

リチウムイオン二次電池用 Li_2MnO_3 - LiMO_2 Li 過剰系固溶体正極材料の高性能化および合成条件の最適化 -リートベルト解析と透過電子顕微鏡による構造解析-

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
工学研究科工学専攻応用化学領域
松本 太

1. 緒言

Li 過剰系固溶体正極材料(Fig. 1)は 250 mAh g^{-1} を越える高い実容量を有しているが固溶体であるため複雑な構造であり、安定な充放電容量と結晶構造の関係がまだ解明されていない。そのため我々の研究グループでは、結晶構造と電池性能の相関について検討を行ってきた。これまでの組成探索の結果から充放電容量、サイクル安定性、充放電の平均電圧を考えた場合、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}]\text{O}_2$ の組成が最も高性能な正極材料であると結論している。さらに焼成温度によっても充放電容量とその安定性が変化することが分かっている。

正極材料の合成において、焼成後どのように焼成したサンプルを冷却するかによっても性能が大きく変わることが知られている。これまでに報告されている論文を見渡すと、ある正極材料では、焼成したサンプルを液体窒素で急冷するものもあれば、ゆっくりと放冷してサンプルを冷ますこともあり、なぜ、サンプルによって違った冷却方法を取るのかについての、系統的な研究とどのサンプルを急冷した方が良いのかについての明確な理論は無かった。本研究では、冷却条件と正極材料性能の関係について検討を行い、どのような変化が冷却条件の違いで起こっているかを詳しく検討した。特に、X線回折測定から得られた結果を用いて Rietveld 解析を行い、結晶構造の違いを精密に議論した。検討を行った Li 過剰系固溶体正極材料は、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ と $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ の三つの結晶の固溶体から形成されるとして考えた。合成し、検討を行った 21 サンプルの組成は、3 つの結晶の混合割合を示すために三相ダイアグラムを用いて Fig. 2 のようにあらわされる。例えば、サンプル③は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3:\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2:\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 = 60 : 30 : 10\%$ である。

2. 実験

Li_2MnO_3 - $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ によって構成される固溶体正極材料において Fig. 2 の三相ダイアグラムに示す組成を有する 21 個のサンプルを複合炭酸塩法および 900°C 焼成によって合成した。焼成後は液体窒素を用いた冷却(急冷)と冷却温度をコントロールして 24 時間掛けた冷却(放冷)の二つの方法を用いた。得られたサンプルの充放電試験と粉末 X 線回折(XRD)、さらに Rietveld 解析を適用して評価、解析を行った。電池特性はコインセルを用いて電気化学的前処理を行った後、 0.1 C で充放電を繰り返し、サイクル安定性についての評価を行った。

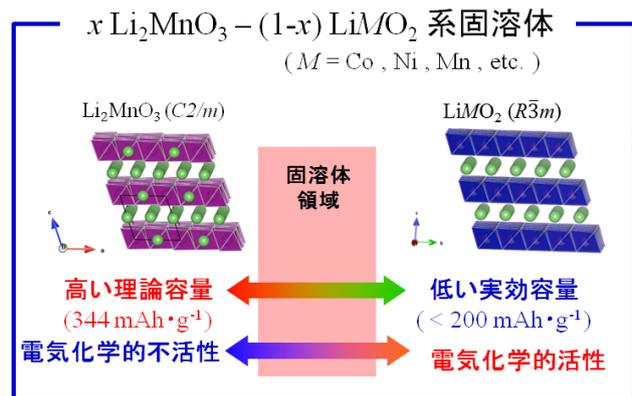


Fig. 1 Li 過剰系固溶体正極材料の説明模式図

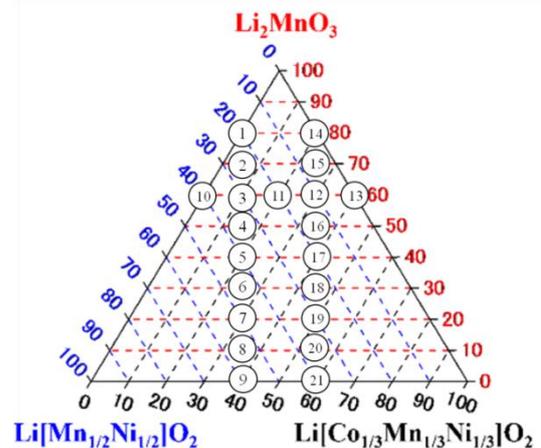


Fig. 2 合成した 21 個のサンプルの固溶体組成を示す三相ダイアグラム

Table 1 合成したサンプル①～⑨の XRF による組成分析結果

Sample No.	組成	XRFによるバルク組成(Li _{1+(1-x-y-z)} Mn _x Co _y Ni _z O ₂)								
		ターゲット組成			急冷サンプル			放冷サンプル		
		Mn (x)	Co (y)	Ni (z)	Mn (x)	Co (y)	Ni (z)	Mn (x)	Co (y)	Ni (z)
1	Li _{1.27} Ni _{0.1} Mn _{0.63} O ₂	0.63	0.00	0.10	0.63	0.00	0.10	0.63	0.00	0.10
2	Li _{1.23} Ni _{0.14} Mn _{0.61} Co _{0.02} O ₂	0.61	0.02	0.14	0.60	0.02	0.14	0.60	0.02	0.14
3	Li _{1.2} Ni _{0.183} Mn _{0.583} Co _{0.033} O ₂	0.58	0.03	0.18	0.59	0.03	0.18	0.58	0.03	0.18
4	Li _{1.17} Ni _{0.22} Mn _{0.56} Co _{0.05} O ₂	0.56	0.05	0.23	0.56	0.05	0.22	0.56	0.05	0.22
5	Li _{1.13} Ni _{0.27} Mn _{0.53} Co _{0.07} O ₂	0.53	0.07	0.27	0.53	0.07	0.26	0.53	0.07	0.26
6	Li _{1.1} Ni _{0.31} Mn _{0.51} Co _{0.08} O ₂	0.51	0.08	0.31	0.51	0.08	0.31	0.51	0.08	0.31
7	Li _{1.07} Ni _{0.35} Mn _{0.48} Co _{0.1} O ₂	0.48	0.10	0.35	0.48	0.10	0.35	0.48	0.10	0.35
8	Li _{1.03} Ni _{0.39} Mn _{0.46} Co _{0.12} O ₂	0.46	0.12	0.39	0.45	0.12	0.40	0.45	0.12	0.39
9	LiNi _{0.433} Mn _{0.433} Co _{0.133} O ₂	0.43	0.13	0.43	0.40	0.20	0.41	0.39	0.20	0.40

3. 結果及び考察

3.1 合成サンプルのキャラクターゼーション

サンプルがターゲット組成で合成されているかを確認するために蛍光 X 線測定(XRF)によって組成分析を行った。Table 1 に示すように急冷、放冷サンプルともターゲット組成とほとんど同様な値を示しており、組成を連続的に変化させたサンプルを用いて検討が行われていることを確認した。

さらに、合成したサンプルの粒子径の違いを確認するために走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。Fig. 3 に代表的なサンプル①から⑬のサンプルの急冷および放冷サンプルのSEM像を示す。放冷サンプルはより結晶性の高い粒子が生成することが予想されたが、実際には粒子径の大きな違いが見られなかった。このことから冷却条件の違いによって粒子の表面積が違い、その違いが充放電試験結果に反映するものではないことを確認した。つまり、冷却条件の違いは、結晶構造の因子に影響を与え、充放電試験結果に反映されていると考えた。

3.2 サンプルの充放電サイクル試験

21 個のサンプルの充放電試験結果から急冷で得られたサンプルと放冷で得られたサンプルの 10 サイクル目の放電容量の差を Fig. 4 に示す。放電容量の差がプラスに出る場合には、急冷操作により放電容量が長期放冷より大きくなったことを示している。急冷の方がより高い放電容量を示す組成は Li₂MnO₃ の比率が高いところにあることが分かる。また、急冷サンプル、放冷サンプルおよび急冷か放

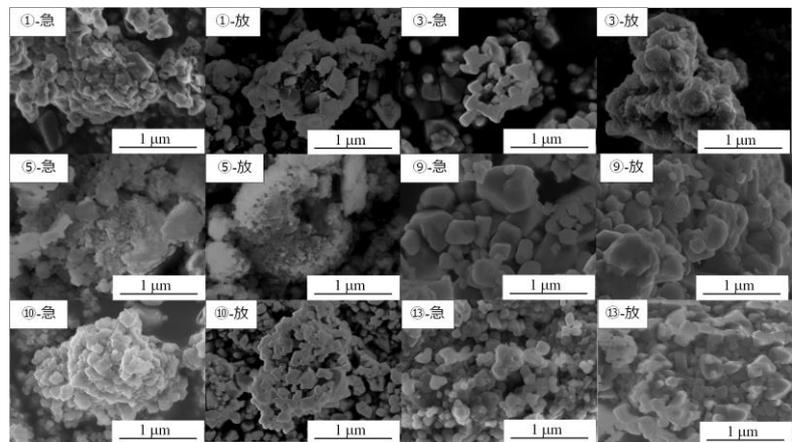
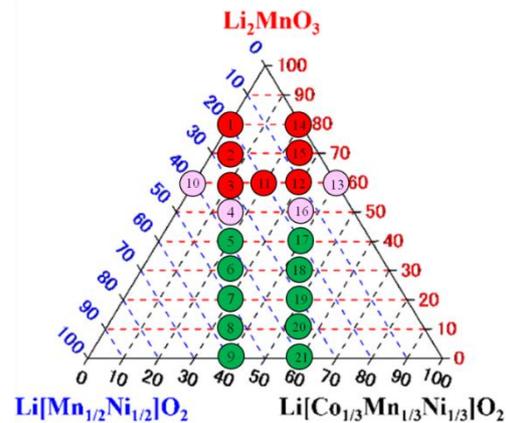


Fig. 3 合成されたサンプルの SEM 像. 記号の説明 (サンプル番号: ①, ③, ⑤, ⑨, ⑩, ⑬, 急冷サンプル: 急, 放冷サンプル: 放).



急冷サンプルの容量-放冷サンプルの容量 (mAhg⁻¹)
●: 10 mAhg⁻¹以上, ●: -10 ~10 mAhg⁻¹, ●: -10 mAhg⁻¹以下

Fig. 4 合成した 21 個のサンプルの固溶体組成と急冷サンプルと放冷サンプルの 10 サイクル目の放電容量の差を示す関係図

冷かどちらかのサンプルで高い放電容量を出したものの容量と組成との関係を示したものを Fig. 5 に示す。急冷サンプル(A)、放冷サンプル(B)ともに Li_2MnO_3 の比率が 60%の組成において放電容量が最も大きく、60%から遠ざかるに従って放電容量が減少しておく結果が見られた。急冷サンプルと放冷サンプルのどちらか放電容量が大きかった方を選んだ場合にも (C)、同様に Li_2MnO_3 の比率が 60%の組成において放電容量が最も大きく、 Li_2MnO_3 の比率が 60%の組成が最も高い放電容量を示す原因は焼成後の冷却条件でなく、組成に依存していることが考察された。また、Fig. 6 にサンプル①

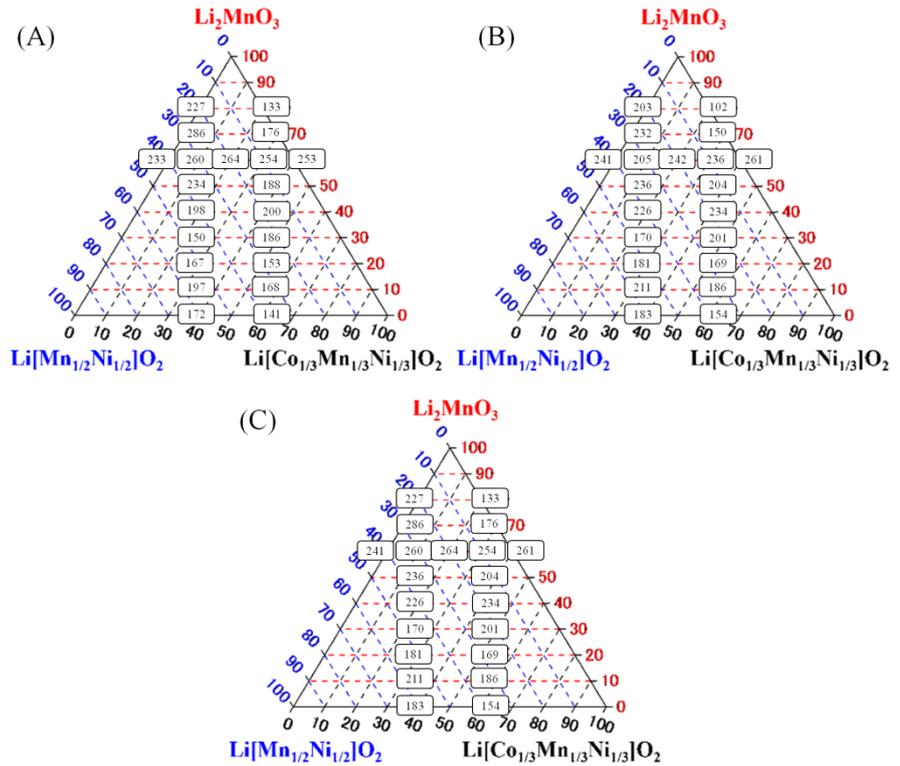


Fig. 5 合成した 21 個の(A)急冷サンプルと(B)放冷サンプルの 10 サイクル目の放電容量と正極組成の関係。(C) 急冷サンプルと放冷サンプルのいずれかの放電容量が高い方の容量を用いた放電容量と正極組成の関係。各四角の中の数値は 10 サイクル目の放電容量(mAhg^{-1})。

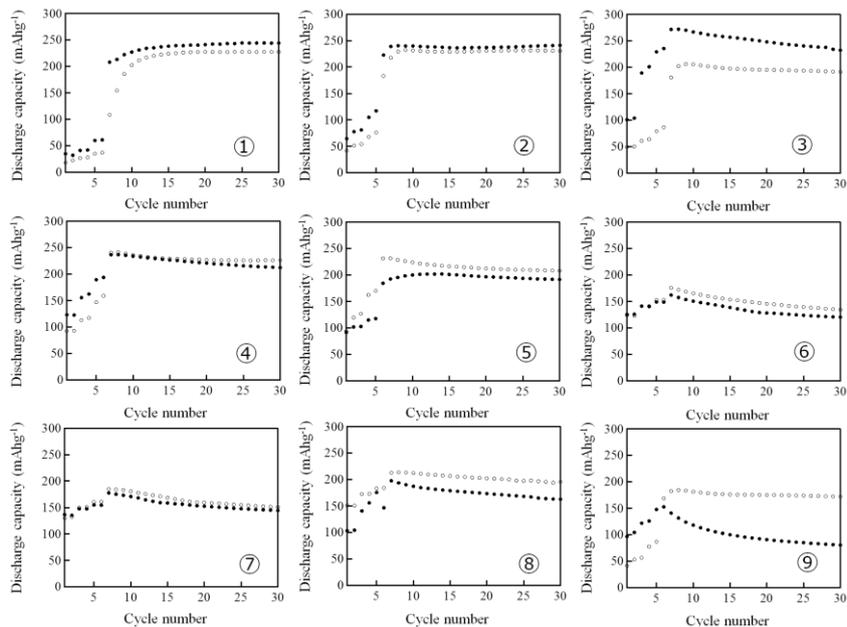


Fig. 6 各サンプルにおけるサイクル特性。●：急冷サンプル，○：放冷サンプル

～⑨)の充放電サイクルに対する放電容量の変化を示す。放電容量のサイクル安定性は冷却条件の違いは見られず、電気化学的前処理後、徐々に容量が低下する傾向を示した。焼成後の冷却条件はサイクル安定性に対して大きな影響を受けないと結論した。

3.3 サンプルの Rietveld 解析による結晶構造の評価

合成した 21 の組成を有する急冷と放冷のサンプル 48 個の XRD 測定を行い、その XRD パターンの Rietveld 解析を行い、結晶構造因子を評価した。Fig. 7 に典型的な結果として、サンプル①と③の解析結果を示す。解析には結晶構造として空間群 C 2/m を用いた。

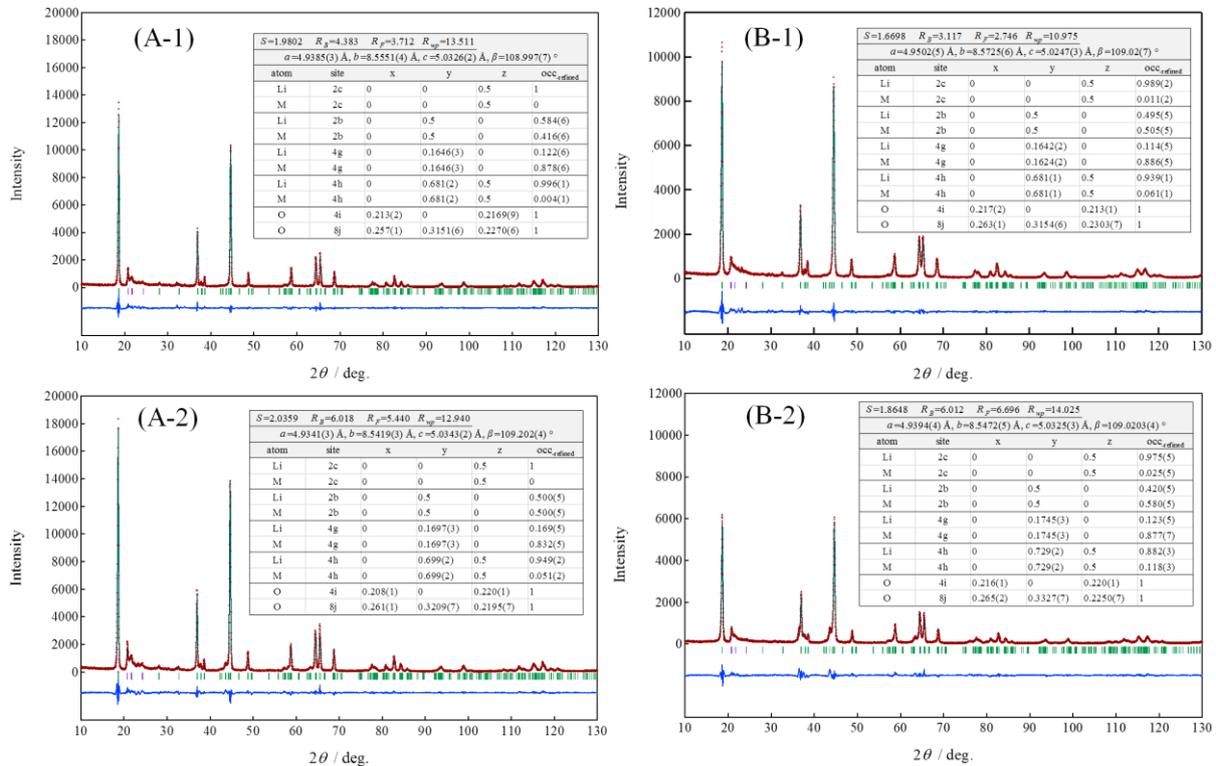


Fig. 7 急冷(1)および放冷(2)サンプル①(A)および③(B)の Rietveld 解析結果
赤線：観察されたデータ，水色： Rietveld 解析結果，青色：観察データと Rietveld 解析結果
緑のバー：ピーク位置

Table 2 Rietveld 解析より得られた Li⁺イオンの各サイトへの占有率

Sample No.	Rietveld解析 占有率											
	急冷サンプル				放冷サンプル				理想系			
	2c	2b	4g	4h	2c	2b	4g	4h	2c	2b	4g	4h
1	1	0.584	0.122	0.996	1	0.5	0.169	0.949	1	0.8	0	1
2	0.987	0.633	0.044	0.97	0.983	0.572	0.054	0.993	1	0.7	0	1
3	0.989	0.495	0.114	0.939	0.975	0.42	0.123	0.882	1	0.6	0	1
4	0.964	0.436	0.093	0.956	0.961	0.478	0.062	0.977	1	0.5	0	1
5	0.974	0.317	0.092	0.947	1	0.43	0.048	0.912	1	0.4	0	1
6	0.928	0.323	0.032	0.992	0.944	0.329	0.026	0.995	1	0.3	0	1
7	0.866	0.253	0.047	0.963	0.906	0.284	0.008	0.987	1	0.2	0	1
8	0.913	0.251	0.041	0.958	0.935	0.227	0.011	0.969	1	0.1	0	1
9	0.992	0	0.121	0.943	0.982	0.047	0.013	0.994	1	0	0	1
10	0.955	0.463	0.14	0.951	0.923	0.493	0.095	0.997	1	0.6	0	1
11	0.991	0.516	0.109	0.983	0.98	0.485	0.09	0.977	1	0.6	0	1
12	1	0.471	0.124	0.976	0.979	0.464	0.123	0.955	1	0.6	0	1
13	0.956	0.005	0.327	0.992	1	0.007	0.322	0.975	1	0.6	0	1

これらの Rietveld 解析結果のまとめを Table 2 に示す。また、結晶構造の各サイトの名称を Fig. 8 のように帰属している。

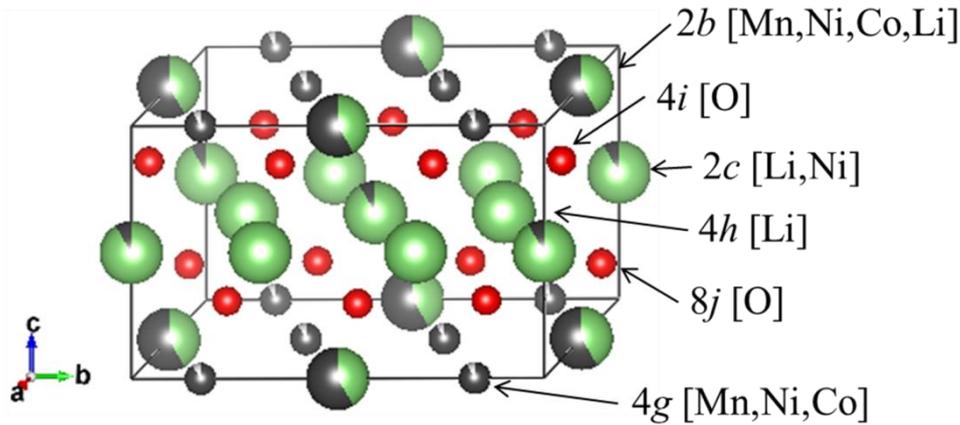


Fig. 8 空間群 $C2/m$ における Li^+ 、遷移金属、酸素イオンの占有サイト

放電容量が高いサンプル①, ②, ③, ⑪, ⑫の場合、急冷・放冷とも $2c$ サイトの Li^+ イオンの占有率が 1 に近い程、大きな放電容量が観察される傾向にあることが見られた。また、 $2b$ サイトの Li^+ イオンの占有率が理想の占有率(完全な結晶における Li^+ の占有率)より 0.07 以上小さいということが見られる。逆に言うと、 $2b$ サイトの Li^+ イオンの占有率が理想の占有率に近い場合、放電容量が小さいという傾向が見られた。これらの結果から、 Li^+ イオン層になるべく遷移金属 (TM) イオンが存在しないこと、TM イオン層での Li^+ イオンの規則的な配列はあまり放電容量の大きさに関係ないという考察が立てられた。急冷と放冷の違いに関しては、組成によってその効果が違ってきていることが分かる。急冷に関して効果が高いサンプル①, ②, ③, ⑪, ⑫においては、急冷と放冷ともに $2c$ サイトの Li^+ イオンの占有率が 1 に近い値を示しており、放冷によって多少、 Li^+ イオンサイトに TM イオンのミキシングが起こり、それが放電容量の低下を起こしている。一方、放冷に関して効果が高いサンプル⑤~⑨においては、放冷によって $2c$ サイトの Li^+ イオンの占有率を 1 に近づいてくる。 $2b$ サイトの Li^+ イオンの占有率も理想値に近づくという挙動を見せている。この違いは、上述したように、組成、つまり、 Li_2MnO_3 組成の含有率に依存しており、この結晶構造がカギを握っていることが明らかになった。さらに、Li 過剰系固溶体正極材料において Li_2MnO_3 組成の含有率が 60%以上含む材料においては、急冷が適していることが確認できた。

3.4 サンプルの透過型電子顕微鏡 (TEM) による結晶構造の評価

Rietveld 解析結果の確認を行うためにサンプルの TEM 観察を行った。Fig. 9 はサンプル③の TEM 像である。TEM では軽元素である Li^+ , O^{2-} イオンは観察することができないので、TM イオンの配列のみが見られる(像中の一つの点が TM イオンである)。Fig. 9 の像は TEM 層が c 軸方向に積層されているものを観察している。この結晶形では、 $4g$ サイトの TM イオンが 2 つ並んでいて、次に $2b$ サイトの Li^+ イオンが見えずに像中では、何もないという形になり、次に $4g$ サイトの TM イオンが 2 つ並ぶという、白点 2 つ、何もなし、白点 2 つ、何もなしが繰り返される形になり。この繰り返しラインの下の、繰り返しラインと繰り返しラインの間の何もない空間が Li^+ イオン層になる(上述したように、 Li^+ イオンは存在しているが、TEM では観察できない)。放冷サンプルの場合、Rietveld 解析で予想されたように白点 2 つ、何もなし、白点 2 つ、何もなしが繰り返される形が崩れているところが散見される。つまり、白点 2 つ、薄い白点、白点 2 つというような形に見える。 $2b$ サイトに TM イオンが占有率が高く、TM 層の原子の配列の規則性が乱れていることが分かる。また、TEM 像から長周期での原子の並びをみたところ、急冷サンプルの場合、先程述べた白点 2 つ、何もなし、白点 2 つ、何もなしが繰り返すが(TM 層内の TM 原子の並び)、 c 軸に対して(TEM 像の上下方向)、周期的にずれて積み重なっていることが分かるが、放冷サンプルでは、 c 軸に対して、その積み重ねのパターンが突然ずれたり、突然戻ったり、規則性が無い、TM 層の積層の不規則性が見られる。この点がサンプル③において放冷で放電容量が低下した原因であることが予想される。

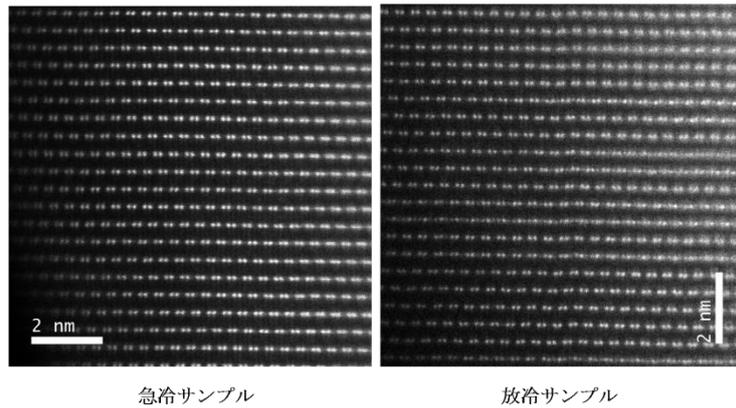


Fig. 9 サンプル③の TEM 像の帰属

文献

F. Nomura, et. al., *Electrochimica Acta*, 269, 321-330 (2018).

その他の関連文献

- Masaru Abe, Futoshi Matsumoto, Miwa Saito, Hiroshi Yamamura, Genki Kobayashi, Atsushi Ito, Takashi Sanada, Masaharu Hatano, Yasuhiko Ohsawa, and Yuichi Sato Activation of a Li-Rich Solid-Solution Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.18}\text{Li}_{0.20}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ Cathode and Retention of High Capacities via an Electrochemical Pretreatment with a Low Discharge Voltage Limit, *Chemistry. Letters*, 41(4), 418-419 (2012).
- Akihiro WATANABE, Futoshi MATSUMOTO, Mika FUKUNISHI, Genki KOBAYASHI, Atsushi ITO, Masaharu HATANNO, Yasuhiko OHSAWA, and Yuichi SATO, Relationship between Electrochemical Pre-Treatment and Cycle Performance of a Li-Rich Solid-Solution Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.18}\text{Li}_{0.20}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ Cathode for Li-Ion Secondary Batteries, *Electrochemistry*, 80(8), 561-565 (2012).
- Shingo KANEKO, Bingbo XIA, Qian ZHANG, Guoqing FANG, Weiwei LIU, Hongdan SUN, Futoshi MATSUMOTO, Yuichi SATO, Junwei ZHENG, and Decheng LI, High-Rate Capability of Lithium-Rich Layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ Cathode Material Prepared from Size-Regulated Precursor Fine Particles, *Electrochemistry*, 82(6), 438-443(2014).
- Genki Kobayashi, Yuta Irii, Futoshi Matsumoto, Atsushi Ito, Yasuhiko Ohsawa, Shinji Yamamoto, Yitao Cui, Jin-Young Son, Yuichi Sato, Improving Cycling Performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ through Combination of Al_2O_3 -based Surface Modification and Stepwise Pre-cycling, *J. Power Sources*, 303, 250-256(2016).
- F. Nomura Y. Liu, T. Tanabe, N. Tamura, T. Tsuda, T. Hagiwara, T. Gunji, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Optimization of Calcination Temperature in Preparation of a High Capacity Li-rich Solid-Solution $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ Material and Its Cathode Performance in Lithium Ion Battery, *Electrochimica Acta*, 269, 321-330 (2018).
- 佐藤祐一, 松本 太, 伊藤淳史, 大澤康彦, 分担部分: 固溶体系正極材料の高容量化と充放電サイクル特性の向上, 書籍名: リチウム二次電池の車載技術、劣化・トラブル要因とその対策 ~高容量・高出力・長寿命・低コスト・高安全化/精度の高い評価・解析技術~, 技術情報協会(2011年7月).
- 小林玄器, 松本 太, 佐藤祐一, リチウム二次電池部材の測定・分析データ集- 表面・界面観察、劣化分析、インピーダンス測定、安全性試験 -, 株式会社 技術情報協会編
- 金子信悟, 渡邊明尋, 李 徳成, 小林玄器, 佐藤祐一, 松本 太, 次世代超高エネルギー密度リチウム正極材料の開発, *Material Stage*, 株式会社 技術情報協会編.
- 大澤康彦, 伊藤淳史, 真田貴志, 秦野正治, 堀江英明, 松本 太, 佐藤祐一, 第2章 Li_2MnO_3 - LiMO_2 (固溶体系), 高性能リチウムイオン電池開発最前線, 株式会社エヌ・ティー・エス編, p. 141-154.
- 金子信悟, 松本 太, 佐藤祐一, 李 徳成, 界面化学的手法によって調製したサイズ制御前駆体に基づく リチウム過剰層状正極材料の合成, 「LiB の高容量・高耐久化のための電極-電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法」, 技術情報協会編, p. 55-60.

- 野村文洋, 津田喬史, 松本 太, 「リチウムイオンリチウムイオン電池における高容量化・高電圧化技術と安全対策」, 第二章第八節 リチウム過剰系固溶体正極材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-yLiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2\text{-(1-x-y)LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の電池性能と組成の関係の検討, 技術情報協会編 (2018).
- 野村文洋, 郡司貴雄, 松本 太, リチウム過剰系固溶体正極材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-yLiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2\text{-(1-x-y)LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の合成における焼成温度と電池性能の関係, 「全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス」, 技術情報協会編 205 - 213 (2019).
- Fumihiro Nomura, Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Futoshi Matsumoto, Effect of the Cooling Process on the Structure and Charge/Discharge Cycling Performance in $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.04}]\text{O}_2$ Li-rich Solid Solution Layered Oxide Cathode Materials for Li-Ion Battery, ECS Transactions, Inc., 85(13) 1497-1505 (2018).
- 「リチウムイオン二次電池の前処理方法」, 特開 2012-195126(P2012-195126A).
- 「リチウムイオン二次電池, その前処理方法及び使用方法」, 特開 2013-206688(P2013-206688A).
- 「METHOD FOR PRE-PROCESSING LITHIUM ION SECONDARY BATTERY」, 国際公開番号 WO/2012/124602, 国際出願番号 PCT/JP2012/055975.
- 「固溶体活物質を含む正極活物質, 該正極活物質を含む正極, および該正極活物質を用いた非水電解質二次電池」, 特許第 6288941 号
- 「Positive electrode active material containing solid solution active material, positive electrode containing said positive electrode active material, and nonaqueous electrolyte secondary battery using said positive electrode」, US 2016/0118649 A1, 14798085.8-1359 PCT/J2014062434.