



リチウムイオン電池用正極活物質としての LiMn_2O_4 とその原材料特性

Characteristics of Raw Materials for LiMn_2O_4 Spinel as the Lithium-ion Battery Cathode

米川 文広

Fumihiko YONEKAWA

In this study, we investigated electrical and structural properties of the LiMn_2O_4 spinels used, and how varying raw materials particle sizes effected the application properties of the batteries. It was found that the smaller particle sizes of Li_2CO_3 for the Li source, and smaller particle sizes of $\text{Al}(\text{OH})_3$ for the Al source showed lower discharge capacity loss at 50 °C after 20 cycles. These results were also supported by the structural studies using X-ray diffractometry and by the chemical investigation for the amounts of Al derived impurities. As the result of this work, it was revealed that Li_2CO_3 with 3.0 ~ 4.5 μm and $\text{Al}(\text{OH})_3$ with 1.0 μm were suitable for LiMn_2O_4 sources.

1 緒 言

現在,リチウムイオン二次電池の電力貯蔵用途や電気自動車用途への応用に向けて, LiCoO_2 よりも安価であり,より安全性の高い LiMn_2O_4 が有望な候補として研究が盛んに行われている。

LiMn_2O_4 はLi,Mn,Oの比によってさまざまな不定比化合物を生成する。そのために合成方法,合成条件によっては局所的な組成の不均一性やLiの揮発による組成の変化が生じ,望む組成の LiMn_2O_4 が得られないだけでなく,組成の変化に基づく電気的な特性の変化が生じてしまい,正確な組成と特性の関係を調べる事が出来ない。したがって合成法,合成条件によって生じる組成の揺らぎを詳細に検討し,電気的特性に与える影響を把握しておくことは非常に重要であり,その揺らぎを最小限に抑える合成条件を見出す必要がある。とりわけ工業的な手法による大量生産の場合には生産性や経済性などを考慮すると LiMn_2O_4 合成に最適な合成条件を選択できるとは限らず,この問題に対する重要性は大きい。

また, LiMn_2O_4 は高温におけるサイクル特性の改善のためにCr,CoやAlなど種々の元素置換が行われている。これらの元素の中でAlは環境負荷が小さく安価であり,特性改善効果も高いことが報告されている¹⁾²⁾。しかし,工業的な生

産を考慮した場合には NO_x やハロゲンガスを発生させる原料は好ましくなく,それらを発生しない限られた原料を用いて合成を行わなくてはならない。

そこで本研究では, Li_2CO_3 と MnO_2 を原料とした LiMn_2O_4 の合成において,原料が LiMn_2O_4 に与える影響,とりわけ原料粒子径による反応性,構造,電気特性に及ぼす影響を調べた。

2 実 験

2.1 Li_2CO_3 粒子径による影響

平均粒子径3.2 μm (以下粒子径については平均粒子径を指す)の MnO_2 とさまざまな粒子径を持った Li_2CO_3 をそれぞれ所定量秤量し,乾式で十分に混合した後,大気雰囲気下900 °Cで焼成することによって LiMn_2O_4 を合成した。

合成した LiMn_2O_4 についてXRD測定を行い,50 °Cにおける電池試験を行った。また,混合原料のTG測定を行うことにより,原料粒子径が反応性に及ぼす影響を調べた。

2.2 Al置換 LiMn_2O_4 における原料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径による影響

粒子径3.2 μm の MnO_2 と3.2 μm の Li_2CO_3 および,さまざまな粒子径の $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ所定量秤量し,乾式で十分に混合した後,大気雰囲気中900 °Cで焼成することによって

Al置換 LiMn_2O_4 を合成した。合成したサンプルをXRD, 50 における電池試験およびAl由来不純物の未溶解残さ測定を行った。

2.3 測定法

2.3.1 X線回折(XRD)

Rigaku社製RINT2400を用い, 管電圧55kV, 管電流200mA, $10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で $\theta / 2\theta$ 測定を行った。

2.3.2 TG測定

Seiko Instruments Inc.社製 TG/DTA6300を用い, 室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で昇温過程を測定した。昇温速度は2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

2.3.3 EPMA測定

トプコン社製 ABT-55(SEM)とEDAX社製PV9900を用い, 加速電圧20kVで測定を行った。

2.3.4 電池試験方法

重量比 LiMn_2O_4 : graphite: PVDF=70: 20: 10で混練したものをAlシートに塗布したものを正極として, 対極を金属Li, 電解液を1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1+1)としたコインセルを作成し0.5mA/ cm^2 の電流密度で50, 20サイクルの充放電試験を行った。

2.3.5 残さ測定法

サンプル5.0gを秤量し, 6N HClを50ml(必要であればさらに適宜)添加して十分加熱し溶解した。冷却後, 溶解液中の未溶解成分を0.1 μm 径のPTFE membrane filterで濾別回収, 洗浄し, 乾燥後の重量増加分を残さ量とした。

3 結果と考察

3.1 Li_2CO_3 粒子径による影響

一般的に LiMn_2O_4 はLi/Mn比が大きくなるにつれ格子定数が小さくなり, ピーク位置が高角度側にシフトする事が知られている。合成の際にLiとMnの比を一定にして, Li_2CO_3 の粒子径のみを変化させた場合, 粒子径による差が無ければすべて同じ格子定数を有する LiMn_2O_4 が生成するはずである。しかしながらFig.1に示すように, Li_2CO_3 粒子径が14 μm のものをを用いると LiMn_2O_4 以外にLiリッチ領域で生成する Li_2MnO_3 のXRDピークが観察され, 反応時にLiが局在化していることが分かる。7.5 μm 以下ではXRD上では不純物相が確認されないが, それぞれのピークのシフト量に差が生じる。

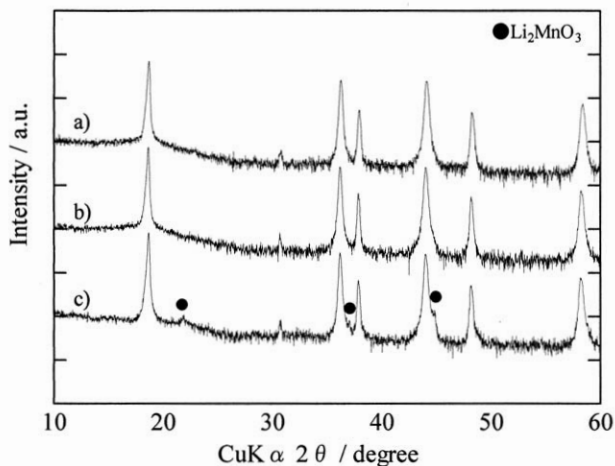


Fig.1 XRD profiles of LiMn_2O_4 fabricated from various Li_2CO_3 . a) 3.2 μm b) 7.5 μm c) 14 μm

例としてFig.2に400面ピーク位置の原料 Li_2CO_3 粒子径依存性を示す。この図より Li_2CO_3 粒子径が小さくなるにつれてピーク位置がより高角度側にシフトしていることがわかる。これは Li_2CO_3 粒子径が大きいほど反応時にLiが局在化し, Li_2MnO_3 などのLiリッチな不純物が生成するため正味のLiが不足し, 結果としてLi/Mn比の小さな LiMn_2O_4 が生成してしまうためと考えられる。 Li_2CO_3 粒子径が十分に小さい場合にはより均一にMnと反応するため, Li_2MnO_3 などの不純物が生成することなく, 望むLi/Mn比の LiMn_2O_4 を合成することが可能になる。しかし, Li_2CO_3 粒子径が小さすぎる場合には乾式混合時に, 静電的な凝集を起こしてしまい, 見かけ上大きな粒子の場合と同様にLiが局在化してしまう。従って希望するLi/Mn比を持った LiMn_2O_4 を合成することができず, Li_2MnO_3 などが生成してしまう。これを改善する方法として混合をさらに強力に行うか, 反応時間を長くするか, あるいは合成した LiMn_2O_4 を再粉碎した後再焼成することなどがあげられる。

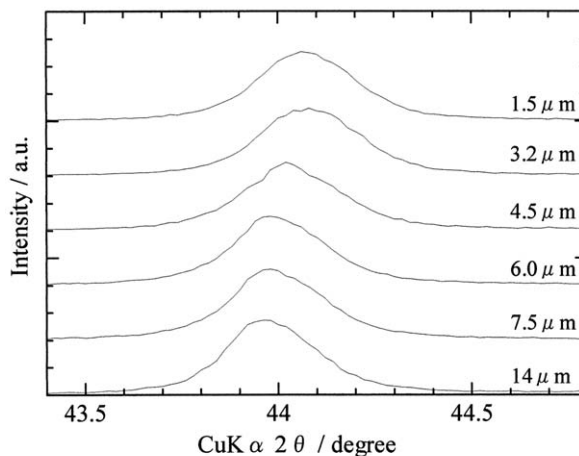


Fig.2 XRD profiles of LiMn_2O_4 (400) planes fabricated from various Li_2CO_3 .

Fig.3に原料 Li_2CO_3 平均粒子径と初期容量および、20サイクル後の容量維持率の関係について示す。 Li_2CO_3 粒子径を変化させた場合の電池特性の変化はXRDの結果と同様に説明することが出来る。一般に LiMn_2O_4 ではLi置換量を大きくしていくと高温での維持率が向上するが放電容量が減少していく傾向がある。 Li_2CO_3 粒子径が $14\text{ }\mu\text{m}$ の場合には充放電に関与しない Li_2MnO_3 の生成によって充放電に寄与する LiMn_2O_4 のLi/Mn比が仕込みよりも減少し、結果としてLi置換量が小さくなるため、容量が増加し、維持率が減少したものと考えられる。

また、 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 位までの範囲では粒子径が小さくなるにつれてLiの局在化が減少し、Liが効果的に反応するため全体的にLi/Mn比の大きな LiMn_2O_4 が生成し、結果として容量が減少して維持率が向上していく。しかし、粒子径が小さすぎると静電的な凝集などによって見かけ上の粒子径が大きくなるため効果的な反応が行われず維持率の増加が抑えられ、容量が増加する傾向が見られる。

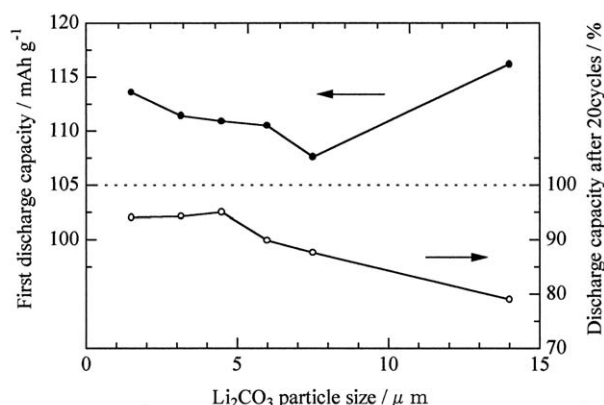


Fig.3 Relationships between raw Li_2CO_3 particle size and electrical properties of LiMn_2O_4 measured at $50\text{ }^\circ\text{C}$.

XRD測定によるピークシフトの差や高温維持率測定の結果から予想されるような、粗粒原料による反応の不均一性は混合原料のTG測定によっても示される。Fig.4に $14\text{ }\mu\text{m}$ の Li_2CO_3 を用いた混合原料のTG測定結果を示す。 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 付近の Li_2CO_3 と MnO_2 の反応に起因する重量減のほか、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 付近に MnO_2 から Mn_2O_3 の生成に起因する重量減が見られる。

一方、 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ の Li_2CO_3 を用いた混合原料のTG測定結果をFig.5に示す。こちらの図からは $550\text{ }^\circ\text{C}$ 付近の MnO_2 から Mn_2O_3 の生成に起因する重量減は見られず、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ における重量減少量も大きいことがわかる。これらの結果から、 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ の Li_2CO_3 を用いた場合には $350\text{ }^\circ\text{C}$ で Li_2CO_3 と MnO_2 がほとんど反応して MnO_2 が残っていないため、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ での MnO_2 から Mn_2O_3 生成が起らず、DTGピークも観察されないが、 $14\text{ }\mu\text{m}$ の Li_2CO_3 を用いた場合には MnO_2 から Mn_2O_3 への相転移がTG変化となって観察されることから、LiとMnが均一

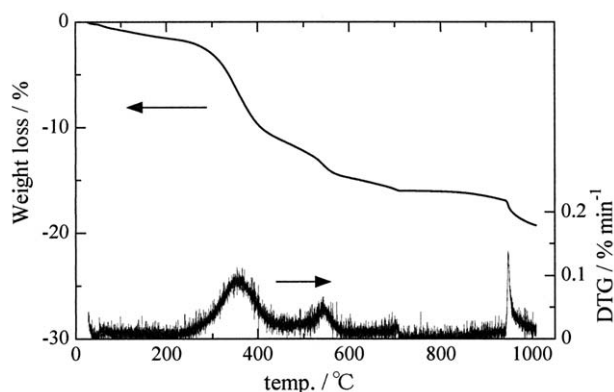


Fig.4 TG and DTG curves of MnO_2 and $14\text{ }\mu\text{m}$ Li_2CO_3 mixture.

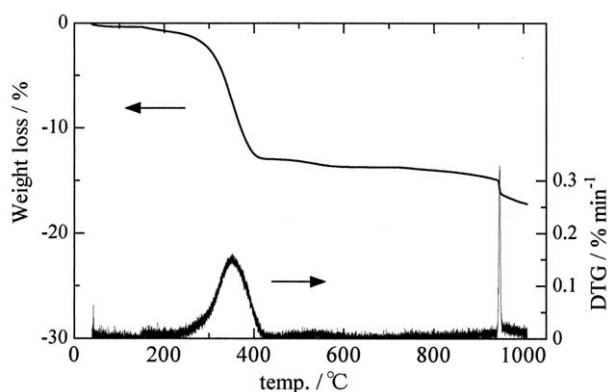


Fig.5 TG and DTG curves of MnO_2 and $3.2\text{ }\mu\text{m}$ Li_2CO_3 mixture.

に反応していないことが示唆される。

Fig.6に粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.6\text{ }\mu\text{m}$ と $11\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いて合成したAl置換 LiMn_2O_4 のXRD測定の結果を示す。Alの置換量はMn 9原子に対してAl 1原子である。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径が $11\text{ }\mu\text{m}$ の場合に Al_2O_3 および MnAl_2O_4 のピークが観察されることがわかる。しかしこれらのピークを見て分かるように、ピーク強度は非常に小さく、 LiMn_2O_4 のピークに重なって観察されるため、注意深く調べる必要がある。

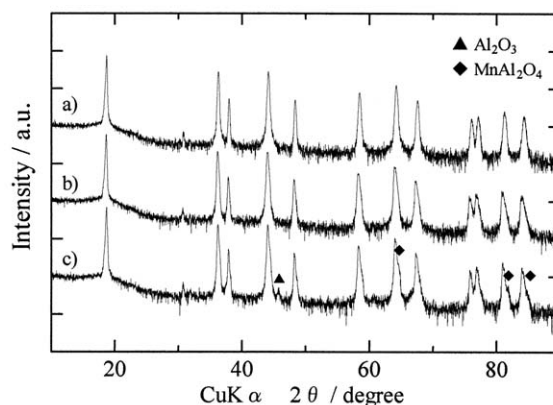


Fig.6 XRD profiles of LiMn_2O_4 fabricated from various $\text{Al}(\text{OH})_3$. a) $1.0\text{ }\mu\text{m}$ b) $3.6\text{ }\mu\text{m}$ c) $11\text{ }\mu\text{m}$

Al由来の不純物ピークが観察されている場合でも、 Li_2CO_3 の場合と同様にXRDスペクトルのピークシフト量を調べると原料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径による差を見ることができる。Fig.7に LiMn_2O_4 400面ピーク位置と $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径の関係を示す。 Li_2CO_3 は $32\mu\text{m}$ のものを用いた。図から明らかなように粒子径が小さくなるにつれてXRDピークが高角度側にシフトしている。これは不純物ピークが存在していてもAlの一部はMnと置換しており、原料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径が小さいほど多くのAlが置換して格子定数が小さくなっているためと考えられる。

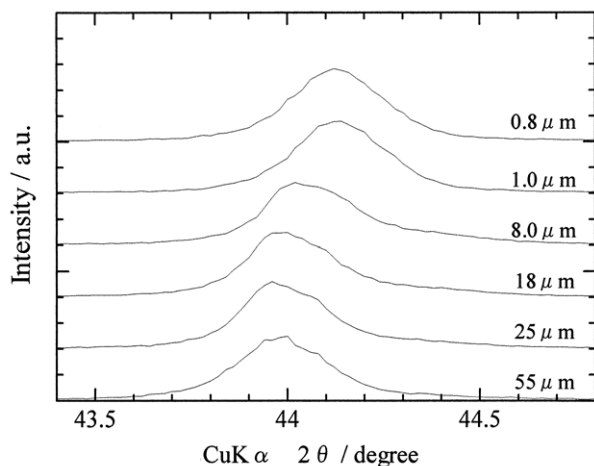


Fig.7 XRD profiles of LiMn_2O_4 (400) planes fabricated from various $\text{Al}(\text{OH})_3$.

次に、EPMAによるMnとAlのマッピング結果を示す。Fig.8は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径 $1.0\mu\text{m}$ を用いて合成した LiMn_2O_4 であり、Fig.9は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径 $11\mu\text{m}$ を用いて合成した LiMn_2O_4 の結果である。それぞれ、左側上下にはSEM像、右側上部にAlの分布、右側下部にMnの分布を示してある。Fig.8ではMnの分布を示す緑の像の形とAlの分布を示す赤い像の形が非常に良く一致しており、Alが LiMn_2O_4 中に万遍なく分散していることが分かる。一方Fig.9ではMnの分布を示す右下部の緑の像の形と右上部のAlの分布を示す赤い像の形が一致せず、またAlの分布はFig.8の場合と異なり斑点として現れている。このような斑点として観察される場合にはAlが LiMn_2O_4 中に万遍なく分布しているとは言えず、Alが置換していないことが示唆される。

また、それぞれの粒子径と容量維持率の関係をFig.10に示す。この図からもXRDの結果と同様のことが言える。一般的にAlを置換することによって50%の容量維持率は向上する事が知られているが、図から原料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の粒子径が小さくなるほど維持率が向上していることがわかる。同量の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いてもその粒子径によってAl置換量が変化し、出来上がるAl置換 LiMn_2O_4 に差が生じるため、電池性能の差となって現れている。従って、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径が小さいほうがより効果的に置換が行われ、望むAl置換 LiMn_2O_4

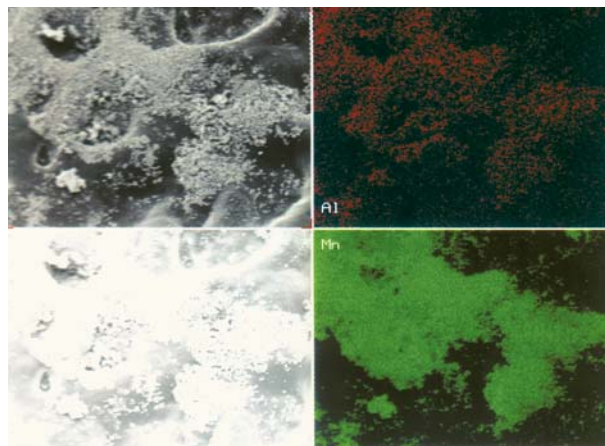


Fig.8 SEM and EPMA images of LiMn_2O_4 fabricated from $1.0\mu\text{m}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$.
Left upper : SEM image Right upper : Al image by EPMA
Left lower : SEM image Right lower : Mn image by EPMA

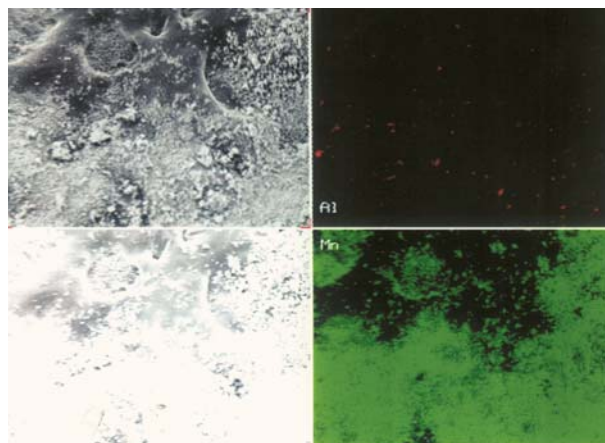


Fig.9 SEM and EPMA images of LiMn_2O_4 fabricated from $11\mu\text{m}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$.
Left upper : SEM image Right upper : Al image by EPMA
Left lower : SEM image Right lower : Mn image by EPMA

を合成することができるといえる。粒子径による維持率の変化と先に示したXRDピークシフト量には良い相関があり、同じ仕込組成でも、用いる $\text{Al}(\text{OH})_3$ の粒子径によって実際のAl置換量が異なっている有力な証拠である。

つぎに、さらに直接的にAl置換量について調査した例を示す。Al置換した LiMn_2O_4 は熱塩酸に溶解するが Al_2O_3 あるいは MnAl_2O_4 といったAl由来不純物は熱塩酸に溶解しない。この性質の差を利用して、それぞれ異なる $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子径によって合成した LiMn_2O_4 を熱塩酸に溶解し、未溶解残さ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnAl}_2\text{O}_4$)量を濾別回収し調査した。ここで用いたフィルタは $0.1\mu\text{m}$ 径のものであり、原料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に比べて十分小さい。この測定結果をFig.11に示す。図から $\text{Al}(\text{OH})_3$

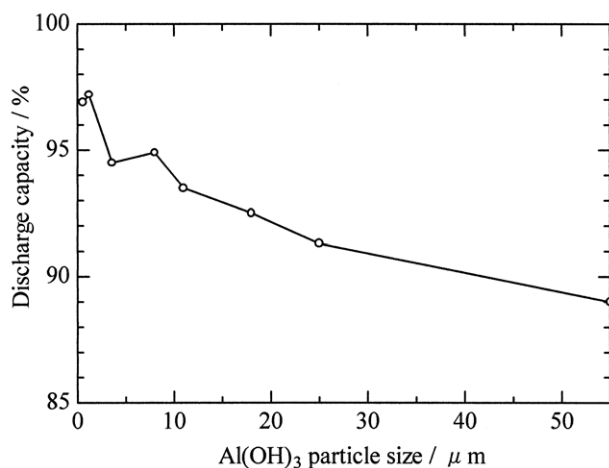


Fig.10 Relationship between raw Al(OH)_3 particle size and discharge capacity after 20 cycles at 50 °C.

粒子径が小さいものほど未溶解残さが少ないことがわかる。すなわち、同一割合の仕込み原料でも原料 Al(OH)_3 粒子径によってAl置換量に差が生じ、低粒子径の Al(OH)_3 原料を用いるほど効果的に置換されているといえる。

とくに $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下では未溶解残さがほとんど存在せず、Al置換 LiMn_2O_4 を合成するための原料として望ましいことが分かる。

4 結 論

LiMn_2O_4 を合成する際に用いる原料の粒子径によってさまざまな組成の揺らぎが生じ、結果として電池特性に大きな影響を与えることがわかった。原料は微粒なものほど良いが、小さすぎても凝集などの問題によって効果を発揮しないため、適度な粒子径をもつ原料の選択が必要である。し

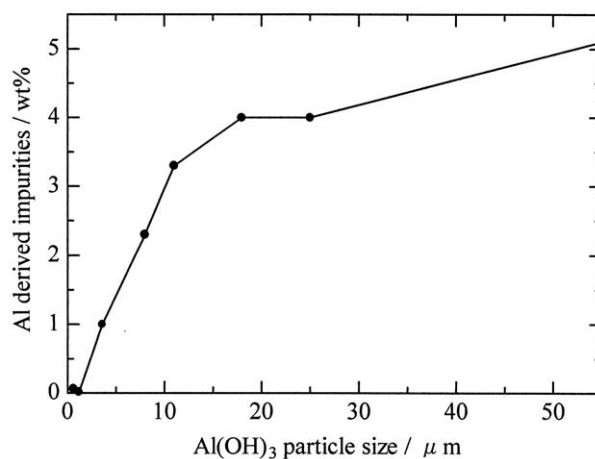


Fig.11 Relationship between raw Al(OH)_3 particle size and amounts of Al derived impurities.

たがって、合成方法に合わせた原料の選定を行うことが重要であり、適切な原料を選択して初めて、望む組成、構造、電池特性を有する LiMn_2O_4 スピネルを合成できることが示唆される。

文 献

- 1) Li Guohu, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 178(1996).
- 2) D. Song, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Ionics*, 117, 151(1999).
- 3) 石田新太郎, 鎌田恒好, 山口宗利, 沼田幸一, 第39回電池討論会, 2C11, 1998, p.267.
- 4) Y.-S. Lee, and M. Yoshio, 第40回電池討論会, 3I13, 1999, p.79.



著 者

氏名 米川 文広

Fumihiro YONEKAWA

所属 電材事業本部

電材研究部

電池材料グル - プ