

金属酢酸塩からの $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_x$, $X \leq 4$, の合成と電気化学的特性

武内 康正*・梅田 孝男*
諸我 孝之**・高島 正之***

Electrochemical Properties of $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_x$, $X \leq 4$, Synthesized from Metal Acetate

Yasumasa Takeuchi, Takao Umeda,
Takayuki Moroga and Masayuki Takashima

The recent development of the electronics is accompanied with improvement of performance of electronic equipments, and decrease in size and weight of them. Many of the electronic equipment are supplied with energy by using a secondary battery, and then the research of the battery has been carried out for developing the battery with higher energy density. In the present study, the effect of the synthesizing temperature of spinel LiMn_2O_4 used as the cathode and the replacement of Mn in the spinel with 0.05~0.3In on the energy density of the lithium battery were investigated. The spinel were synthesized at 350~900°C from tartaric acid and metal acetate. The charge-discharge experiment was carried out in PC-DME solution containing 1M- LiClO_4 . The sample of In=0.1 in $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ synthesized at 700°C showed best electrochemical property.

1. 緒言

近年のエレクトロニクスの進歩は、電子機器の小型化・軽量化・高性能化に伴い、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に、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。リチウム電池は、電圧が3~4Vと高く、エネルギー密度も従来の電池の2~4倍もあり、放置状態での自己放電も少ないことなどから、リチウム電池の二次電池化の研究が盛んに行われている。ところで、将来のリチウム二次電池の正極素材としては、資源およびコストの面でマンガン酸化物が優位であり、なかでもスピネル $\text{Li}-\text{Mn}$ 酸化物が注目されているが、合成法や物性等の検討が不十分で研究の余地が残されている。

本研究では、酒石酸および金属酢酸塩を用いて¹⁾スピネル LiMn_2O_4 を種々の温度で合成(4種類)し、さらにMnの一部をIn(酢酸塩使用)で置換した試料(各温度で3種類、合計9種類)を合成した。このIn置換試料の合成温度は、スピネル試料の特性を考慮して決定した。これらの試料を基に正極活物質を作製してセルを組立て、充放電実験に供して電気化学的特性を検討した。なお、物性測定として電導度の測定、さらに粉末X線回析測定を行い、結晶構造変化と充放電特性との関連性などの検討を行ったので報告する。

* 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 試料の合成方法と物性測定

スピネル試料の合成：酒石酸（ナカライテスク社製）、酢酸マンガン四水和物（関東化学社製）および酢酸リチウム二水和物（関東化学社製）を、モル比3：2：1となるように精秤した。次いで酒石酸のエタノール溶液および上記二種の酢酸塩のエタノール溶液を調整して両溶液を混合すると、直ちにゾル化が起こる。定温乾燥機(Advantec 社製)内で50℃、20時間の熟成により、白色の前駆体粉末が得られた。粉碎後、定温乾燥機内で290℃、24時間予備焼成を行った。この黒色粉末をさらに粉碎後、アルミナボートに均一に入れて電气管状炉(Advantec 社製)の中央に置き、350～900℃で5時間処理（冷却速度1℃/min）した。焼成はすべて大気下で行い4種の試料を調整した。

Mnの一部をIn置換した試料の合成：Inの置換は0.05, 0.1, 0.3（モル比）となるように酢酸インジウム（添川理化学社製，40.6%）を精秤し、上記の方法に準じて合成した。予備焼成後の処理温度は、500, 700, 900℃とし9種の試料を調整した。

試料のX線回析は島津製作所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 : 30KV , Current : 20mA
Divergence Slit : 1deg , Receiving slit : 1mm , Scattering slit : 0.3deg , Time constant : 2sec
Scanning speed : 2deg/min.

また、各試料とも室温(25℃)、100℃および150℃における電導度を測定した。

2. 2 電気化学的測定

2. 2. 1 電極作製およびセルの組立て

電極は、次の手順でまず作用極を作製した。

- 1) 正極活物質（合成試料）とアセチレンブラック、テフロン粉末を重量比5：4：1となるように秤量。まず活物質とアセチレンブラックをめのう乳鉢で30分混合し、次いでテフロン粉末を加えて更に30分混合して正極合剤とする。
- 2) 正極合剤を0.16mmに圧延して16mmφを切り出し、正極缶に乗せてNiメッシュと多孔質ポリプロピレンのセパレーターを乗せ、100 kg/cm²で10分間プレスする。
- 3) Arバッチしたビニル製の無菌パック中で正極缶を電解液（後述）に浸しペルジャー

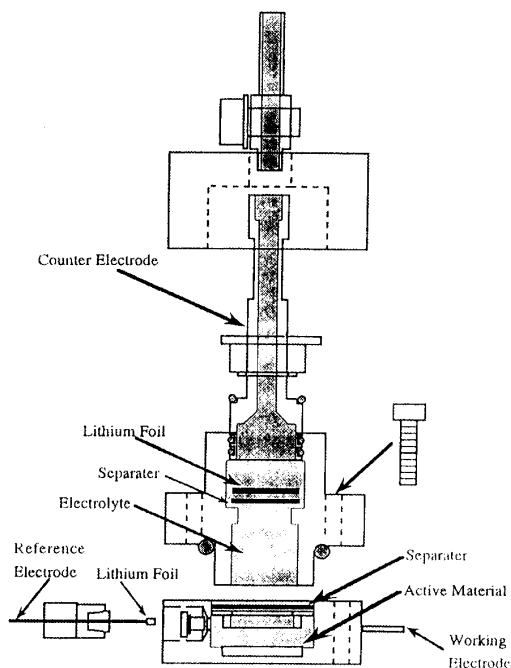


Fig.1 Schematic illustration of sealed three electrode cell.

を用いて真空含浸後、24 時間静置する。これを作用極とする。

- 4) 3) と同様に充分 Ar バッチしたパック中でセル(Fig.1)を組み立てる。このセルは密閉型 3 電極セル (北斗電工: F 型セル) で、大気中で充放電試験が可能である。なお、図に示すように金属 Li 箔を対極および参照極とする。

2. 2. 2 充放電試験

充放電試験には北斗電工製充放電装置(H J-201B)を用い、大気中 25℃、電流値 5.0mA/g として 2.0~4.3V の範囲で 1 サイクル実験を、3.0~4.3V の範囲で繰り返し実験を行い、それぞれの充放電挙動を考察した。

電解液には 1 M- 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) の 1 : 1 溶液 (水分 20ppm 以下) を用いて実験に供した。

3. 結果と考察

3. 1 スピネル LiMn_2O_4 の生成

290℃の予備焼成試料および 350~900℃で処理して得た試料の X 線回折図を Fig. 2 に示す。図中の番号は、試料 (生成物) 番号および合成温度を示している。○印で示した回折線の 2θ 位置は ASTM-35-782 (LiMn_2O_4 : 立方晶) のそれに比べて、低温で得た試料ほど高角側に見出されたが、ここでは一応 LiMn_2O_4 に属するものとした。なお、参考のために図の上部に LiMn_2O_4 の 4 強線に対応する面指数を表示した。

Fig.2 から、試料 1 (290℃) の回折図にはブロードではあるが、すでにスピネル LiMn_2O_4 の 8 本の特性ピークが認められる。すなわち、290℃の予備焼成の段階で既に LiMn_2O_4 が生成していると考えられる。さらに、試料 2 (350℃) から試料 5 (900℃) へと温度が上昇すると共にスピネル LiMn_2O_4 に由来するピークは徐々に低角側へとシフトし、且つその強度が増すことから、温度上昇と共にスピネル構造が発達していくことがわかる。すなわち、この焼成温度の上昇は、スピネル LiMn_2O_4 の

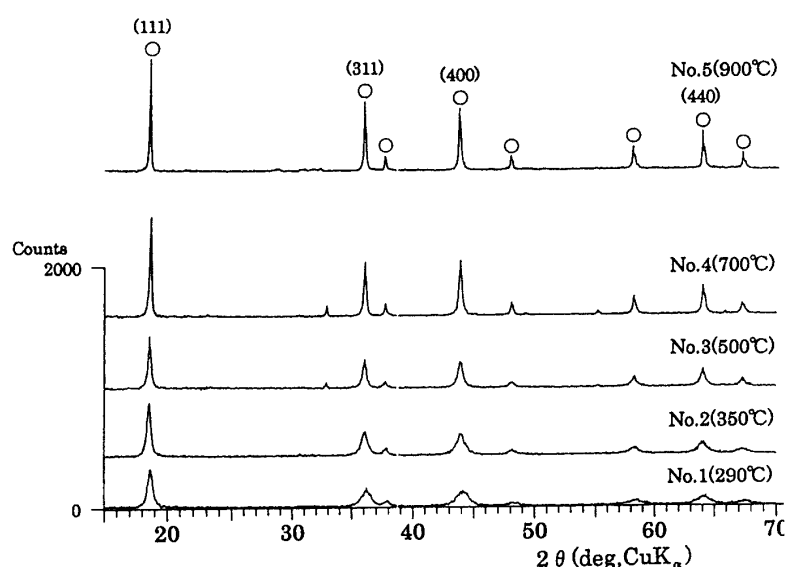
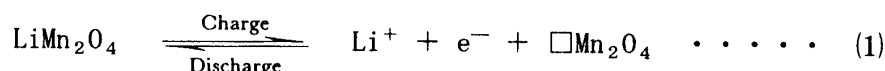


Fig.2 XRD patterns of the products synthesized from tartaric acid and metal(Li,Mn) acetate at various temperatures.

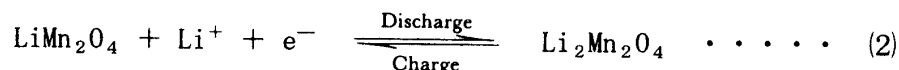
結晶化に関与しているだけであると考えられる。

3. 2 スピネル LiMn_2O_4 試料の充放電特性

各試料について 1 M LiClO_4 ·PC/DME(1:1) 溶液中、自然電位から 4.3V まで充電、ついで 2.0V まで放電した後、3.75V 付近まで充電する 1 サイクルの充放電挙動を調べた。その一例を Fig.3 に示す。横軸には、試料 1 g 当りの電気量 (mAh/g) とスピネル組成を $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ と表したときの X 値を示した。なお、スピネル LiMn_2O_4 の充放電反応は、高電圧域 ($0 < X < 1$) では



また、低電圧域 ($1 < X < 2$) では



と表される^{3),4)}。

ここに、 \square は Li^+ の空孔、 Mn_2O_4 はスピネル骨格構造で J.C.Hunter が λMnO_2 と名付けたものである⁵⁾。なお、反応(1)および(2)の理論電気量は 148mAh/g となる。試料 2, 3, 及び 4 の高電圧域での充電量は、それぞれ 110, 116 及び 129mAh/g と順次増大し、また 4.3~2.0V 間の放電量も 191, 226 及び 251mAh/g と大きくなっている。試料 3 及び 4 では、高電圧域での充電により $X=0.22$ (理論値の 78%) 及び $X=0.13$ (87%) まで、それぞれ固相からの Li^+ の引き抜きが進み、低電圧域では $X=1.7$ (理論値の 74%) 及び $X=1.8$ (82%) まで固相中への Li^+ のインターカレーションが進行する。高電圧域、低電圧域での両試料の差異は、スピネル構造の発達度の違いによるものと思われる。一方、試料 5 では高電圧域での充電量及び 4.3~2.0V 間の放電量共、他の試料に比べて少なくなっている。なお、いずれの試料共、低電圧域における分極が抑制されているが、津村らの報告¹⁾を裏付けたことになる。

つぎに、試料 3, 4 及び 5 を選び、3.0~4.3V の範囲で充放電

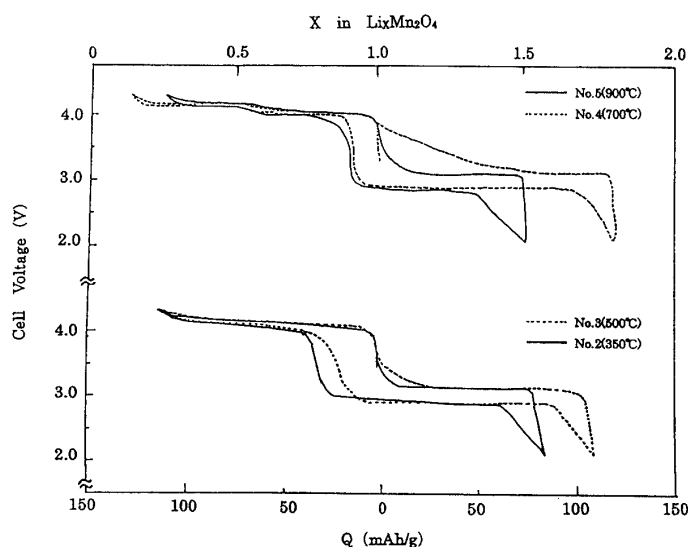


Fig.3 Charge-discharge cycling behavior for the products obtained at various temperatures.

実験（3回の繰り返し）を行った結果を Fig.4 に示す。まず、試料 3 と 4 を比較すると、1 回目の放電量は 116, 118mAh/g(理論値の 78%, 79%)と大差はないものの、充放電効率はそれぞれ 91, 93.2% である。さらに、2・3 回目をみると、試料 4 の放電量の落ち込みは少なく、充放電効率も 93% とほぼ一定である。また、試料 3 における放電量の落ち込みは大きい、充放電効率は 90% 台でやや低い安定している。一方、試料 5 では放電量、充放電効率共に他の試料よりも劣っていることは図から明らかである。

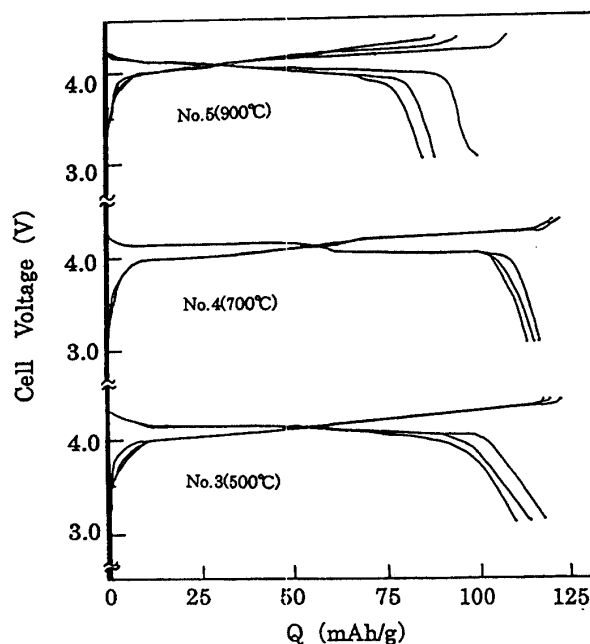


Fig.4 Charge-discharge curves by using LiMn_2O_4 samples obtained at 500, 700 and 900°C.

Fig.5 は試料 4 の、Fig.6 は試料 5 の充放電前後の X 線回折図である。試料 4 (700°C) では、3 サイクル後と比較すると全体的にやや減少しているものの、余り変わらない回折図を示しており、構造変化が微小であることを示している。一方、試料 5 (900°C) では、先に示した通り最もスピネルが発達しているが、充放電に伴い構造に大きな変化が認められる。これらのことは、スピネル試料の充放電特性がその構造変化と密接に関係することを示している。なお、試料 3 (500°C) における充放電前後の回折図をみると、試料 4 と同程度の減少であったため省略した。

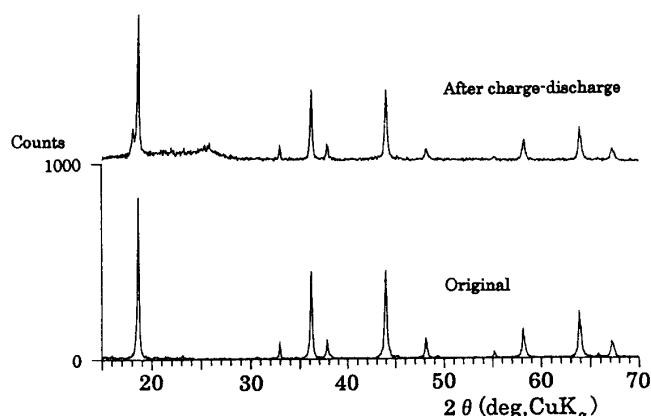


Fig.5 XRD patterns before and after charge-discharge for LiMn_2O_4 samples obtained at 700°C.

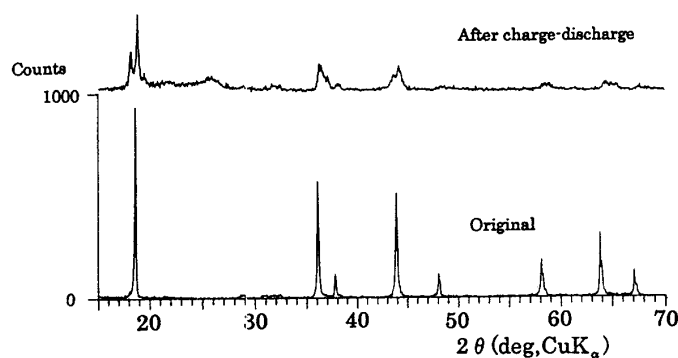


Fig.6 XRD patterns before and after charge-discharge for LiMn_2O_4 samples obtained at 900°C.

3. 3 $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ 試料の充放電特性

In の置換量を、0.05, 0.1, 0.3 とした試料（以下 In0.05, In0.1, In0.3 と記す）を作製した。なお、合成温度はスピネル試料における充放電特性の結果を考慮して、500, 700 及び 900℃とした。

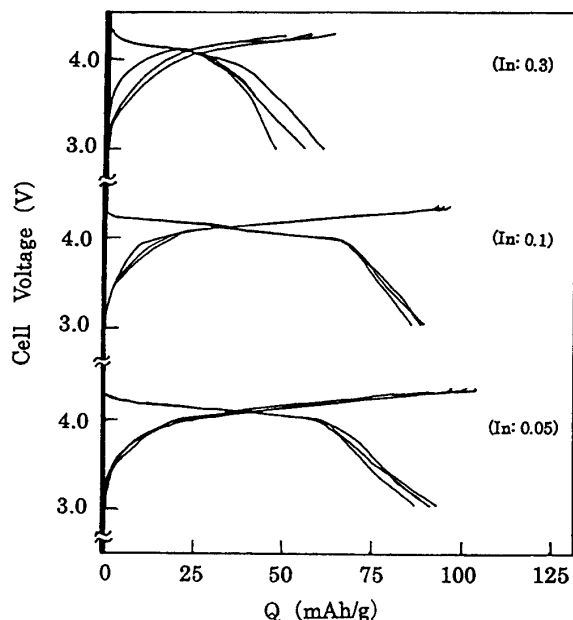


Fig.7 Charge-discharge curves by using $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ samples obtained at 500°C.

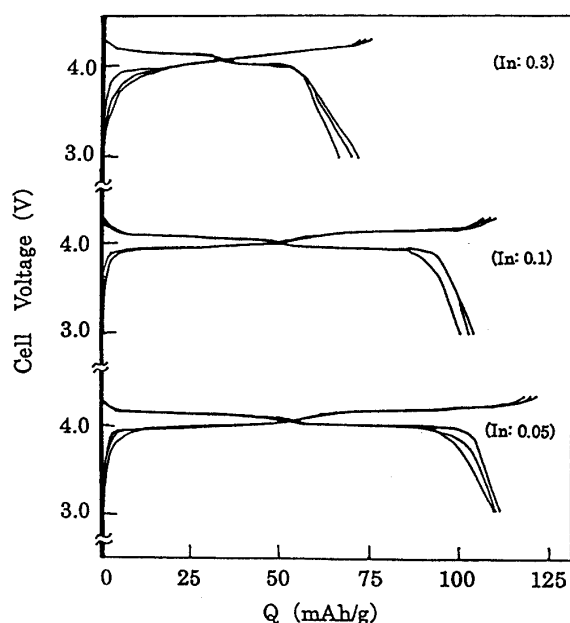


Fig.8 Charge-discharge curves by using $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ samples obtained at 700°C.

3.0～4.3V の範囲で充放電実験（3回の繰り返し）を行い、500℃における結果を Fig. 7 に示した。

まず、In0.05 と In0.1 試料は、充電・放電ともに類似した挙動を示し、充放電効率もそれぞれ 89 及び 90% と大差はない。しかし放電量はともに 100mAh/g 以下である。一方、In0.3 試料では、充電量・放電量共に 70 mAh/g 以下（理論値の 50% 以下）であり、充放電効率も低い。つぎに、700℃における結果を Fig. 8 に示す。In0.05 と In0.1 試料は、放電量がともに 100mAh/g 以上であり、合成温度の上昇（スピネルの発達度の上昇）に伴って良い結果が得られた。さらに細部を見ると、In0.05 試料における充電量の平均は 120mAh/g（理論値の 81%）、放電量の平均は 110mAh/g（74%）であり、充放電効率の平均は 91% である。また、In0.1 試料

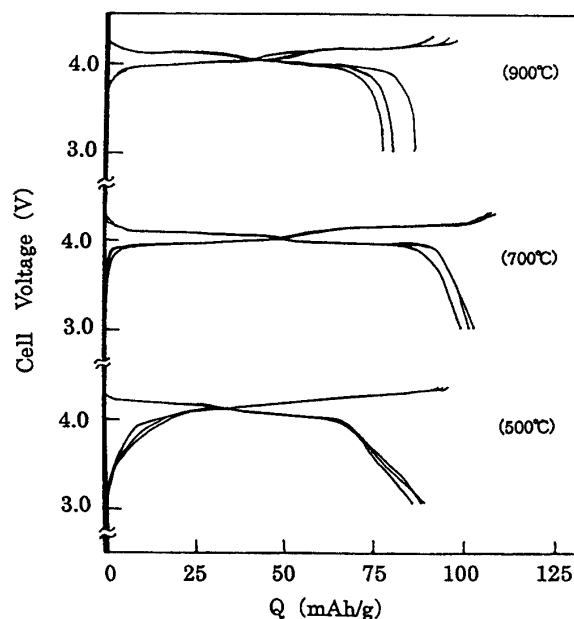


Fig.9 Charge-discharge curves by using In=0.1 in $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ samples obtained at 500, 700 and 900°C.

における充電量の平均は 109mAh/g (理論値の 73%)、放電量の平均は 102mAh/g (69%) であるが、充放電効率の平均は 94% である。即ち、 $\text{In}_{0.1}$ 試料が充放電量はやや少ないものの、充放電効率は良い結果が得られた。

そこで、わずかな差ではあるが、両温度の試料共 $\text{In}_{0.1}$ 試料の充放電効率が良いという結果を受けて、 900°C における $\text{In}_{0.1}$ 試料の充放電曲線を加え、その比較を Fig. 9 に示した。 700°C 試料における充電量・放電量が他の試料より良く、また先に述べたように充放電効率は 94% である。また、 500°C 試料のそれは 90% であるが、充電量・放電量共 100mAh/g 以下である。一方 900°C 試料では、1 回目の充電量は良いものの 2 回目以降の落ち込み、さらに放電量の落ち込みが目立っている。また、充放電効率も 80% 台である。しかし、スピネル試料のそれらよりも改善されている。

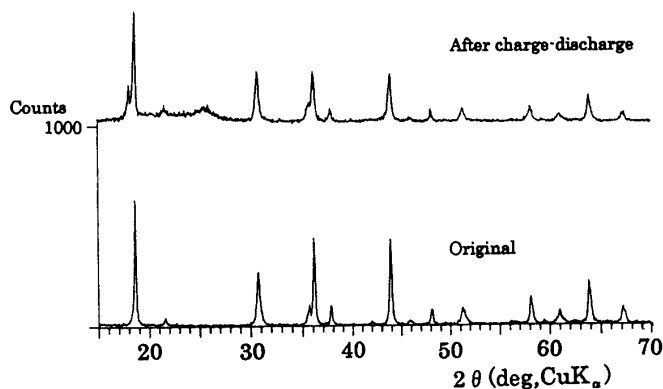


Fig.10 XRD patterns before and after charge-discharge for $\text{In}=0.1$ in $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ samples obtained at 700°C .

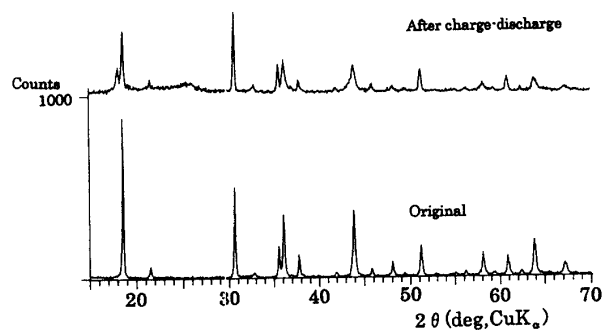


Fig.11 XRD patterns before and after charge-discharge for $\text{In}=0.1$ in $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ samples obtained at 900°C .

Fig.10 は 700°C 試料の、Fig.11 は 900°C 試料の充放電前後の X 線回折図である。両図を比較してみると、充放電後の減少はみられるが 900°C 試料の変化が大きいことが認められる。なお、Fig.11 と先の Fig.6 を比較した場合、いずれも大きい構造変化を示していることは既述したが、前者の方が変化の割合は少ないことが認められる。すなわち、スピネル LiMn_2O_4 の Mn の一部を In で置換することにより、構造変化が抑制されることが確認された。このことは、充放電挙動に現れている。

3. 4 電導度測定結果

Fig.12 に電導度測定結果の一例を示す。合成温度 500 および 700°C における各試料の比較であり、図中の番号は $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ の In の置換量によるものであるが、(1) ($\text{In}=0$) はスピネル試料を意味する。測定前に、各試料の水分を一定にするため 120°C において加熱保持した後、真空下 25 , 100 および 150°C における比抵抗値を測定し、計算により電導度を求めた。 500°C の場合、スピネル試料(1)が良い値を示し、In 置換した試料はいずれも劣った。このことは、充放電量が 100mAh/g 以下で充放電効率も良くなかったことと関連している。一方、 700°C の場合はすべて

の試料共、500℃における値より良くなっている。特に In 0.1 試料は、室温付近でスピネル試料よりやや劣っているものの、温度上昇と共に電導度も上昇していることが確認された。即ち、充放電容量の増加および充放電効率の上昇を裏付けたことになる。なお、両温度共に In0.05 試料は、他の試料に比べて温度上昇に伴う電導度の上昇率が大変良く、注目すべき結果となった。一方 In0.3 試料は、いずれもやや低い値を示している。900℃の結果は省略したが、500℃における結果に近い値が得られ、電導度の低下が認められた。

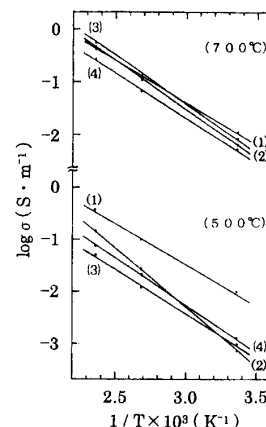


Fig.12 Electrical conductivities of $\text{Li}(\text{Mn} \cdot \text{In})_2\text{O}_4$ samples obtained at 500 and 700°C. ((1)In=0, (2)In=0.05, (3)In=0.1, (4)In=0.3)

4. 結 言

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、正極活物質とした場合、低電圧域における分極が抑制されることが確認された。
2. 290℃の予備焼成の段階で、すでにスピネル LiMn_2O_4 に由来する 8 本のピークが、やや高角側ではあるが認められた。また合成温度の上昇と共にこれらのピーク強度が増大し、スピネル構造が逐次成長していくことが確認された。
3. スピネル試料を使用した場合の充放電挙動をみると、最もスピネル構造の発達した 900℃試料よりも 700℃試料の方が良い挙動を示したが、電導度の違いが原因であると推察した。
4. スピネル LiMn_2O_4 の Mn の一部を In で置換した場合、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確認された。さらに 700℃における In 置換量 0.1 の試料が、充放電容量・充放電効率共に良い結果を得た。このことは、充放電前後の構造変化の割合が少ないこと、および電導度の良いことが起因していると判断した。なお、In 置換量 0.3 の試料はいずれの合成温度においても電導度が劣り、充放電挙動も良くないことから推察して、In 置換量と充放電特性に関する知見が得られたことは意義があった。

5. 謝 辞

本研究は、福井工業大学・特別研究費の助成を得て行った。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 津村朋樹、清水 晃、稲垣道夫、“第 34 回電池討論会要旨集” 299(1993)
- 2) 加納、武内、西村、古市、高島、“資源処理技術” 第 42 巻 第 2 号 99(1995)
- 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)

(平成13年12月5日受理)