リチウムおよびアルミニウムの含

Fig. 2 XRD of Mn_2O_3 and $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ powders calcined at temperature indicated

Table 1 Lattice parameter of LAMO powders

	Al (mol%)	Lattice parameter (nm)
LMO	0	0.8247
LAMO	5	0.8241
LAMO	10	0.8231

浸により得られた LAMO 粉体の粒子形態は球状を維持しており、緻密になっていることが分かる。酸化マンガン粉体およびアルミニウムを 5mol% 添加した LAMO 粉体の XRD を **Fig. 2** にそれぞれ示す。生成した酸化マンガンの粉体には酸化マンガン、および噴霧熱分解の過程で分解しなかった硝酸マンガンの回折ピークが見られた。600°C で二次焼成により、硝酸マンガンは分解して酸化マンガンになると共に、酸化マンガンの結晶性も高くなっていることが分かる。一方、LAMO 粉体の結晶相は 700°C でスピネル相が生成し、他の結晶相は存在しなかった。そのときの比表面積は約 1~2 m²/g であった。二次焼成温度が高くなるほど結晶性は高くなった。スピネル相は 700°C 以下でも観察されたが、結晶性は非常に低かった。また、焼成時間が長いほど LAMO 粒子の緻密化が進み、その結晶性も高くなったが、900°C 以上では粒子間の焼結により凝集も促進された。そのため、本実験における最適な焼成温度は 800°C であった。XRD から求めた格子定数を **Table 1** に示す。LMO の格子定数は 0.8247 nm であったが、アルミニウムの添加により格子定数は減少していることが分かった。これは、マンガンスイト (16d) にアルミニウムイオンが固溶^{13,14)} したことによるものであると考えられる。800°C で得られた LAMO 粉体の化学組成を原子吸光分析で調べた結果、その化学組成は含浸溶液の組成を維持しており、アルミニウムイオンの濃度 (4.9 mol%) も出発濃度と良く一致していた。

Fig. 3 Rechargeable curves of LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.1$) cathode at 1C

3. 2 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の電池特性

コインセルによるリチウム二次電池を製作し、LAMO 正極の充放電特性を検討した。その充放電結果を **Fig. 3** に示す。ここで、充放電レートは 1C (1 時間) とした。比較のために、LMO の充放電結果を併せて示した。LMO の充放電曲線から求められた放電容量は 123 mAh/g であった。また、充放電曲線では LMO 特有の 4V 付近に明瞭な電圧ジャンプが見られた。一方、LAMO の充放電曲線では 4V の電圧ジャンプがわずかに不明瞭になっていることが分かる。XRD の結果と併せて推測すると、アルミニウムイオンは LMO に固溶されているものと考えられる。アルミニウムの添加により LAMO の放電容量は減少し、5 mol% では充放電曲線から見積もられる放電容量は約 120 mAh/g であった。10 mol% では 108 mAh/g まで減少した。そこで、これらの充放電サイクルの安定性を検討するために、1C で 500 サイクルまで充放電を行った。その充放電結果を **Fig. 4** に示す。LMO の 1C レートでの放電容量の変化を見ると放電容量の減少が大きいことが分かる。500 サイクル後、LMO

Fig. 4 Cycle stability of LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.1$) cathode at 1C

の放電容量は初期容量の 75% まで減少していた。LMO の充放電時の反応はリチウムイオンの挿入・脱離に伴うマンガンイオンの 3.5 価から 4 価の酸化還元反応である。充電時には LMO からリチウムイオンが引き抜かれ、16d サイトにある 3 価のマンガンイオン (Mn^{3+}) が 4 価のマンガンイオン (Mn^{4+}) へと変化するが、その際に結晶格子が収縮する。放電時には逆に結晶格子は膨張する。この膨張・収縮による結晶構造の乱れがサイクル劣化を徐々に進ませることになる。一方、アルミニウムを 5 mol% 添加した LAMO の放電容量の維持率は 500 サイクル後、91% であり、LMO よりもサイクル安定性は高いことが分かる。10 mol% まで増加させた場合、LAMO の放電容量の維持率は 83% であったが、LMO よりも安定性は高い。これらの結果から、アルミニウムの添加により LMO のサイクル安定性は向上し、添加濃度で比較すると 5 mol% の方がサイクル特性は安定であった。これは、アルミニウムの置換によって、マンガンイオンの価数が 3.5 よりも高い状態で維持され、充放電時の膨張・収縮に

Fig. 5 Cycle stability of LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode at 10C

Fig. 6 Cycle stability of LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode at 50°C

よる結晶構造の劣化が抑制されているためであると考えられる。

次に、LAMO の急速充電特性を LMO と比較するために、充放電レートを 10C として 500 サイクルまで充放電を行った。その結果を **Fig. 5** に示す。10C まで充放電レートを高くした場合、アルミニウムを 5 mol% 添加した LAMO の初期放電容量は 92 mAh/g まで減少したが、500 サイクル後での放電容量の維持率は 87% であった。一方、LMO は 10C での初期放電容量は 102 mAh/g であったが、500 サイクル後、放電容量の維持率は 67% であり、アルミニウムの添加により 20% ほど向上することが分かった。急速な充放電に対しても、アルミニウムの置換によりサイクル特性は向上することが分かった。

また、アルミニウムを 5 mol% 添加した LAMO の 50°C における充放電サイクルの安定性を検討した。その結果を **Fig. 6** に示す。50°C での LAMO の初期放電容量は 99 mAh/g であった。500 サイクル後、LAMO の放電容量は 83 mAh/g まで減少し、その容量維持率は 83% であった。一方、LMO の初期放電容量は 101 mAh/g であった。200 サイクル後、放電容量は 80 mAh/g まで減少し、容量維持率は 79% であった。室温での LAMO のサイクル特性に比べて 10% ほど低いですが、アルミニウムイオンの添加により、高温での LMO のサイクル特性も改善されることが分かった。高温でも同様に、アルミニウムイオン等の異種金属の置換はマンガンイオンの価数を 3.5 以上にするため、3 価のマンガンイオン (Mn^{3+}) の溶出を抑制することがこれまでに報告されている^{15,16)}。本方法においても、他の液相法と同様にアルミニウムイオンが粒子内部で均一に添加されているために、LMO よりも高い

サイクル安定性を示したものと考えられる。

4. 結 論

噴霧熱分解法で合成した酸化マンガン多孔体へ、リチウムおよびアルミニウムイオンをエタノール溶媒中で含浸させることにより、緻密な LMO 粒子が得られた。XRD および原子吸光分析からアルミニウムイオンは均一に添加されていることが明らかとなった。その結果、得られた LMO は、LMO よりもリチウムイオン電池の正極材料として高い充放電容量とサイク

ル安定性を示すことが見出され、アルミニウムの添加量は 5 mol% が最適であった。さらに、50°C においても 500 サイクルまで放電容量の維持率は 83% を示し、LMO に比べてサイクル安定性は高いことが明らかとなった。

〔謝辞〕本研究は NEDO 系統連系円滑化蓄電システム技術開発「新エネルギー・電力事業用リチウムイオン蓄電システムの高性能・低コスト化の研究開発」により行われたものである。ここに深く感謝する。

Nomenclature

E : voltage	(V)	N : cycle number	(—)
Q : discharge capacity	(mAh/g)		

References

- 1) Reimers, J. N., E. W. Fuller, E. Rossen and J. R. Dahn : "Synthesis and Electrochemical Studies of LiMnO_2 Prepared at Low Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3396-3401 (1994)
- 2) Trascon, J. M., E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mckinnon and S. Colson : "The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859-2864 (1991)
- 3) Yoshio, M., H. Noguchi, H. Nakamura, K. Isono, T. Mouri and M. Okada : "Preparation of Cathode Materials for Lithium Batteries by Melt Impregnation Method II. Preparation of LT-spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ", *Denki Kagaku*, **63**, 1069-1082 (1995)
- 4) Xia, Y., H. Noguchi and M. Yoshio : "Differences in Electrochemical Behavior of LiMn_2O_4 and $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ as 4-V Li-cell Cathodes", *J. Solid State Chem.*, **119**, 216-218 (1995)
- 5) Xia, Y., H. Takeshige, H. Noguchi and M. Yoshio : "Studies on an Li---Mn---O Spinel System (Obtained by Melt-Impregnation) as a Cathode for 4 V Lithium Batteries Part 1. Synthesis and Electrochemical Behaviour of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ", *J. Power Sources*, **56**, 61-67 (1995)
- 6) Xia, Y. and M. Yoshio : "Studies on Li---Mn---O Spinel System (Obtained from Melt-Impregnation Method) as a Cathode for 4 V Lithium Batteries Part II. Optimum Spinel from $\gamma\text{-MnOOH}$ ", *J. Power Sources*, **57**, 125-131 (1995)
- 7) Ogihara, T., N. Ogata, S. Yonezawa, M. Takashima and N. Mizutani : "Synthesis of Porous LiNiO_2 Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Their Cathode Property", *Denki Kagaku*, **66**, 1202-1205 (1998)
- 8) Ogihara, T., N. Ogata and N. Mizutani : "Synthesis of $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, (M=Co,Mn) Precursor by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Electrochemical Property", *Electroceramics in Japan*, **1**, 303-308 (1998)
- 9) Ogihara, T., N. Ogata, K. Katayama and Y. Azuma : "Electrochemical Properties of Spherical, Porous $\text{LiMn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Electrochemistry*, **68**, 162-166 (2000)
- 10) Aikiyo, H., K. Nakane, N. Ogata and T. Ogihara : "Effect of Doping of Magnesium on Electrochemical Property of LiMn_2O_4 ", *J. Ceram. Soc. Japan.*, **109**, 506-510 (2001)
- 11) Park, S. H., Y. S. Lee, Y. Sato and Y. K. Sun : "Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ Cathode Material Synthesised by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1169-1173 (2003)
- 12) Mukoyama, I., T. Kodera, N. Ogata and T. Ogihara : "Synthesis and Lithium Battery Properties of LiM (M=Fe, Al, Mg) $\text{xMn}_{2-x}\text{O}_4$ Powders by Spray Pyrolysis", *Electroceramics in Japan*, **8**, 167-170 (2006)
- 13) Nazri, G. A. and G. Pistoia : "Spinel Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Lithium Batteries : Science and Technology*, pp. 361-364, Kluwer Academic Publishers (2004)
- 14) Taira, J., T. Todoror, M. Yoshi and H. Noguchi : "Capacities of Metal Substituted Spinel Compound, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ", *The 38th Battery Symposium in Japan*, pp. 127-128, Osaka (1997)
- 15) Kock, A., E. Ferg and R. J. Gummow : "The Effect of Multivalent Cation Dopants on Lithium Manganese Spinel Cathodes", *J. Power Sources*, **70**, 247-252 (1998)
- 16) Lee, K. S., S. T. Myung, H. J. Bang, S. Chung and Y. K. Sun : "Co-precipitation Synthesis of Spherical $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (M=Ni, Mg, Al) Spinel and Its Application for Lithium Secondary Battery Cathode", *Electrochim. Acta*, **52**, 5201-5206 (2007)