

高分子錯体重合法による LiMnO_2 前駆体の合成及び電気化学的特性

荻原 隆・東 保男*・片山恵一*

福井大学工学部, 910-8507 福井県福井市文京 3-9-1
*東海大学工学部, 259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

Synthesis and Electrochemical Property of LiMnO_2 Precursor by Complexed Polymerized Method

Takashi OGIHARA, Yasuo AZUMA* and Keiichi KATAYAMA*

Department of Materials Science and Engineering, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507
*Faculty of Engineering, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292

LiMnO_2 precursors were synthesized by polymerized complex method, using malic acid and ethylene glycol. Crystal phase of LiMnO_2 was affected by the reaction temperature and time of starting solution. Differential thermal analysis and thermogravimetry revealed that a large amount of organic species and water was involved in the LiMnO_2 precursor. The chemical composition of LiMnO_2 precursors was found to be in good agreement with that of the starting solution composition. Single phase LiMnO_2 was obtained by heating at 900-940°C, for 12 h. The first discharge capacity of LiMnO_2 exhibited about 190 mAh/g at 0.1 mA/cm², in which 120 mAh/g were associated with the 4 V region and 70 mAh/g with the 3 V region. The discharge capacity decreased to 140 mA/g at 0.5 mA/cm². The discharge capacity gradually decreased with increasing the number of cycles up to several cycles, but showed stable cycling performance after 10 cycles.

[Received December 7, 1998; Accepted February 19, 1999]

Key-words: LiMnO_2 , Cathode material, Lithium secondary battery, Polymerized complex method

1. 緒言

リチウム2次電池はニカド電池やニッケル水素電池と比較してエネルギー密度が高いので種々の電子機器の電源として期待され、その一部は既に実用されている。リチウム2次電池の正極材料には遷移金属酸化物が一般に用いられている。これらは、 Li/Li^+ 基準で約4Vの高い放電電位が得られるのが特徴であり、その代表的な正極材料として LiCoO_2 は有名である¹⁾。この化合物の結晶構造は岩塩型構造($R\bar{3}m$)であり、この結晶ではリチウムイオンのインターカレーションは容易に起こり、 LiCoO_2 を正極とした2次電池の理論容量は272 mAh/gである。しかしながら、Coはコストが高く、資源量も乏しいことから、最近では、 LiNiO_2 ²⁾や LiMn_2O_4 ³⁾が代替材料として注目されている。ところが、 LiNiO_2 では充放電サイクルに伴う容量の低下が指摘されている^{4)~6)}。

一方、コストや資源量の観点から、マンガン酸リチウムは電極材料として有望である。この化合物が電池材料として機能する結晶には LiMn_2O_4 に代表されるスピネル構造及び層状構造である LiMnO_2 などが知られている。現在では、合成の容易さから LiMn_2O_4 を始めとするさまざまなスピネル化合物の電池特性^{7)~11)}が評価されているが、リチウム2次電池としての理論容量は148 mAh/gであり、 LiMnO_2 の約50%(284 mAh/g)である。したがって、 LiMnO_2 を正極材料として利用できれば、 LiCoO_2 に代わるリチウム2次電池として期待できる。これまで、 LiMnO_2 の合成には溶融塩法などが報告されているが、長時間の反応を必要とすること、及び、4Vでの容量が低いなどの問題がある^{12),13)}。田淵と阿度は水熱法により500°C以下の低温で合成し、0.1 mA/cm²で180 mAh/gの容量を得ているが、溶融塩法と同様に4Vでの容量が低い¹⁴⁾。Katayamaらは、固相反応法から比較的短時間に均一組成の LiMnO_2 を得ているが、リチウム2次電池としての電気化学的特性は報告されていない¹⁵⁾。本研究では錯体重合法により LiMnO_2 の合成を試みた。

錯体重合法は、ゾル-ゲル法と同様に均一組成の前駆体が容易に得られることに加え、金属硝酸塩や炭酸塩などの安価な原料を利用することができるので、ペロブスカイト型酸化物の合成¹⁶⁾に用いられているが、電池材料への応用はあまり報告されていない。著者らは既に、この方法を用いて LiNiO_2 に異種金属を添加し、均一な添加が可能であること、及び、サイクル特性が向上することを報告してきた¹⁷⁾。

そこで、本研究の目的は、(1)錯体重合法により LiMnO_2 前駆体を合成すること、(2)熱処理条件が生成相にどのような変化を与えるかを検討し、 LiMnO_2 の最適生成条件を確立すること、(3)リチウム2次電池としての性能を評価すること、にある。

2. 実験方法

2.1 LiMnO_2 前駆体の合成

出発原料には硝酸マンガン(和光純薬工業製, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)及び硝酸リチウム(和光純薬工業製, LiNO_3)を用いた。これらをモル比(Li:Mn)が1:1になるように秤量後、蒸留水に溶解し、更に、リンゴ酸とエチレングリコールを添加した。ここで、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 及び LiNO_3 の濃度は0.05 mol/dm³とした。一方、リンゴ酸の濃度は0.1 mol/dm³とした。また、水とエチレングリコールの混合比は重量比で5:95とした。混合した溶液を100°Cから160°Cで還流しながら1~10hまで反応させた。反応後、溶液をテフロンビーカーに移し、250°Cのホットプレート上で溶媒を蒸発させ、溶液がタール状になるまで濃縮した。これを再び大気中、350°Cで熱処理して前駆体を得た。

2.2 LiMnO_2 の合成

得られた前駆体は大気中、700~1000°Cで2h熱処理した。これを198 MPaでペレット(10 mmφ)とし、再び、700~1000°Cで1~24h熱処理した。その後、大気中で徐冷又は液体窒素中で急冷して試料を得た。

2.3 前駆体のキャラクタリゼーション

LiMnO_2 の生成相の同定には粉末 X 線回折装置 (マックスアイエンス製, MXP-3 V) を用いた. 前駆体中の水及び有機物含有量の測定には示差熱重量分析装置 (理学電機製, PTC-10) を用いた. 前駆体及び LiMnO_2 の化学組成の分析には ICP 発光分光分析装置 (SII, SP-4000) を用いた.

2.4 リチウム 2 次電池の作製及び評価

LiMnO_2 にアセチレンブラック (電気化学工業製) 及びフッ素樹脂 (ダイキン工業製) を重量比で 88:6:6 となるように乳鉢中で混合し, チタンメッシュ (桂田グレイチング製) に圧着した. 負極には金属リチウム (旭東金属工業製) を用い, セパレーターにはセルガード (ヘキストジャパン社) を用いた. また, 電解液には, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{LiClO}_4$ のプロピレンカーボネート/ジメトキシエタン (体積比 1:1) 混合溶液を用いた. リチウム 2 次電池はアルゴン雰囲気中のグローブボックス内で組み立てた⁶⁾. 充放電に伴う電圧変化は電池充放電装置 (北斗電工, HJ-210B) により測定した. 測定電圧は 4.3 V から 2.5 V とし, 電流密度は $0.1 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ の範囲とした.

3. 結果及び考察

3.1 反応条件の影響

反応温度及び反応時間が溶液の安定性及び生成相にどのような影響を与えるかを検討した. 反応温度と溶液の安定性及び生成相との関係を表 1 に示す. ここで, 反応時間は 6 h とした. また, 溶液の安定性は目視により判断し, 沈殿が生成しない場合を安定であるとした. いずれの温度も溶液の沈殿は確認されず, 安定であった. しかしながら, 得られた前駆体を 900°C で 12 h 熱処理すると, 100°C から 140°C で合成した前駆体では LiMnO_2 相のほかに LiMn_2O_4 相がわずかに生成したが, この原因は溶液中で Li イオンがわずかに錯体を形成していないことが考えられる. 一方, 160°C で合成した前駆体から, 単相の LiMnO_2 が得られた. したがって, Li イオンと Mn イオンとを 1:1 で錯体を形成させるには 160°C 以上での反応を必要とすることが分かった.

Table 1. Effect of Reaction Temperature on Solution Stability and Crystal Form

Temperature / $^\circ\text{C}$	Stability	Crystal form
100	Stable	LiMnO_2 LiMn_2O_4
120	Stable	LiMnO_2 LiMn_2O_4
140	Stable	LiMnO_2 LiMn_2O_4
160	Stable	LiMnO_2

Reaction time : 6 h

Table 2. Effect of Reaction Time on Solution Stability and Crystal Form

Reaction time / h	Stability	Crystal form
1	Stable	LiMnO_2 LiMn_2O_4
2	Stable	LiMnO_2 LiMn_2O_4
4	Stable	LiMnO_2
5	Stable	LiMnO_2

Reaction temperature : 160°C

そこで, 反応時間を変化させ, その最適条件を検討した. 反応時間と溶液の安定性及び生成相との関係を表 2 に示す. ここで, 反応温度は 160°C とした. 溶液は反応時間に関係なく, 安定であったが, 反応時間が短い場合, LiMnO_2 相のほかに LiMn_2O_4 相がわずかに生成していた. 本実験の結果から, 単相の LiMnO_2 を得るには 4 h 以上反応させることが必要であった.

3.2 LiMnO_2 前駆体

160°C で 6 h 反応させて得られた LiMnO_2 前駆体の DTA-TG 曲線を図 1 に示す. DTA 曲線から 200°C までにブロードな吸熱ピークが見られ, 350°C 付近に発熱ピークが見られる. これらのピークは TG 曲線において重量減少を伴っているもので, 吸熱ピークは脱水によるものと考えられる. また, 発熱ピークは前駆体中に含まれる有機物が分解したことによるものと考えられる. この有機物は配位したリンゴ酸及びエチレンジグリコールなどが考えられる. TG 曲線から求めた重量減少は 69.3% であった. 以上の結果から, これらの前駆体には水及び有機物がかなり含まれていることが分かった. また, ICP 発光分析の結果から求めた前駆体中の Li : Mn のモル比は 49.9 : 50.1 であり, 出発溶液の組成比と良く一致していた.

3.3 熱処理温度による生成相の影響

熱処理条件により LiMnO_2 前駆体の生成相がどのように変化するかを検討した. 160°C で 4 h 反応させて得られた LiMnO_2 前駆体の熱処理温度と生成相との関係を図 2 に示す. 850°C , 12 h の熱処理では LiMnO_2 相及び LiMn_2O_4 相が生成していることが分かった. 900°C , 6 h 熱処理した後も LiMn_2O_4 相は存在していたが, 12 h 熱処理した試料では, ほぼ LiMnO_2 単相となった. 更に, 940°C では LiMnO_2 相の結晶性が良くなっていることが分かる. このとき, X 線回折から求めた LiMnO_2 の格子定数は, それぞれ, $a=0.4575 \text{ nm}$, $b=0.5575 \text{ nm}$, $c=0.2806 \text{ nm}$ であり, 理論値と良く一致している¹⁸⁾. このとき, ICP 発光分析による Li : Mn のモル比は 49.9 : 50.1 であり, 前駆体の組成比とも良く一致していることが分かった.

一方, 980°C で熱処理した試料では, 再び, LiMn_2O_4 相が生成していることが分かった. これは, 試料がわずかに融解し, それに伴い Li が揮発したことによるものと考えられる. この

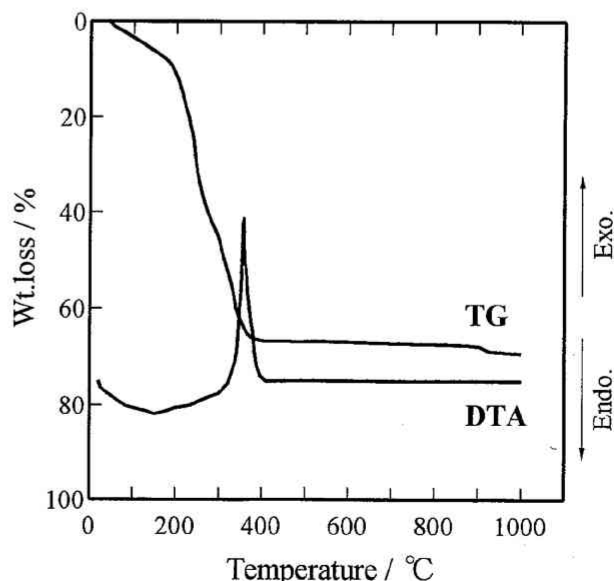


Fig. 1. DTA-TG curves of LiMnO_2 precursor.

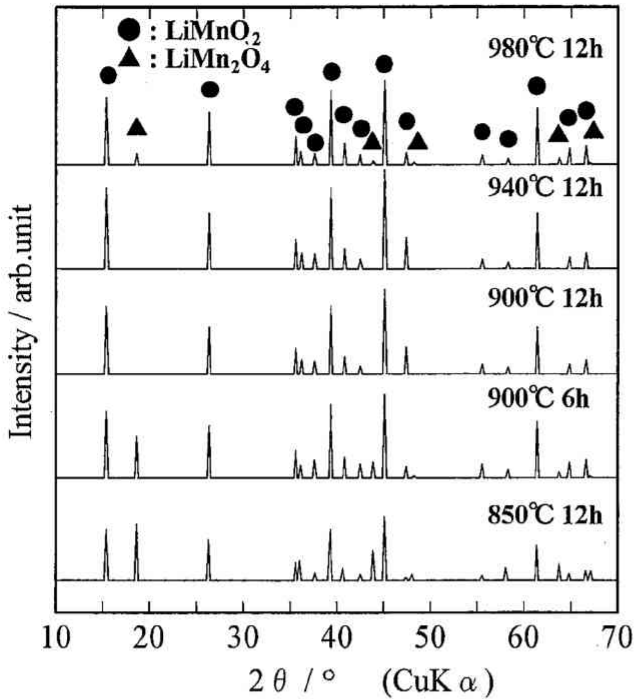


Fig. 2. XRD patterns of LiMnO_2 calcined at temperature indicated.

とき、Li:Mnのモル比は48.5:51.5であった。したがって、本実験で単相の LiMnO_2 が得られる温度は900°Cから940°Cの狭い範囲であり、熱処理時間は12 h以上を必要とすることが分かった。

3.4 電池特性

3.3節で LiMnO_2 の単相は900°Cから940°Cで得られることが分かった。そこで、940°Cで12 h熱処理した試料を正極とし、リチウム2次電池の性能を検討した。各電流密度における LiMnO_2 の初回放電曲線を図3に示す。放電曲線から4 Vの放電電圧を示す領域と3 Vの放電電圧を示す領域がある。この傾向は熔融塩法及び水熱法から得られた LiMnO_2 でも見られる^{12)~14)}。GummowとThackerayは3 Vでの放電は LiMn_2O_4 によるものであると報告している¹²⁾。本実験でも同様な放電挙動を示していることから、充電中に LiMnO_2 から引き抜かれたLiイオンの一部が、放電後に LiMnO_2 へ戻ることができず、結晶中にスピネル相が生成したものと考えられる。

放電曲線から電流密度が0.1 mA/cm²のときの放電容量は192 mAh/gであった。この値は熔融塩法及び水熱法から得られたものより大きい。このとき、4 V及び3 Vでの放電容量はそれぞれ128 mAh/g及び64 mAh/gであった。これらの放電容量は電流密度の増加に伴い低下した。電流密度が0.3 mA/cm²から0.5 mA/cm²へ増加すると放電容量は160 mAh/g及び140 mAh/gにそれぞれ低下した。4 Vでの放電容量はそれぞれ100 mAh/g及び90 mAh/gまで減少した。一方、3 Vでは60 mAh/g及び50 mAh/gまで減少している。したがって、放電容量の低下は4 Vでの減少が大きく影響していることが分かった。

次に、0.1 mA/cm²及び0.3 mA/cm²で50サイクルまで充電を行い、その放電容量の変化を調べた。放電サイクルと放電容量との関係を図4に示す。それぞれの電流密度における放電容量の変化から、どちらも初回放電から数サイクルまでの間で放電容量は減少し、安定していないことが分かる。しかしなが

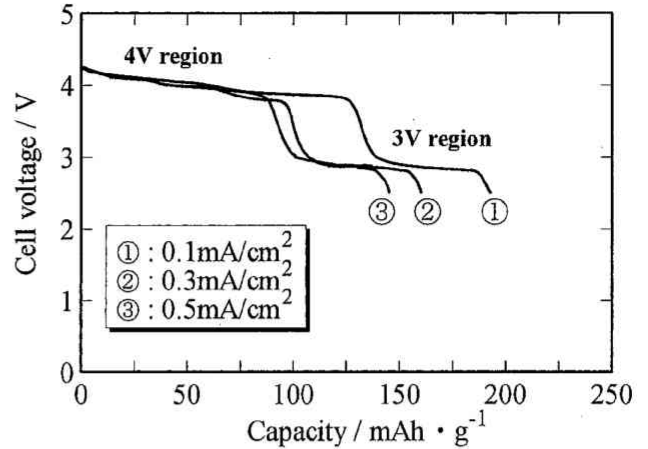


Fig. 3. Effect of current density on first discharge of LiMnO_2 .

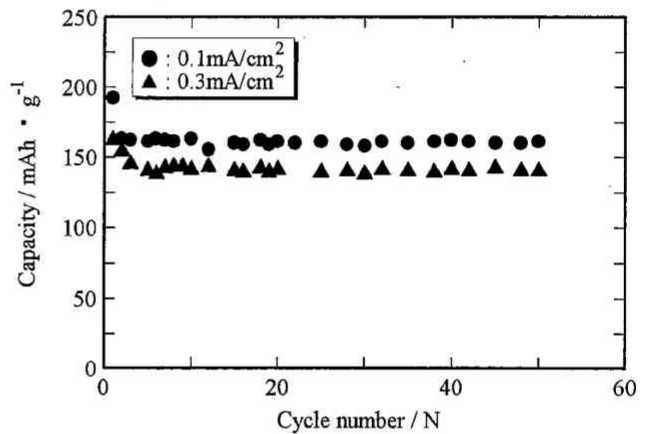


Fig. 4. Relationship between cycle number and discharge capacity.

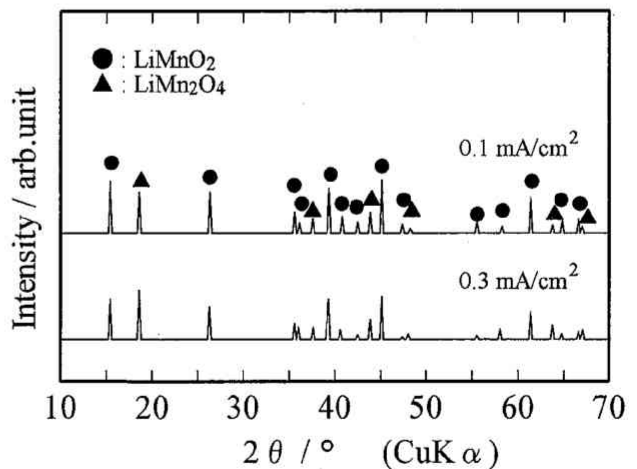


Fig. 5. Change of crystal structure in cathode after 50 cycles.

ら、数サイクル後、放電容量は160 mAh/g及び140 mAh/gで一定になった。50サイクル後の4 V及び3 Vでの放電容量は0.1 mA/cm²のときそれぞれ96 mAh/g及び64 mAh/gであった。また、0.3 mA/cm²では80 mAh/g及び60 mAh/gであった。したがって、放電容量の低下は4 Vの容量低下によるものであることが分かる。50サイクル後、正極における結晶構

造の変化を粉末 X 線回折により調べた。その結果を図 5 に示す。50 サイクル後、正極中には LiMnO_2 相のほかに LiMn_2O_4 相が生成している。また、電流密度が高くなると、 LiMn_2O_4 相の割合が多くなっていることが分かった。したがって、放電容量の低下は LiMnO_2 中に LiMn_2O_4 が生成したことによるものと考えられる。

4. 結 論

LiMnO_2 前駆体を錯体重合法により合成し、反応条件及び熱処理条件について検討した。また、得られた LiMnO_2 の電気化学的特性についても検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 得られた LiMnO_2 前駆体には多量の水と有機物が含まれていた。
- (2) LiMnO_2 の生成相は出発溶液の反応条件により影響を受け、均一組成の LiMnO_2 を得るには 160°C で 4 h 以上反応させる必要がある。
- (3) LiMnO_2 単相を得るには 900°C から 940°C で 12 h 熱処理する必要がある。このときの化学組成は前駆体の組成と一致していた。
- (4) 放電曲線から 3 V 及び 4 V で放電電圧を示した。0.1 mA/cm² のとき、初回放電容量は 190 mAh/g であったが、0.5 mA/cm² では 140 mAh/g まで減少した。
- (5) 初回放電から数サイクルまで、放電容量は低下したが、10 サイクル後、安定なサイクル特性を示した。
- (6) 50 サイクル後、正極中には LiMnO_2 のほかに LiMn_2O_4 が生成しており、放電容量の低下は LiMn_2O_4 によるものと考えられる。

文 献

- 1) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wisenman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783-88 (1980).
- 2) M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough and P. Groves, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1137-46 (1985).
- 3) J. M. Trascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mckinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859-64 (1991).
- 4) C. Delmas and I. Saadoune, *Solid State Ionics*, **53**, 370-75 (1992).
- 5) 中根堅次, 西田裕紀, 西方源次郎, 山本武継, 加美謙一郎, 舘野辰男, 三浦 等, 佐藤朋有, 住友化学, **1**, 41-47 (1997).
- 6) T. Ogihara, N. Ogata and N. Mizutani, "Electroceramics in Japan I," Ed. by N. Mizutani, K. Shinozaki, N. Kamehara and T. Kimura, Key Engineering Materials, Vol. 157-58 (CSJ Series, Vol. 1, Publ. of Ceram. Soc. Japan), Trans Tech Publ. (1999) pp. 303-08.
- 7) Y. Xia, H. Takeshige, H. Noguchi and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **56**, 61-67 (1995).
- 8) M. Yoshio, H. Noguchi, T. Miyashita, H. Nakamura and A. Kozawa, *J. Power Sources*, **54**, 483-86 (1995).
- 9) 芳尾真幸, 野口英行, 中村博吉, 鈴岡健司, 電気化学, **64**, 123-31 (1996).
- 10) M. M. Trakeray, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2558-63 (1995).
- 11) N. Kumagai, T. Fujiwara, K. Tanno and T. Horiba, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3194-99 (1993).
- 12) R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1178-82 (1994).
- 13) J. N. Reimers, E. W. Fuller, E. Rossen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3397-401 (1993).
- 14) 田淵光春, 阿度和明, 化学と工業, **50**, 1122-24 (1997).
- 15) K. Katayama, H. Kamiyama, Y. Azuma and N. Mizutani, "Electroceramics in Japan I," Ed. by N. Mizutani, K. Shinozaki, N. Kamehara and T. Kimura, Key Engineering Materials, Vol. 157-58 (CSJ Series, Vol. 1, Publ. of Ceram. Soc. Japan) Trans Tech Publ. (1999) pp. 282-87.
- 16) H. U. Anderson, M. J. Pennell and J. P. Guha, "Advances in Ceramics," Vol. 21, Ed. by G. L. Messing, K. S. Mazdiyasi, J. W. McCauley and R. A. Haber, Am. Ceram. Soc. (1987) pp. 91-98.
- 17) T. Ogihara and N. Mizutani, "Electroceramics in Japan II," Ed. by N. Mizutani, K. Shinozaki, N. Kamehara and T. Kimura, Key Engineering Materials, (CSJ Series, Publ. of Ceram. Soc. Japan) Trans Tech Publ. in press.
- 18) JCPDS カード 35-749.