

LiMn_{2-x}M_xO₄ (M = Y, Ce) 電極の作製と電気化学的特性

武内 康正*・梅田 孝男*
諸我 孝之**・高島 正之***

Preparation of LiMn_{2-x}M_xO₄ (M = Y, Ce) electrodes and its Electrochemical Properties

Yasumasa Takeuchi, Takao Umeda,
Takayuki Moroga and Masayuki Takashima

The quaternary spinels LiMn_{2-x}M_xO₄ (M=Y,Ce), which has the structure that Mn is partly replaced by M (x=0~0.3), were prepared and the electrochemical properties of these compounds as a positive electrode characterized. The spinel compounds were prepared at the range of temperature from 350 to 900°C using tartaric acid and metal acetate as starting materials. The charge and discharge experiments of the electrodes were carried out in PC-DME solution containing 1M-LiClO₄.

When the M shows Ce in LiMn_{2-x}M_xO₄ with x=0.1 at 700°C, electrochemical properties of the compound gave the best result obtained in this study. On the other hand, when the M shows Y in LiMn_{2-x}M_xO₄ with x=0.05 at 700°C, that of the compound also gave the best result obtained in this study.

1. 緒 言

近年のエレクトロニクスの進歩はめざましいものがある。電子機器の小型化・軽量化・高性能化に伴って、それらの機器の電源として高エネルギー密度で、長寿命の電池の開発が強く望まれている。また、資源の有効利用と環境を守るため、クリーンで充放電可能な新しい二次電池の開発が期待されている。このような背景から、高性能二次電池の実用化を目指してリチウム電池の二次電池化の研究開発が盛んに行われている。正極材料として研究の対象になっているスピネル LiMn₂O₄ は、他の正極材料例えば LiCoO₂, LiNiO₂ などに比べて理論容量が低く、充放電のサイクル回数が多くなるに従って容量低下が大きくなる。これは、Mn³⁺の溶解、充電時における構造の不安定化、および放電末期における粒子表面でのヤーン・テラー効果[(Mn³⁺/Mn⁴⁺)>1]などが原因であるとされている¹⁾。この問題を解決する目的で、スピネルの Mn の一部を他の金属元素で置換することが、多くの研究グループで行われている。

本研究では、低電圧域における分極を抑制する目的で、金属酢酸塩および酒石酸を出発物質として用いた。一方、置換元素 M を希土類元素である Y(Yttrium), Ce(Cerium)とし、LiMn_{2-x}M_xO₄(x=0, 0.05, 0.1, 0.3)を合成した。これらの試料を基にしてセルを組み立てて充放電実験を行ないサイクル特性などの電気化学的特性を検討した。

なお、物性測定として正極活物質の電導度測定、および粉末 X 線回折測定を行ない、充放電前後の結晶構造変化と充放電特性との関係を調べた。我々が前報²⁾で報告した置換元素 M=In(Indium)の結果との比較についても併せて報告する。

* 応用理化学科 ** 応用理化学専攻大学院生 *** 福井大学工学部

2. 実験方法

2. 1 試料の合成方法

出発物質は酒石酸および金属酢酸塩とし、①酒石酸(ナカライテスク社製)、②酢酸マンガ四水和物(関東化学社製)、③酢酸イットリウム(添川理化学社製)または酢酸セリウム(ナカライテスク社製)、④酢酸リチウム二水和物(関東化学社製)の4種を用いた。これらをモル比 ①:②:③:④=3:(2-x):x:1となるように精秤した。ここで $x=0, 0.05, 0.1, 0.3$ とした。 $x=0$ はスピネル LiMn_2O_4 試料の合成を意味し、 $x=0.05, 0.1, 0.3$ はそれぞれ置換量を2.5, 5, 15%としたことに相当する。次いで前報²⁾と同様に、酒石酸のエタノール溶液および上記酢酸塩のエタノール溶液を調整して混合後、定温乾燥機(Advantec社製)内で 50°C 、20時間熟成した。次に粉碎後、定温乾燥機で 290°C 、24時間予備焼成を行なった。更に、粉碎後電気管状炉(Advantec社製)中にて $500\sim 900^\circ\text{C}$ で5時間処理(冷却速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$)した。なお、焼成はすべて大気下で行った。

2. 2 測定方法

2. 2. 1 セル構成

前報²⁾に準じて、正極活物質(上記合成試料)とアセチレンブラック、テフロン粉末を5:4:1(重量比)となるように秤量した。これを圧延して正極缶に乗せ、Niメッシュとセパレーターを乗せて $100\text{kg}/\text{cm}^2$ で10分間プレス後、真空含浸して24時間静置し作用極とした。一方、参照極および対極には金属Li箔を使用した。

電解液には 1M-LiClO_4 を含むプロピレンカーボネート(PC):1,2-ジメトキシエタン(DME)=1:1の溶液(水分20ppm以下)を用いて実験に供した。セル(Fig. 1)はArバッチしたパック中で組み立てたが、このセルは密閉型3電極セル(北斗電工製:F型セル)で、大気中で充放電試験が可能である。

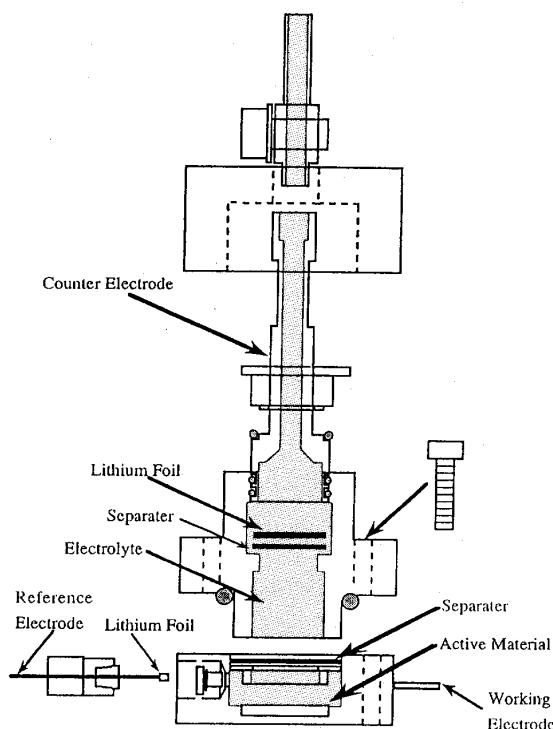


Fig.1 Schematic illustration of sealed three electrode cell.

2. 2. 2 充放電試験と物性測定

充放電試験には北斗電工製充放電装置(HJ-201B)を用い、大気中 25°C 、電流値を 5.0 mA/g として $2.0\sim 4.3\text{ V}$ の範囲で1サイクル実験を、 $3.0\sim 4.3\text{ V}$ の範囲で繰り返し実験を行ない、それぞれの充放電挙動・サイクル特性を調べた。

充放電前後の構造変化を調べるために、粉末X線回折測定は、島津製作所製X線発生装置(ZD

—3As.ゴニオメータ VG—108R) を用いて次の条件で行った。

Target : Cu K_α, Filter : Graphite monochromator, Voltage : 30 KV, Current : 20 mA
Divergence slit : 1 deg, Receiving slit : 1mm, Scattering slit : 0.3 deg, Time constant : 2 sec, Scanning speed : 2 deg/min.

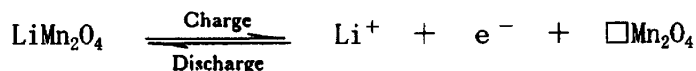
電導度は、試作した装置によって粉末正極活物質の抵抗値を測定し、計算により求めた。なお各試料の水分を一定にするため 120℃において加熱保持した後、一定の真空下で室温(約 25℃), 100℃および 150℃における抵抗値を測定して電導度を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 スピネル LiMn₂O₄ の生成と充放電特性

予備焼成(290℃)した試料および 350~900℃での試料の処理法については前報²⁾で詳細に報告した。本研究により試料の合成処理温度が高くなるに従って、スピネルに相当するピークが強度を増すことがX線回折測定によって認められた。また、種々の合成温度における試料の1サイクルおよび繰り返し充放電実験の結果、最もスピネルの発達した 900℃の試料よりも 700℃の試料の方が良い充放電特性を示した。Fig. 2 に繰り返し実験の結果²⁾を示した。まず、900℃の試料は明らかに他の試料よりも充放電量が劣っている。700℃の試料は2回目および3回目の放電量の低下が少なく、充放電効率も毎回 93%台と安定している。一方、500℃の試料では放電量の低下も大きく、充放電効率も 90%台と前者よりやや低い。

なお、上記繰り返し実験の範囲におけるスピネル LiMn₂O₄ の充放電反応は、



と表わされる^{3), 4)}。

ここに、□は Li⁺ の空孔、Mn₂O₄ はスピネル骨格構造で J.C.Hunter が λ MnO₂ と名付けたものである⁵⁾。また、この反応の理論電気量は 148 mAh/g となる。

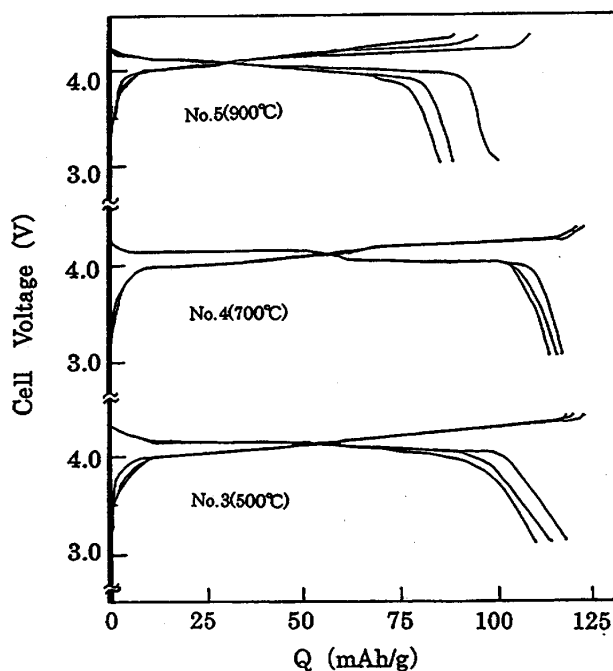


Fig. 2 Charge-discharge curves by using LiMn₂O₄ samples obtained at 500, 700 and 900℃.

3. 2 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 試料の充放電特性

3. 2. 1 Y 置換 ($\text{M}=\text{Y}$) 試料の充放電特性

Y の置換量 (x) を、0.05, 0.1, および 0.3 とした試料 (以下 Y0.05, Y0.1, および Y0.3 と記す) を作製した。なお、合成温度はスピネル試料との比較のため、500, 700 および 900℃ とした。3.0 ~ 4.3 V の範囲で充放電実験 (3 回の繰り返し) を行ない、500℃ における結果を Fig. 3 に示した。

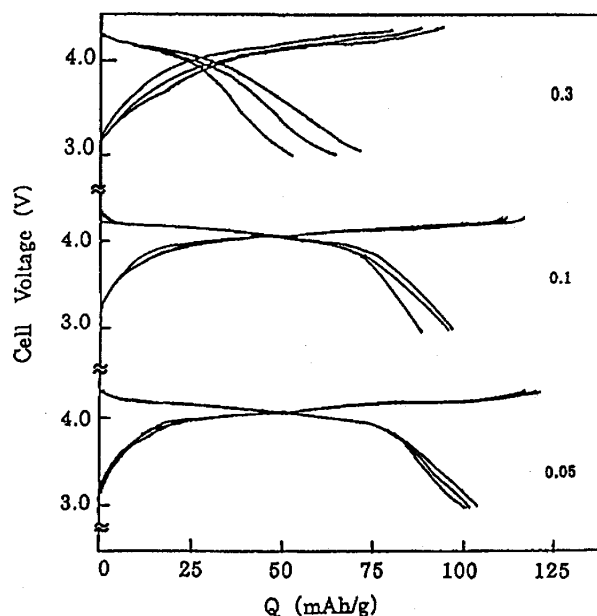


Fig.3 Charge-discharge curves by using $\text{LiMn}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ samples obtained at 500°C. ($x=0.05, 0.1, 0.3$)

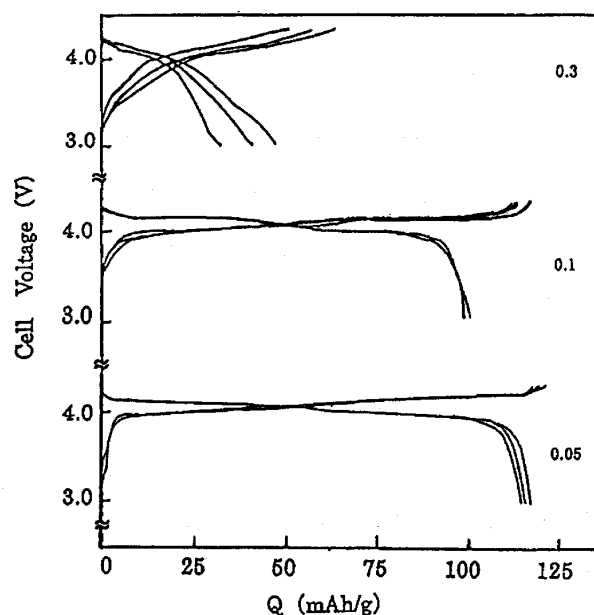


Fig.4 Charge-discharge curves by using $\text{LiMn}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ samples obtained at 700°C. ($x=0.05, 0.1, 0.3$)

まず、Y0.05 と Y0.1 試料は、充電・放電ともに類似した挙動を示したが、放電量は共に 100 mAh/g 程度であり、充放電効率もそれぞれ、85 および 80% と低い値を示した。一方、Y0.3 試料では、充電量・放電量共に 100 mAh/g 以下であり、充放電効率も 71% とさらに低下している。

次に、700℃ における充放電実験の結果を Fig. 4 に示す。Y0.05 と Y0.1 試料を用いると、充電量・放電量は共に 100 mAh/g 以上となり、合成温度の上昇、即ち、スピネルの発達度の上昇に伴って良い結果が得られたものと推察できる。

細部を見ると、充電・放電挙動が共に 4.0V 付近で長く推移しており、Y0.1 試料では充放電効率は低いものの、87% まで上昇した。また、Y0.05 試料では充電量の平均が 120 mAh/g (理論値の 81%)、放電量の平均が 116 mAh/g (理論値の 75%) であり、充放電効率の平均も 96% まで上昇し、性能の向上が認められた。

なお、Y0.3 試料は Fig. 4 の結果から逆に一層の劣化が明白になった。900℃ における図は省略したが、いずれの試料も充電量と放電量のいずれも 100 mAh/g 以下であった。しかし、Y0.05 および Y0.1 試料における充放電効率はいずれも 90% 台であり、スピネル試料よりも充放電効率が改善されていることは注目すべきことである。

3. 2. 2 Ce 置換 (M=Ce) 試料の充放電特性

Ce の置換量 (x) を、0.05, 0.1, および 0.3 とした試料 (以下 Ce0.05, Ce0.1, および Ce0.3 と記す) を作製した。なお、合成温度は Y 置換試料と同様に、500, 700 および 900℃ とした。3.0~4.3V の範囲で充放電実験 (3 回の繰り返し) を行ない、500℃ における結果を Fig. 5 に示した。

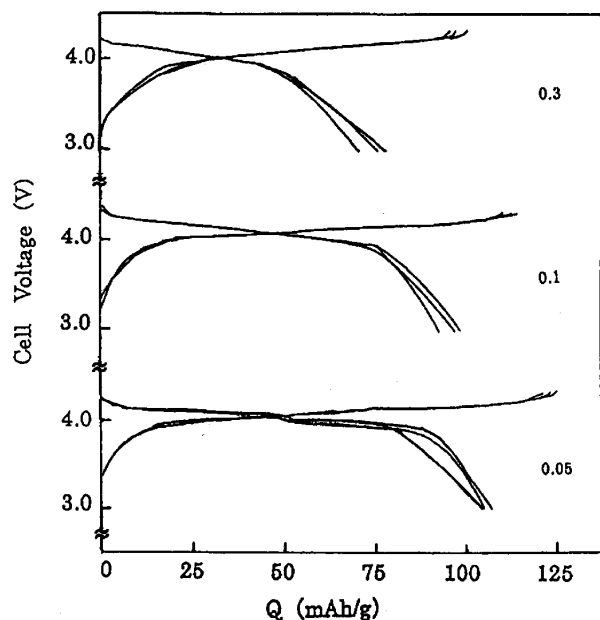


Fig.5 Charge-discharge curves by using LiMn_{2-x}Ce_xO₄ samples obtained at 500°C. (x=0.05, 0.1, 0.3)

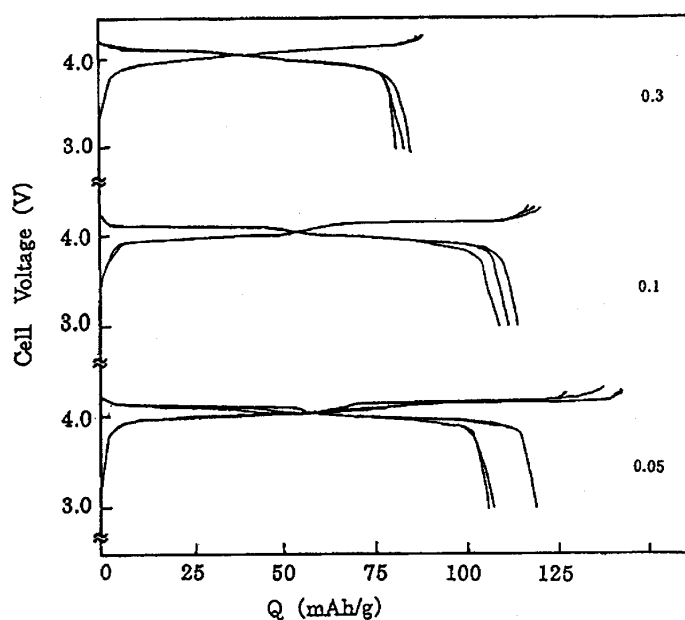


Fig.6 Charge-discharge curves by using LiMn_{2-x}Ce_xO₄ samples obtained at 700°C. (x=0.05, 0.1, 0.3)

いずれの試料も似た挙動を示している。しかし、Ce0.05 > Ce0.1 > Ce0.3 の順に充電量および放電量が減少しており、且つ決して高い容量であるとは言えない。なお、充放電効率をみると、Ce0.3 試料の平均が 78% であるのに対して、他の 2 つの試料は共に平均が 86% と優位ではあるが、挙動と併せて考えると良いとは言えない。つぎに、700℃ における結果を Fig. 6 に示す。Ce0.05 試料における充電量はかなり増加しているが、2 回目以降の低下が放電量も含めて大きいことから、安定性に欠けていると考えられる。Ce0.1 試料は、安定した挙動を示しており、充放電量も 100mAh/g 以上である。また充放電効率の平均も 94% と最も良い結果を得た。一方、Ce0.3 試料における充放電効率の平均は 93% と、前者に近い値であり且つ安定した挙動ではある。しかし、充電量および放電量の平均はそれぞれ 88 mAh/g (理論値の 59%)、82 mAh/g (55%) に過ぎず、十分な容量を得られなかった。なお、Y 置換の場合と同様に 900℃ における図は省略したが、充電量および放電量はともに 90 mAh/g 以下であり、Ce0.05 > Ce0.1 > Ce0.3 の順であった。しかし、充放電効率を見ると、いずれも 95% 以上であり、容量の低下は認められるものの満足のいく効率を示した。

3. 2. 3 置換試料 (M=Y, Ce, In) による特性比較

500, 700, および 900℃ における各置換試料の特性の中で、充放電量が共に 100 mAh/g 以上あり、且つ充放電効率が良い結果を得た。これは 700℃ の処理温度で置換量が 0.05, 0.1 の場合

であることが示された。そこで、前報²⁾で報告した In 置換試料による結果を引用して、併せて特性などの比較検討を行った。置換量 0.05 と 0.1 試料の充放電曲線を、それぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示した。処理温度はいずれも 700°C である。

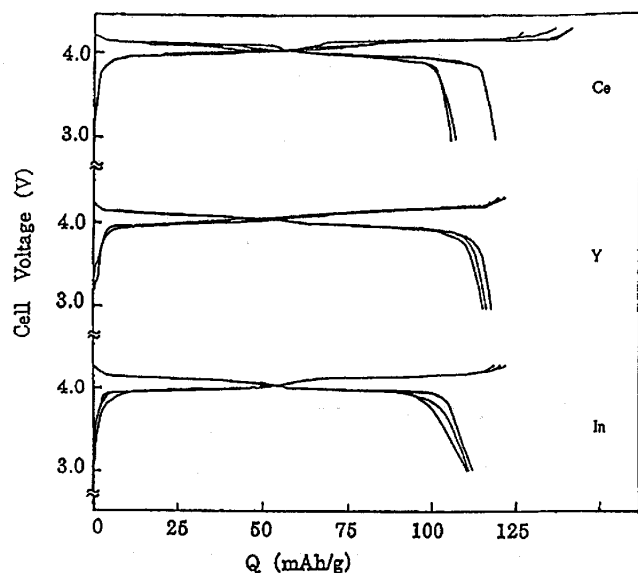


Fig. 7 Charge-discharge curves by using $x=0.05$ in $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ samples obtained at 700°C. (M= Y, Ce, In)

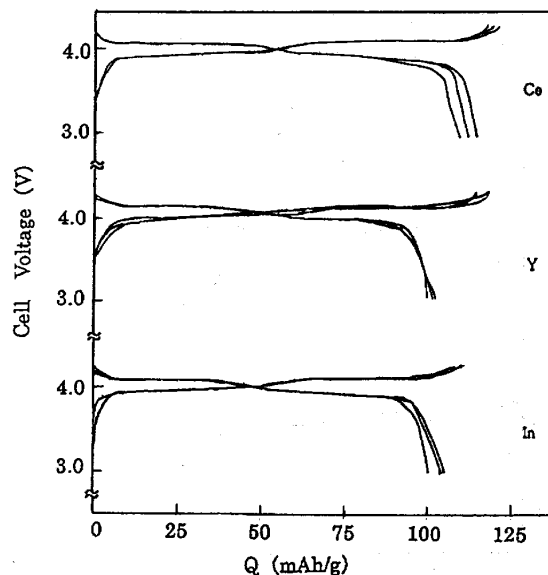


Fig. 8 Charge-discharge curves by using $x=0.1$ in $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ samples obtained at 700°C. (M= Y, Ce, In)

Fig. 7 に示すように Ce0.05 試料は充電量が最も大きいですが 2 回目以降の低下も大きく安定性に欠けていることを示した。また充放電効率の平均も 80% 台である。Y0.05 試料は非常に安定した挙動を示した。充電量と放電量の平均も、既述した通り、それぞれ理論値の 81%、75% と高く、充放電効率の平均も 96% と高い水準を示した。一方、前報で詳述した In0.05 試料を見ると、安定性および充電量に関しては Y のそれと同等と判断できるが、放電量がやや劣っていることが判る。

しかし、Ce0.05 試料と比較すると安定性などの面から優位であると判断できる。即ち、総合的に特性評価を行うと $Y > (\text{In}) > \text{Ce}$ の順に良い結果が得られたものとする。なお、前報引用による In に () を付して表わし、比較した。

掛谷ら⁶⁾の報告によると、希土類元素で置換した場合、Ce 置換試料のサイクル特性向上が最も良い、と報告している。我々の結果は Ce 置換試料よりも Y 置換試料の方が、サイクル特性向上が認められ、掛谷らの結果とは異なる結果が得られた。これらのことから、置換量を変化させることにより、同じ元素の置換試料でも充放電量や充放電効率が変わることが判明し、一層の究明・研究が必要であると思われる。

次に、Fig. 8 に示すように、置換量 0.1 試料については、充電量と放電量それぞれに若干の差異は認められるものの、安定した挙動を示した。充放電効率の平均を見ると、In0.1 試料=95%、Ce0.1 試料=94%、Y0.1 試料=87% であり、総合的に特性評価すると $(\text{In}) > \text{Ce} > \text{Y}$ の順に良い結果が得られた。この置換量の場合は、掛谷ら⁶⁾の報告と一致していることが示された。

3. 2. 4 X線回折測定結果

700℃試料における置換量が 0.05 の場合、Ce よりも Y の充放電量が良い結果を得た。このことを確認する目的で、X 線回折測定により充放電前後の構造変化を調べた。

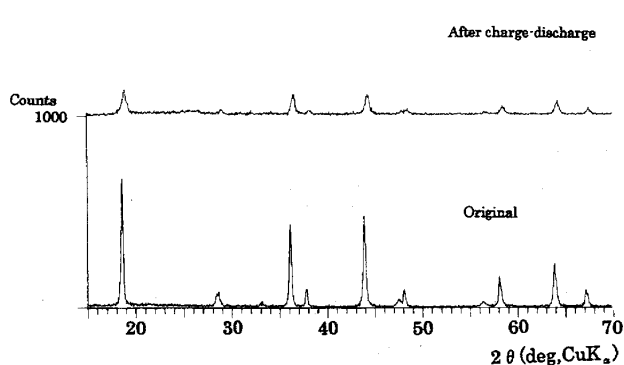


Fig.9 XRD patterns before and after charge-discharge for x=0.05 in LiMn_{2-x}M_xO₄ samples obtained at 700℃. (M= Ce)

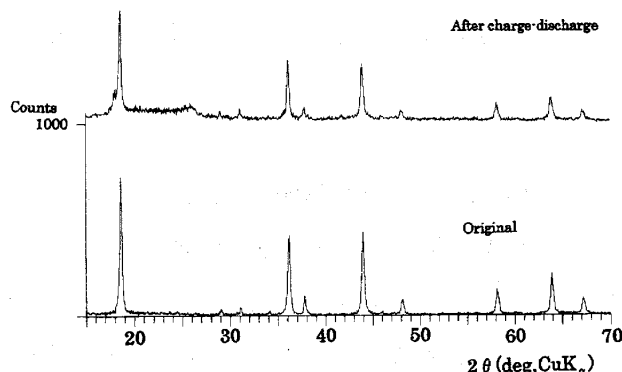


Fig.10 XRD patterns before and after charge-discharge for x=0.05 in LiMn_{2-x}M_xO₄ samples obtained at 700℃. (M= Y)

Fig.9 は Ce0.05 の試料における、充放電前後の X 線回折を測定した結果である。充放電前 (Original) のピークに比べて、充放電後のピークの減衰がはっきりと示されている。即ち、充放電前後における構造変化の大きいことが確認された。一方、Fig.10 は Y0.05 の試料における X 線回折図である。充放電後のピークの減衰は認められるものの、Fig.9 に比べればわずかであると言える。つまり、構造変化の割合が少ないことを示している。これらのことからサイクル特性は、充放電前後における構造変化の割合と密接に関係していることを確認した。なお、本研究による置換試料の充放電前後における構造変化は、スピネル試料におけるそれ²⁾よりも抑制されることが示された。

3. 3 電導度測定結果

Fig.11 に 700℃の試料における電導度測定結果の一例を示す。一定の真空下 25, 100, および 150℃における抵抗値を測定し、計算により求めた値である。In については前報²⁾より引用した。まず置換量 0.05 の試料を比較すると、Y>(In)>Ce の順に電導度が良くなっている。これは、既述した充放電量および充放電効率の良い順と一致している。特に、本研究により Y が Ce よりも明らかに良い電導度を示したことは意義がある。一方、置換量 0.1 の試料を比較すると、電導度は(In)>Ce>Y の順に良い結果を示した。置換量の変化によって、Y と Ce の電導度も逆転しており、

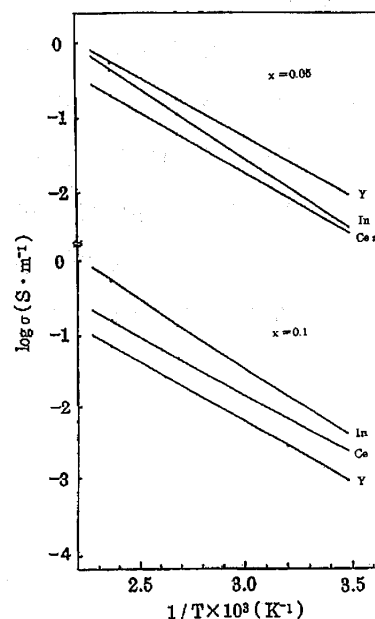


Fig.11 Electrical conductivities of x=0.05, 0.1 in LiMn_{2-x}M_xO₄ samples obtained at 700℃. (M= Y, Ce, In)

充放電特性評価などの裏付けにもなった。なお、両図に共通した点として、In の温度変化に伴う影響（左上がりの勾配）が Y や Ce に比べて大きい。このことは本研究によって得られた知見であり、注目すべき結果となった。なお、500℃と 900℃の試料および置換量 0.3 の試料(含、700℃試料)において充放電量などの低下が認められたが、いずれの試料共電導度も低下した(図省略)。これらの結果は、意義ある知見であると考ええる。

4. 結 語

1. 酒石酸と金属酢酸塩を出発物質として、スピネル試料を合成した。得られたスピネル試料は低電圧域における分極の抑制が認められた。
2. スピネル LiMn_2O_4 の Mn の一部を Y, Ce で置換した場合、500℃, 700℃および 900℃のいずれの合成温度においても、充放電前後の構造変化は、スピネル試料のそれよりも抑制されることが示された。
3. 700℃で作製されたスピネル試料は、充放電容量および充放電効率のいずれも高い値を示した。特に置換量が 0.1 (5%) の場合、これらの値は Ce の方が Y より高くなり、置換量が 0.05 (2.5%) の場合、逆に Ce より Y の方が高い値が得られた。また、電導度測定の結果も、同様の結果が得られた。
4. 900℃の試料のうち、置換量が 0.05 と 0.1 の試料は、Y と Ce のいずれの場合にも充放電容量は 100 mAh/g 以下となり低い値を示した。しかし、充放電効率は Y と Ce のいずれも 90% 台と高い値を示し、また電導度も比較的高い値を示した。これらの結果から、本研究によって調整したスピネル試料の電気化学的特性は、これまでの電極のそれと比べ、さらに向上した知見を得た。

参考文献

- 1) Y.Xia, H.Noguchi, and M.Yoshio, *J. Solid State Chem.*, **119**, 216(1995).
- 2) 武内、梅田、諸我、高島、福井工業大学研究紀要, **32**, 261(2002).
- 3) T.Ohzuku, M.Kitagawa, and T.Hirai, *J.Electrochem. Soc.*, **137**, 769(1990).
- 4) 平井竹次、小槻 勉、電気化学, **59**, 732(1991).
- 5) J.C.Hunter, *J.Solid State Chem.*, **39**, 142(1981).
- 6) 掛谷、三原、松田、電気化学会第 69 回大会講演要旨集, pp6(2002).

(平成 14 年 11 月 26 日受理)