

## 解説

## ソフト化学合成法による高容量マンガン酸化物系正極材料の合成

石田直哉<sup>†</sup>, 早川 博, 秋本順二<sup>\*</sup>

産業技術総合研究所, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

## Soft Chemical Synthesis of High Capacity Manganese Oxide Positive Electrode Materials

Naoya ISHIDA<sup>†</sup>, Hiroshi HAYAKAWA, Junji AKIMOTO<sup>\*</sup>

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

Received May 17, 2016; E-mail: naoya-ishida@rs.tus.ac.jp, j.akimoto@aist.go.jp

We developed lithium manganese oxides as positive electrode materials with high specific capacity for Li-ion battery. The combination of Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> ion-exchange and chemical Li-ion insertion, *i.e.* soft chemical synthesis, gave access to new metastable manganese oxides. The Li<sub>0.82</sub>MnO<sub>2</sub> sample with the Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>-type tunnel structure was successfully synthesized, and exhibited a reversible electrochemical Li extraction and insertion properties with the capacity up to 200 mAh·g<sup>-1</sup> between 2.5 and 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Moreover, the Mn-rich layered rocksalt-type LiMn<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> was synthesized by using both Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> ion-exchange and Li<sup>+</sup> insertion processes. The electrochemical experiments revealed the initial charge and discharge capacities of LiMn<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> were 250 mAh·g<sup>-1</sup> and 244 mAh·g<sup>-1</sup>, respectively, with the first coulombic efficiency of 98 % between 2.0 and 4.8 V. The optimization of the manufacturing process for these manganese oxide materials has been expected to give the breakthrough in the development of positive electrode materials for advanced Li-ion batteries.

Key Words: *Lithium Ion Battery, Positive Electrode, Ion Exchange Reaction, Soft Chemical Synthesis, Layered Rocksalt-Type Structure*

## 1. はじめに

リチウムイオン電池は、約 25 年前に携帯型電子機器の電源として実用化され、今日では小型用途の主要な二次電池として私たちの生活の必需品として使用されている。現行のリチウムイオン電池は、正極材料活物質として層状岩塩型の結晶構造を有する LiCoO<sub>2</sub> が、負極材料活物質としては炭素系材料が使用されている。LiCoO<sub>2</sub> は、その結晶構造を保持したままリチウムの脱離・挿入反応ができること、その反応電位が Li 基準で約 4 V と高電位であること、さらに繰り返しの脱離・挿入反応の可逆性が良好であることから、正極材料として選択されている。

今後、リチウムイオン電池は自動車用途をはじめとする大型用途での普及・展開が期待されているが、そのためには、正極材料の高容量化かつ低コスト化が重要と考えられ、様々な高容量を示す材料候補が提案され、検討されている。現在国の内外で検討されている高容量正極材料候補について、その電極特性を Fig.1 にまとめた[1]。すでに実用化されている 3 元系正極と呼ばれる Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> は、200 mAh·g<sup>-1</sup> に近い高容量で、平均放電電位が約 3.7 V と高いことが特徴である。一方、最も高容量が期待されているリチウム過剰組成を有する Li(Li,Mn,Ni,Co)O<sub>2</sub> 系については、初期特性としては、300 mAh·g<sup>-1</sup> 程度までの高容量が可能であるが、1) 初回充電時に酸素脱離反応を伴う、2) 充放電に伴って構造中を遷移金属イオンが移動し、結晶構造がスピネル型構造に変化する、3) 高レートにおいて特性が悪い、などと課題が多く、現状の材料系では、大規模な市場で実用化することは困難と考えられる。一方、4.7 V という高電位で充放電可能なスピネル型 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> は、高エネルギー密度が得られることから期待

されているが、容量が 130 mAh·g<sup>-1</sup> 程度であり、現行材料に対するメリットはあまり大きくない。以上は、主に Co と Ni を主要元素とした材料であるが、いずれの元素も原料コストが高いため、大型用途の低コスト化とは相性が悪い。そこで次世代のリチウムイオン電池に求められる高容量化と低コスト化を実現するために、新たな取り組みが必要となる。著者の研究グループでは、資源生産性に優れたマンガン酸化物系を用いた材料実現が社会的要求を満たすためには最も有効であると考え、マンガン酸化物系を中心とした材料開発を約 10 年前から進めてきた。

マンガン酸化物系では、LiCoO<sub>2</sub> と類似した斜方晶のジグザグ層状岩塩型構造を有する LiMnO<sub>2</sub> が、高容量材料として検討されていたが、本材料は Li 脱離・挿入反応に伴って、

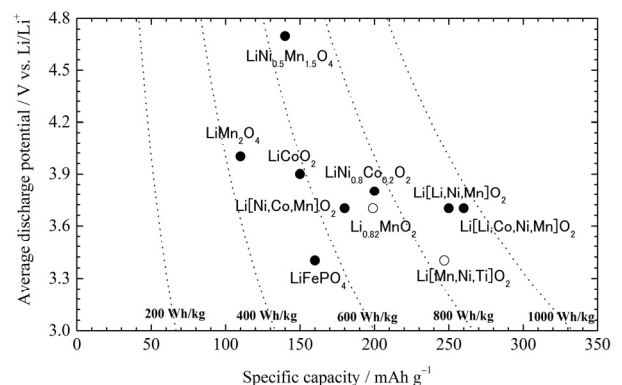


Fig.1 Specific capacity and average discharge potentials for positive electrode materials.

ジグザグ層状岩塩型から岩塩型を経て、スピネル型へと構造変化を起こすことが明らかとなり[2]、この「スピネル化」という現象が、岩塩型関連の結晶構造を有するマンガン酸化物において大きな課題であることがよく知られていた。そこで、著者らは、まず、既存材料の層状岩塩型やスピネル型の結晶構造ではなく新しいタイプの結晶構造を有するアルカリ遷移金属酸化物を正極材料として検討を進めてきた。その結果、岩塩型関連とは異なる骨格構造を有し、高容量が可能となる一次元のトンネル空間を有する  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  を出発物質として、構造中の Na イオンをすべて Li イオンに置き換える  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  イオン交換反応を利用したソフト化学合成法により合成されたリチウムマンガン酸化物について、高容量正極材料として検討してきた。この研究内容について、第2章で紹介する。

次に、著者らは、トンネル構造ではなく優れた電極特性が得られる  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型の層状岩塩型の結晶構造を有し、マンガンを主要構成元素とした材料系に対して Mn の一部を Ti、または Ti と Ni で置換することで、前述の充放電反応に伴う「スピネル化」現象が抑制する試みを行い高容量正極材料の開発を進めてきた。この研究内容について、第3章で紹介する。

## 2. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 型構造を有する $\text{Li}_x\text{MnO}_2$

### 2.1 フラックス合成法による $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 単結晶の合成と構造解析

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  は、構造式としては、 $\text{Na}_{6-x}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  ( $x=2$ ) と表記可能であり、1968年に発見された  $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  型の結晶構造を有するとされていた[3]。しかしながら、遷移金属が Mn のみで構成される化合物についての構造解析例がなかったことから、本研究では、まず、フラックス法による単結晶合成と結晶構造解析について取り組んだ。

最初に、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  の多結晶を、既報[4,5]と同様に、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を出発原料として、空气中  $900^\circ\text{C}$  で12時間加熱することで合成した。本化合物は、 $900^\circ\text{C}$  以上では安定相ではないため[4]、単結晶合成は最高温度  $900^\circ\text{C}$  でのフラックス法を採用した。フラックス剤としては他のアルカリ遷移金属酸化物の単結晶合成で合成例[6]があった NaCl を使用し、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  と NaCl を 1:5 の重量比で混合し、空气中  $900^\circ\text{C}$  で15時間加熱後、 $700^\circ\text{C}$  まで  $5^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  で徐冷することで単結晶を育成した[7]。冷却後、水洗することで単結晶を取り出した。

合成された  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  単結晶は、黒色を呈し、最大のサイズが  $200 \times 20 \times 10 \mu\text{m}^3$  程度の微小な針状晶であった。その SEM 写真を Fig.2 に示す。この中から、良質な単結晶を選別し、イメージングプレート型単結晶 X 線回折装置 (Rigaku R-

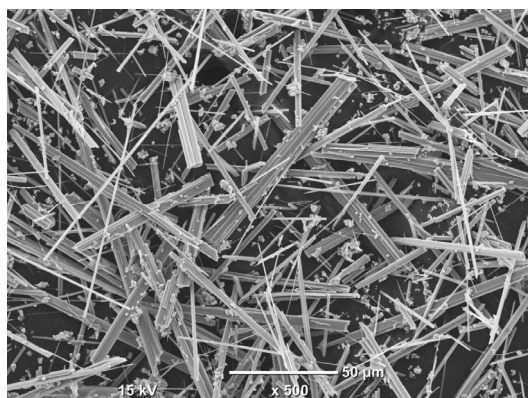


Fig.2 SEM photograph of  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  single crystals.

AXIS RAPID-II) を用いて強度データを収集し、結晶構造の精密化を行った。結晶構造は、 $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  型の構造モデルで妥当であった。構造解析の結果、精密化された化学式は  $\text{Na}_{0.39}\text{MnO}_2$  ( $\text{Na}_{3.52}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ) であり、やや Na 欠損量が多かった。この原因は、単結晶合成後に水洗したことが関係していると推測された。また、Bond Valence Sum を計算した結果、5つの Mn 席の価数を見積もったところ、 $+3.0$  (Mn1 席)、 $+3.3$  (Mn2 席)、 $+3.9$  (Mn3 席)、 $+3.9$  (Mn4 席)、 $+3.9$  (Mn5 席) と算出され、酸素の 5 配位である Mn1 席において選択的に 3 価のマンガンが占有することが示唆された[7]。精密化された結晶構造を Fig.3 に示す。

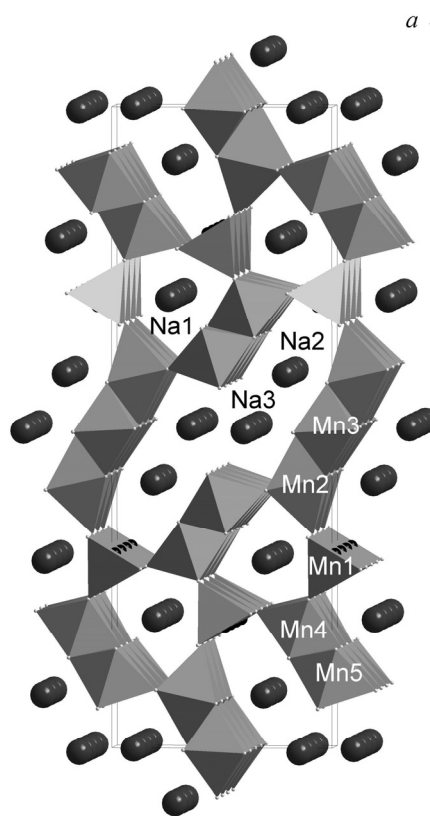


Fig.3 Crystal structure of  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ .

### 2.2 $\text{LiNO}_3$ 溶融塩処理による $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 型構造を有する $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$ の合成

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  を出発物質として、 $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  イオン交換反応を利用することで  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  を合成し、電極特性を調べた研究は、1994年に Doeff et al.によって最初に報告[8]されて以来、実に多くの報告がなされていた[9]。詳細は、最近の解説を参考にされたい[10]。電極特性としては電圧範囲が  $3.6\sim 2.8\text{ V}$  で、放電容量が  $90\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  程度の  $3\text{ V}$  級正極材料としての検討がなされ、100 サイクル程度の充放電試験ではほとんど容量低下が見られず、サイクル特性が極めて優れること、さらに充放電サイクルに伴ってスピネル構造へ変化しないことから、新規正極材料として注目された。

一方、著者らは、本材料系の更なる高電圧化・高容量化の検討を進め、イオン交換処理を行った  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  を原料として、さらに他のリチウム塩を添加することで、Li 量の増加ができないか調べた。その結果、原因はまだ未解明であるが、LiOH を添加した  $\text{LiNO}_3$  溶融塩中で処理することで、化学式

あたりの Li 量を  $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  まで増加できることを見出した [5]。この  $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  の電極特性は、4 V 以上の電圧領域における容量が大幅に増大し、 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  程度の初回放電容量を示すことを見出した。 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  と  $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  の初回充放電曲線を Fig.4 に示す。以上の結果、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  型の骨格構造を有するリチウムマンガン酸化物の材料としてのポテンシャルを明らかにすることができた。しかしながら、初回充電容量が  $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  程度であり、現行のリチウムイオン電池システムのように負極活物質に Li を含まない場合を考えると、更なる Li 量の向上が必要であった。

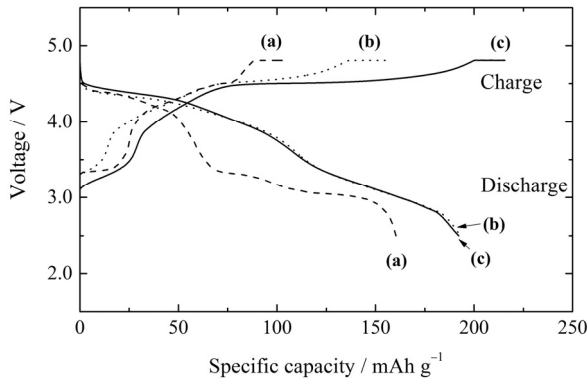


Fig.4 Initial charge and discharge curves for (a)  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$  (dashed line), (b)  $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  (dotted line), and (c)  $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$  (solid line) measured at a constant current density of  $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  in the voltage range between 4.8 and 2.5 V at  $25^\circ\text{C}$ . Copyright © 2013 The Electrochemical Society.

### 2.3 有機溶媒中の Li イオン挿入処理による $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$ の合成

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  型の骨格構造を保持したまま、結晶構造中のリチウム量を増やす手法として、著者らは、 $80^\circ\text{C}$  の有機溶媒中での  $\text{LiI}$  との反応を利用した合成方法を導入した [11]。この合成法では、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) が三ヨウ化物イオン ( $\text{I}_3^-$ ) に変換するときの電子供与性を利用して遷移金属を還元している。すなわち、熔融塩処理で合成した  $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  を出発物質とし、10 mol% 過剰の  $\text{LiI}$  を溶解させた  $80^\circ\text{C}$  のアセトニトリル中で数時間熱処理することで、マンガンが還元して Li イオンが挿入した  $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$  が合成できることを明らかにした。このようにして合成された  $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$  の XRD パターンを、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  のパターンと共に Fig.5 に示す。いずれも  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  型に特有の回折パターンを有していること、また、スピネル相などの不純物も無い、単一相試料であることが確認された。

また、初回から 5 サイクル目までの充放電曲線を Fig.6 に示す。放電曲線は、 $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$  と全く同じ形状、容量を示したのに対して、初回充電容量は大幅に改善され、初回の充放電効率は 96 % を示しており、現行の電池システムでも実用できる水準に至るまで Li 量が増加したことが明らかとなった。また、サイクル特性は 30 サイクル後の容量維持率 92 %、レート特性も 10 C 相当の放電においても  $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  の容量を維持することが明らかとなり、正極材料として優れた特性を示すことを確かめた [12]。すなわち  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  型の一次元的な骨格構造を保持した材料系において、平均放電電位 3.7 V で、容量  $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  という高い性能を引き出すことが可能である。一方、実用性の観点では、素材の製造プロセスで、

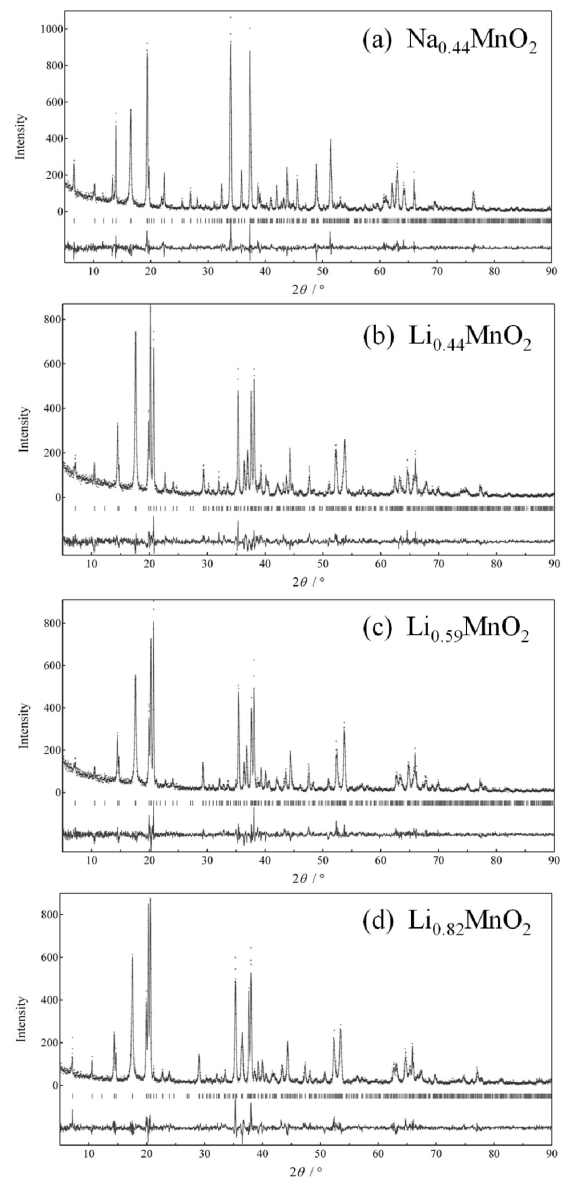


Fig.5 Observed (+), calculated (solid line), and difference (bottom) patterns for the Rietveld refinement of the X-ray powder diffraction data of (a)  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ , (b)  $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ , (c)  $\text{Li}_{0.59}\text{MnO}_2$ , and (d)  $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$ . The short vertical lines below the profiles mark the peak positions of all the possible Bragg reflections. Copyright © 2013 The Electrochemical Society.

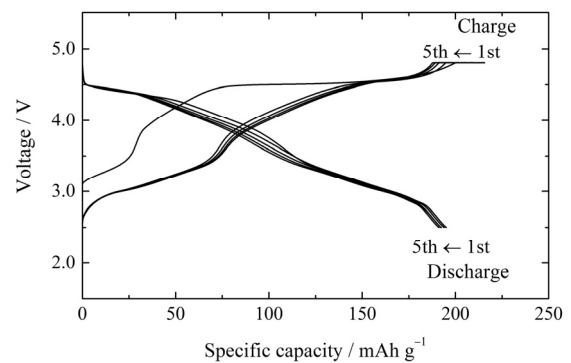


Fig.6 Charge and discharge curves for  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ion exchanged and chemically  $\text{Li}^+$  ion inserted  $\text{Li}_{0.82}\text{MnO}_2$ . Copyright © 2013 The Electrochemical Society.



$\text{LiNO}_3$  の熔融塩処理を使用することが必須であることから、そのような熔融塩処理を用いた工業化プロセスの開発から取り組む必要があり、現状では材料化への道のりは長いことが予想される。イオン交換、イオン挿入処理がキー技術であるが、新たな製造プロセスの開拓が望まれる。

### 3. 層状岩塩型構造を有する $\text{Li}_x(\text{Mn,Ti,Ni})\text{O}_2$

#### 3.1 層状岩塩型構造を有する $\text{Li}_x(\text{Mn,Ti})\text{O}_2$

トンネル型構造において、 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  という高容量が得られたが、さらなる高容量を目指して  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  と同じ層状岩塩型構造を有する  $\text{LiMnO}_2$  (六方晶系) に着目した。この材料は、化合物中のすべてのリチウムを充放電反応に利用できれば、 $285 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  という高容量が期待できる材料であり、古くから検討されてきた。しかし、本化合物は準安定相と考えられておりソフト化学合成法によってのみ合成される[13]。しかしながら、前述のジグザグ層状岩塩型構造の  $\text{LiMnO}_2$  (斜方晶系) の場合と同様に、Li 脱離・挿入反応に伴ってスピネル化を起こすことが問題であった。我々は、この問題を解決するために、Mn を Ti で置換した  $\text{Li}_x(\text{Mn,Ti})\text{O}_2$  系について、その合成に取り組んだ。

はじめに前駆体である  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $y = 0, 0.11, 0.23, 0.33, 0.49$ ) について、あらかじめ共沈法で合成された Mn-Ti 水酸化物(田中化学研究所製)を酢酸ナトリウムと混合し、空气中  $500^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成することで、固相反応により合成した。合成物の XRD パターンを Fig.7 に示す。いずれも、既報の  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$  [14] と同様に、単純な層状岩塩型構造では説明できず、積層不整などの構造の乱れを有していることが明らかとなった。

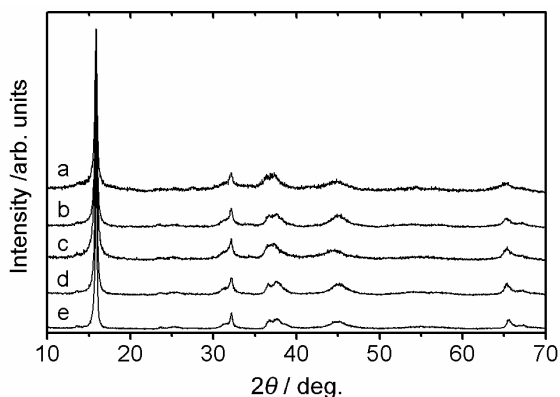


Fig.7 Powder X-ray diffraction patterns for the precursor samples: (a)  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_2$ , (b)  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$ , (c)  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.77}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (d)  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.89}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_2$ , and (e)  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ . Copyright © 2012 The Chemical Society of Japan.

次に  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  のイオン交換は、この前駆体を 8 倍量の  $\text{LiBr}$  を溶解した  $80^\circ\text{C}$  のエタノール中で 6 時間還流処理することで行った。還流後、生成物は、エタノール、および水洗し、乾燥して試料とした。合成物の XRD パターンを Fig.8 に示す。Ti 量  $y = 0.49$  試料では、不純物としてルチル型の  $\text{TiO}_2$  が明瞭に観測されたが、それ以外は、ほぼ単一相として合成された。主要なピークは、O3 構造の層状岩塩型構造で説明可能であったが、前駆体由来で、単純な層状岩塩型構造では説明できない弱いピークも観測され、正確な結晶構造の解析は困難で

あった。また、ICP による化学分析の結果、いずれの試料においても Na の残留が確認された。

単一相が得られた  $y = 0$  から  $y = 0.30$  の試料についての電極特性を評価した結果、Ti 量  $y = 0.30$  において、比較的可逆性が高い充放電挙動を示すことが確認された (Fig.9)。しかしながら、 $4.5 \text{ V}$  までの充電では、放電容量は  $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  程度であること、Ti 置換のため、放電電位が Mn のみよりも更に低下すること、さらにサイクルを繰り返すと次第にスピネル化を起こすことがやはり本系においても確認された[15]。

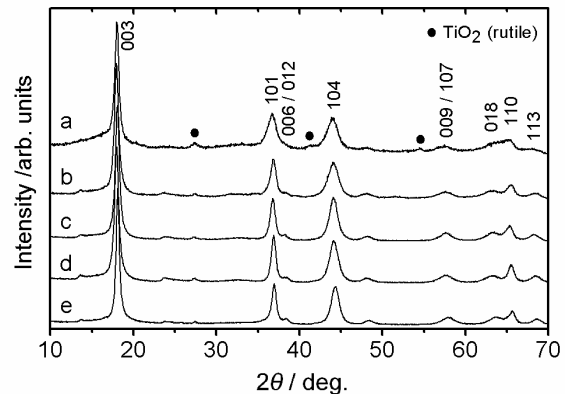


Fig.8 Powder X-ray diffraction patterns for the ion-exchanged samples: (a)  $\text{Li}_{0.45}\text{Na}_{0.15}\text{Mn}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_2$ , (b)  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.08}\text{Mn}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ , (c)  $\text{Li}_{0.32}\text{Na}_{0.11}\text{Mn}_{0.77}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (d)  $\text{Li}_{0.56}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_2$ , and (e)  $\text{Li}_{0.55}\text{Na}_{0.04}\text{MnO}_2$ . Copyright © 2012 The Chemical Society of Japan.

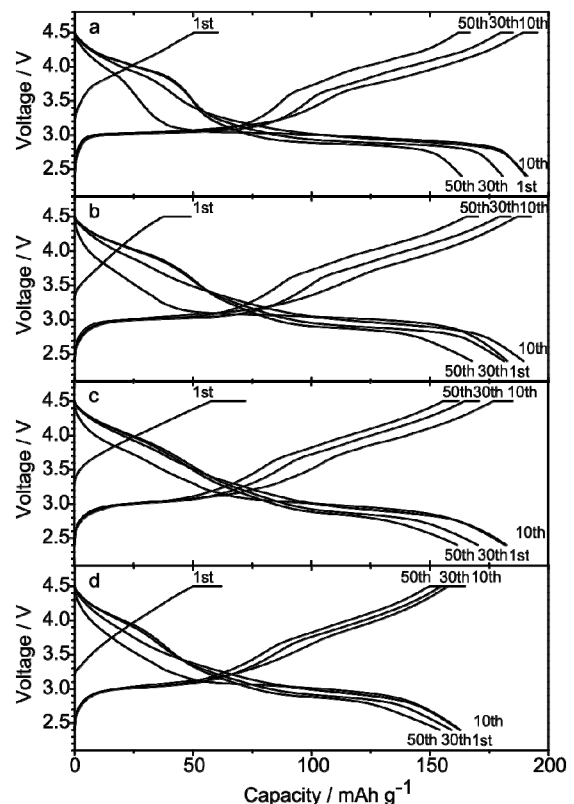


Fig.9 Charge and discharge curves between 4.5 and 2.4 V for (a)  $\text{Li}_{0.55}\text{Na}_{0.04}\text{MnO}_2$ , (b)  $\text{Li}_{0.56}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}_{0.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_2$ , (c)  $\text{Li}_{0.32}\text{Na}_{0.11}\text{Mn}_{0.77}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , and (d)  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.08}\text{Mn}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_2$ . Copyright © 2012 The Chemical Society of Japan.

### 3.2 層状岩塩型 O3 構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Ti}_{1-y-z}\text{O}_2$

そこで、著者らは、Mn-Ti 系にさらに Ni を置換した  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Ti}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq y$ ) の合成を行い、充放電に伴うスピネル化挙動と遷移金属組成との関係について調べた。合成の前駆体である  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Ti}_{1-y-z}\text{O}_2$  は、酢酸ナトリウムと共沈法で合成された Mn-Ni-Ti 水酸化物(田中化学研究所製)を出発原料として、空气中  $500^\circ\text{C}$  で 12 時間加熱することで合成した。次いで、 $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  のイオン交換処理は、得られた Na 化合物について、8 倍モルの LiBr を溶解させた  $80^\circ\text{C}$  のエタノール中で 6 時間処理することで合成した。イオン交換処理後の生成物の XRD パターンを Fig.10 に示す。結晶構造は、層状岩塩型の O3 構造で説明可能であり、化学組成は Na の残留が化学式あたりで 0.1 未満とわずかに検出されたが  $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Ti}_{1-y-z}\text{O}_2$  であった。Li 組成が Ni 組成によらずほぼ一定であったことから Li 層への Ni のカチオンミキシングは考慮する必要はないと考えられる。これらの試料に対して、1.5 から 5.0 V までで充放電を行った結果を Fig.11 に示す。初回放電容量は Ni 組成が少ないほど大きく、 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  以上の放電容量を示す組成が見出されたが、サイクル特性の観点では、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Ti} = 8:1:1$  の時に最も高く 20 サイクルで約 85 % の放電容量維持率を示した。また、Ni の組成が高い試料では 3 V と 4 V に二段の電位平坦部を有しており、それぞれ  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、および  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  の酸化還元反応で説明できた [16]。一方、課題であったスピネル化については 30 サイクル程度まではほぼ確認されず、これらの遷移金属組成であれば、スピネル化は比較的抑制できることが明らかとなった。しかしながら、 $\text{Ni}^{2+}$  を多く含有すると、マンガンが  $\text{Mn}^{4+}$  になって電荷補償をするため、電子伝導性が低くなってしまふことが問題となることも確認できた。

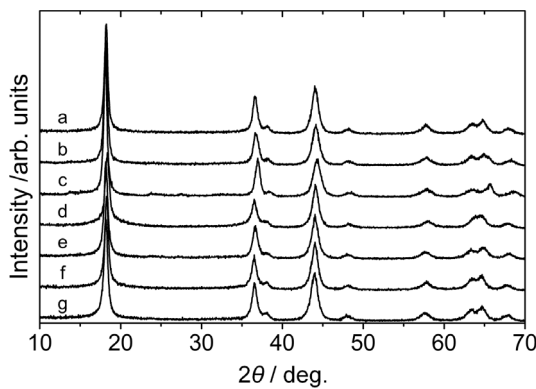


Fig.10 XRD patterns for  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Ti}_{1-y-z}\text{O}_2$  system: (a)  $\text{Li}_{0.60}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_2$ , (b)  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.82}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ , (c)  $\text{Li}_{0.59}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.91}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ , (d)  $\text{Li}_{0.62}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (e)  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (f)  $\text{Li}_{0.60}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (g)  $\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.24}\text{O}_2$ . Copyright © 2013 Elsevier.

### 3.3 層状岩塩型の O3 構造を有する $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$

そこで次に、充放電反応でスピネル化しない組成の中で、Ni と Ti の置換量をできるだけ少なくすることで、高容量化と共にサイクル特性の改善を見込んで  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  なる化学組成において Li 量の最適化を行った。まず、合成は前駆体である P3 型  $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  を、酢酸ナトリウムとあらかじめ共沈法で合成された Mn-Ni-Ti 水酸化物(田中化学研究所製)を所定比で混合し、空气中  $500^\circ\text{C}$  で加熱することで合成した。また、 $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  のイオン交換反応は、前述と同様に、8 倍量 LiBr を溶解した  $80^\circ\text{C}$  のエタノール中で 6

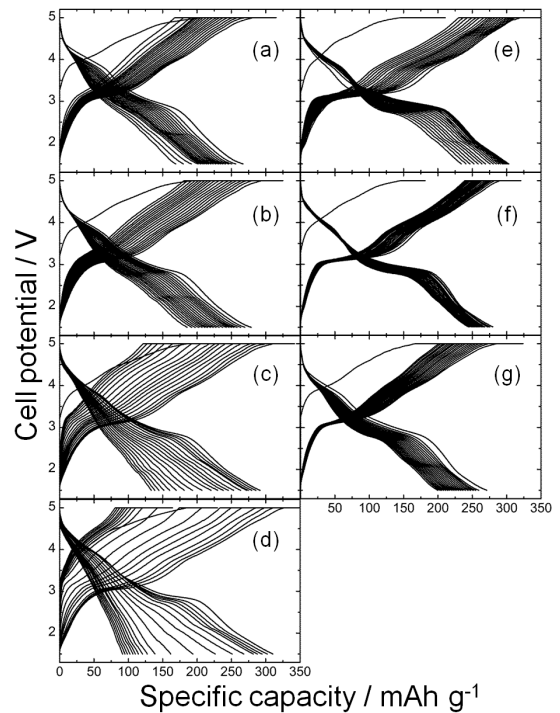
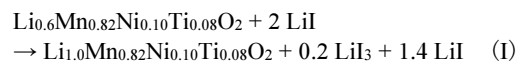


Fig.11 Charge/discharge curves of the  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Ti}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $x < 0.7$ ,  $0.5 < y < 0.95$ ,  $0.05 \leq z < 0.25$ ) cells in the potential range between 1.5 and 5.0 V ( $30 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) during 20 cycles: (a)  $\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.24}\text{O}_2$ , (b)  $\text{Li}_{0.60}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (c)  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (d)  $\text{Li}_{0.62}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{0.23}\text{O}_2$ , (e)  $\text{Li}_{0.59}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.91}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ , (f)  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.82}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ , (g)  $\text{Li}_{0.60}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_2$ . Copyright © 2013 Elsevier.

時間処理することで行った。さらに、Li 量を増やすために、イオン交換体について、2 倍量の LiI を溶解した  $80^\circ\text{C}$  のアセトニトリル中で 5 時間処理を行った。このリチウム挿入反応は、次の化学式 (I) で説明された。



まずイオン交換後の  $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_{0.82}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$  の XRD パターンに対してリートベルト解析を行った。その結果、層状岩塩型の O3 構造で矛盾なく説明される XRD パターンであることから、Ti だけの置換に対して Ti と Ni の置換によって O3 型構造を維持することが明らかとなった (Fig.12)。この試料に対して Li イオン挿入を実施した粉体試料の SEM 写真を Li

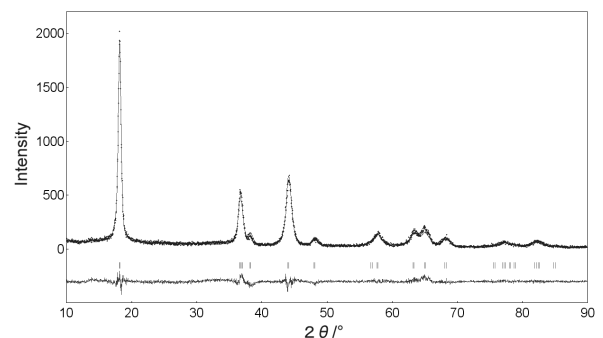


Fig.12 Rietveld refinement pattern for  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ion exchanged  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.82}\text{Ni}_{0.10}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ . Copyright © 2013 Elsevier.

オン挿入前の粉体と共に Fig.13 に示す。最高温度 500 °C での前駆体の焼成温度が最も高いことから、100 °C 以下の低温で実施したイオン挿入処理では粒子形状に変化はなく 100 nm 程度の一次粒子から形成されるままであることが確認された。Li<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ni<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub> の充放電曲線を Fig.14 に示す。電流密度 30 mA·g<sup>-1</sup>、電圧範囲 2.0~4.8 V の充放電試験の結果、初回充電容量は 250 mAh·g<sup>-1</sup>、放電容量 244 mAh·g<sup>-1</sup>、充放電効率は 98 % であり、高容量であることが確認された。また、可逆性も高く、40 サイクル後においても 200 mAh·g<sup>-1</sup> 以上の放電容量を維持することができた。

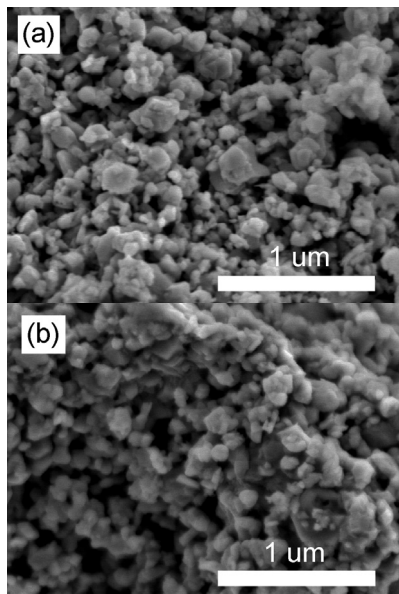


Fig.13 SEM images of Li<sub>x</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ni<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub>: (a)  $x = 0.6$  after Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> ion exchange and (b)  $x = 1.0$  after chemically Li<sup>+</sup> ion insertion. Copyright © 2013 Elsevier.

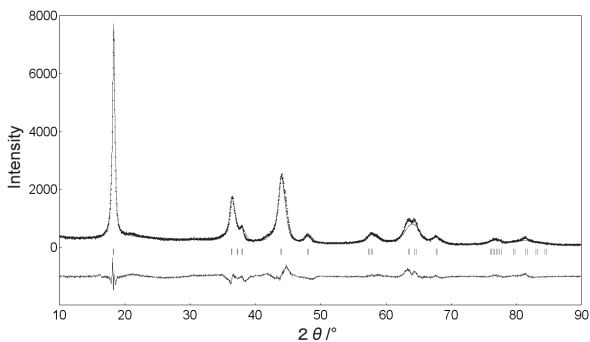


Fig.14 Rietveld refinement patterns for chemically Li-ion inserted Li<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ni<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub>. Copyright © 2013 Elsevier.

さらに、対極をグラファイトとしたフルセルでの評価を行った結果を Fig.15 に示す。負極の SEI 形成が原因と考えられる不可逆容量が認められたものの、初回放電容量は 200 mAh·g<sup>-1</sup> 以上であり、実電池構成を視野に入れた電池構成の試作においても高容量が発現可能であることが確認された [17]。正極と負極の電極構成の最適化や電解液の検討、セルのエイジングに関する知見を深めることで、放電容量をさらに高められる余地があると推察される。サイクル試験の結果、

サイクルを重ねるとスピネル化は完全には抑制されておらず、更なる組成の最適化が必要と考えられるが、平均放電電位は、3.5 V とやや低いものの、240 mAh·g<sup>-1</sup> 程度の高容量が得られる材料ポテンシャルは、今後の正極材料開発において、重要な知見となると考えられる。O3 型の層状岩塩型正極材料で Mn が遷移金属の半分以上を占める系は、本稿で紹介する Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>イオン交換処理と Li イオン挿入処理によってのみ得られる物質であり、その製造プロセスの今後の展開によっては Mn の低コストと高容量を両立した材料系として確立する可能性を秘めている。

一方、製造プロセスの探索とともに解明する必要がある課題が、層状岩塩型材料がスピネル型へと動的に転移していくメカニズムである。充放電を繰り返しつつ構造が変化する過程は、結晶構造解析のように原子配列が周期的であることを前提とした手法では困難を極めており、周期性を仮定しない局所構造解析に関する解析手法が必須である。近年、急速に局所構造解析方法がいくつも確立され始めており、これらの手法を取り入れることで、本系に限らずに旧来から問題であったスピネル型への転移を根本的に解決できる糸口が見出されるかもしれない。

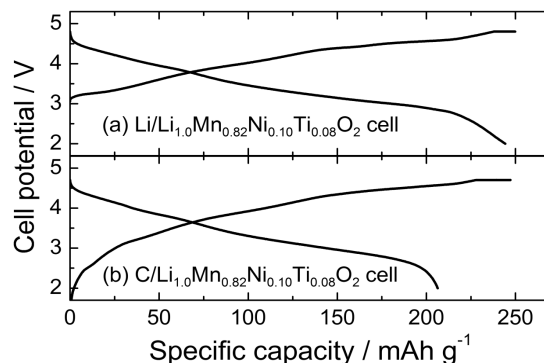


Fig.15 First charge and discharge curves for (a) the Li/Li<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ni<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub> half-cell and (b) C/Li<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ni<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub> full-cell. Copyright © 2013 Elsevier.

#### 4. おわりに

本解説において、著者の研究グループでの新規高容量正極材料開発についての最近の取り組みを紹介した。ソフト化学合成法を用いることで、準安定状態の新規物質を見出すことに成功した。特に、イオン交換法とその後のリチウムイオン挿入処理を併用することによって得られる物質群は、熱処理による特性の変化や残留した Na の最適化などあらためて精査する課題の多い研究対象である。ソフト化学合成法による実用材料の合成プロセスを実現することは次世代に要求される正極材料の特性を達成し得るため、リチウムイオン二次電池正極材料のブレークスルーとなり得ると考えている。

#### 謝辞

本研究は、NEDO 委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」(Li-EAD プロジェクト, H19~H23)の支援により、株式会社田中化学研究所との共同研究で実施された。関係各位に深く感謝します。また、本研究を進めるに際して多くの示唆を与えてくださった国立研究開発法人産業技術総合研究所の田淵光春博士に厚く御礼申し上げます。

†現所属：東京理科大学理工学部工業化学科，278-8510 千葉県野田市山崎 2641

## References

- 1) 秋本順二, 電気化学セミナー1 最先端電池技術 2013, 電気化学会, **2013**, p.65.
- 2) J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, K. Kawaguchi, K. Dokko, I. Uchida, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2984.
- 3) W. G. Mumme, *Acta Cryst.*, **1968**, *B24*, 1114.
- 4) J. Akimoto, J. Awaka, Y. Takahashi, N. Kijima, M. Tabuchi, A. Nakashima, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, *8*, A554.
- 5) J. Awaka, J. Akimoto, H. Hayakawa, Y. Takahashi, N. Kijima, M. Tabuchi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **2007**, *174*, 1218.
- 6) J. Akimoto, Y. Takahashi, N. Kijima, Y. Gotoh, *Solid State Ionics*, **2004**, *172*, 495.
- 7) J. Akimoto, H. Hayakawa, N. Kijima, J. Awaka, F. Funabiki, *Solid State Phenom.*, **2011**, *170*, 198.
- 8) M. M. Doeff, M. Y. Peng, Y. Ma, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, L145.
- 9) A. R. Armstrong, H. Huang, R. A. Jennings, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 255.
- 10) 秋本順二, 船曳富士, 阿波加淳司, 木嶋倫人, 早川博, セラミックス, **2010**, *45*, 148.
- 11) K. M. Shaju, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 633.
- 12) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Akimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A297.
- 13) A. R. Armstrong, P.G. Bruce, *Nature*, **1996**, *381*, 499.
- 14) J. M. Paulsen, J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **1999**, *126*, 3.
- 15) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Akimoto, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1478.
- 16) N. Ishida, H. Hayakawa, J. Akimoto, H. Shibuya, J. Imaizumi, *Key. Eng. Mater.*, **2013**, *566*, 123.
- 17) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Akimoto, *J. Power Sources*, **2013**, *244*, 505.