

Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, and Mn) 系 正極活物質の粒子形態制御による高率放電特性 および体積あたりの放電容量の改善

Improvement of High Rate Discharge Property and Volumetric Discharge Capacity for Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, and Mn) by Particle Morphology Control

村 松 弘 将* 遠 藤 大 輔* 佐々木 丈*

Hiromasa Muramatsu Daisuke Endo Takeshi Sasaki

Abstract

Synthesis conditions of Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, and Mn) type positive active materials are investigated for improvement of volumetric discharge capacity and high rate discharge property. Spheroidizing of secondary particle by pH control in the reactor at synthesis of the metal hydroxide precursors is necessary for increase of TAP density of the materials. Diffusion resistance of Li⁺ ion in the material particle is decreased by miniaturization of primary particle which is achieved by optimization of NH₃ concentration at synthesis of the precursors. As the result, both volumetric discharge capacity and high rate discharge property are improved by these morphology controls.

Key words: Lithium-ion battery, Li₂MnO₃-LiMeO₂ positive active material, Morphology control

1 はじめに

近年、リチウムイオン電池のさらなる高容量化が求められている。その中で、Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, Mn) 系正極活物質は充電電位を高くすることによって、従来の LiMeO₂ 系正極活物質より大きい 250 mAh g⁻¹ 以上の放電容量が得られる材料として知られている¹。しかしながら、Li₂MnO₃-LiMeO₂ 系正極活物質は従来の LiMeO₂ 系正極活物質と比較して、真密度が小さく、また、正極活物質の粒子形態が疎に

なりやすいために、体積あたりの放電容量が小さいことが課題として知られている²。また、Li⁺ イオンの正極活物質粒子内における拡散抵抗が大きいために高率放電特性が低いことも同時に知られている³。

本報告ではこれらの技術課題を同時に改善するために、Li₂MnO₃-LiMeO₂ 系正極活物質の一次粒子および二次粒子の形態制御を検討した。まず、電極の体積あたりの放電容量の改善を目的として、二次粒子を球状高密度化させた正極活物質の粉体物性および電気化学特性を報告する。つぎに、電極の体積あたりの放電容量と高率放電特性との両立を目的として、上記高密度化手法に加え、一次粒子形態を制御した正極活物質の

* 研究開発センター 第二開発部

粉体物性および電気化学特性を報告する。

2 実験方法

2.1 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ 系正極活物質の合成および粉体物性の測定

正極活物質の前駆体である金属水酸化物の作製には、反応晶析法を用いた。Ni / Co / Mn のモル % が 30 / 15 / 55 となるように調整した硫酸塩混合水溶液と、NaOH, NH_3 および N_2H_4 の混合水溶液とを反応槽へ同時に滴下し、反応槽の pH を一定に保つことによって金属水酸化物を作製した。また、Ni / Co / Mn のモル % を変化させることによって、遷移金属組成の異なる金属水酸化物を作製した。得られた金属水酸化物と、水酸化リチウムを混合し、 800°C で焼成することによって $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ 系正極活物質である $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ を合成した。

前駆体と正極活物質の粉体密度、粒子形態、粒度分布および結晶性に関するキャラクタリゼーションとして、タップ密度測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、粒度分布測定およびX線回折(XRD)測定をおこなった。

2.2 単極試験電池の作製

電極は、正極活物質、炭素系導電剤、および結着剤を混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて所定の厚さに調整することによって作製した。この電極を作用極、Li 金属を対極とし、外装にアルミラミネートフィルムを用いた二極式の単極試験電池を作製した。電解液として、 1 mol dm^{-3} の LiPF_6 を含むエチレンカーボネート(EC), ジメチルカーボネート(DMC), およびエチルメチルカーボネート(EMC)を混合したもの、セパ

レータとして、ポリエチレン製の微多孔膜をそれぞれ用いた。

2.3 充放電試験

単極試験電池は、以下の条件にて充放電試験をおこなった。

充電: 25°C , 0.06 mA cm^{-2} にて定電流充電し、 4.6 V に到達後、定電圧にて電流値が 0.012 mA cm^{-2} となるまで保持。

放電: 25°C , $0.06, 0.6$ および 1.2 mA cm^{-2} にて 2.0 V まで定電流放電。

2.4 電極密度の測定

2.2 項で作製した電極について、プレス機を用いて種々の厚さに変化させた。その後、プレス後の電極を折り曲げた際に、アルミニウム箔が破断しない最小の電極厚みから最大の電極密度を算出した。この電極密度に 2.3 項で測定した質量あたりの放電容量を乗じることによって、電極の体積あたりの放電容量を算出した。

2.5 対称セルを用いたインピーダンス測定

充放電試験が終了した単極試験電池を放電深度(DOD)が 75% となるように調整した。その後、単極試験電池から作用極を取りだし、2.2 項の手順で放電深度が同じ作用極同士を対向させた対称セルを作製した。

作製した対称セルを用いて交流インピーダンス測定をおこなった。試験温度は 25°C 、印加電圧は $\pm 5 \text{ mV}$ 、周波数は 10^{-2} から 10^5 Hz とした。

3 結果と考察

3.1 正極活物質の二次粒子形態の制御

Ni / Co / Mn のモル比が 1 / 1 / 1 の水酸化物の一般的な作製条件⁴として知られている、反応槽の pH

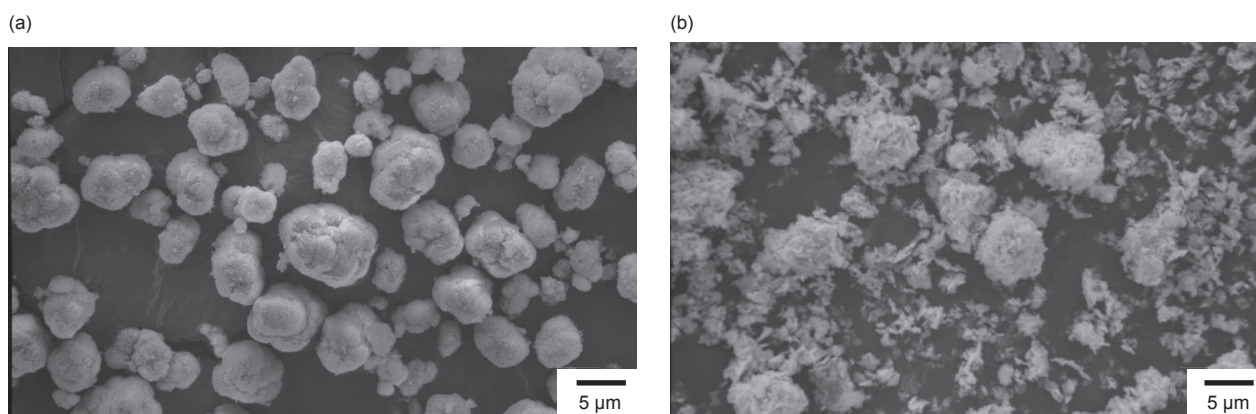
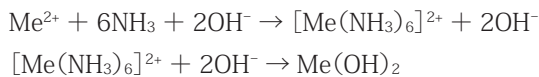


Fig. 1 SEM images of (a) $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and (b) $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$. pH value of the solution in the reactor is 11.0.

を 11.0 として作製した $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ の SEM 像を Fig. 1 に示す。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ 系正極活物質の前駆体である $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ には微粒子が多く観測され、そのため TAP 密度は $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ の 1.8 g cm^{-3} に対して 0.7 g cm^{-3} まで低くなるものであった。 錯化剤に NH_3 を用いた場合、 $\text{Me}(\text{OH})_2$ (Me = Ni, Co, Mn) は以下の化学反応式



で段階的に生成する。 反応晶析法は、液相から固相が析出する核生成過程と生成した核が成長する粒子成長過程が平行して進み、それらの比率は、上反応式の錯イオンの安定性に左右される。 また、この $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 錯イオンの安定度定数は Irving-Williams の順列にしたがい、 $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ であることが知られている⁵。 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 錯イオンは、安定度定数が小さいことから、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および $\text{Co}(\text{OH})_2$ よりも核生成が起こりやすくなるために、微粒子が多く生成すると考えられる。 これを抑制するには反応槽中の pH を低くすることによって OH^- イオンの濃度を小さくすることが必要となる。

Fig. 2 には、種々の pH で作製した $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ の粒度分布を示す。 pH を 11.0 から 9.8 に低くすると、微粒子の割合が小さくなり、粒子成長を促進できることがわかった。 また pH を 11.0 から 9.8 に低くすると TAP 密度は 0.7 g cm^{-3} に対して 1.5 g cm^{-3} まで高くなり、微粒子生成の抑制にともない

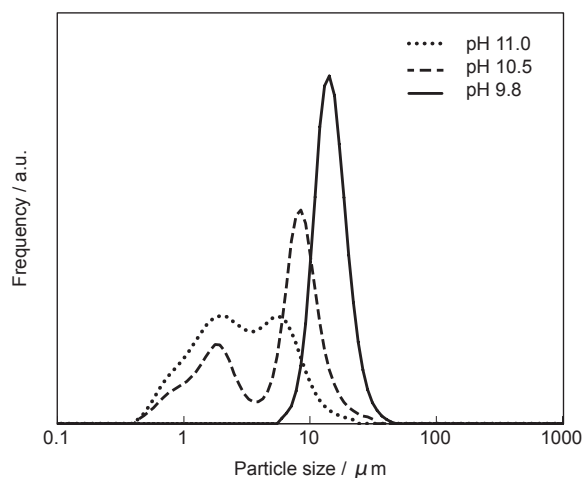


Fig. 2 Particle size distribution of $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ with various pH value of the solution in the reactor.

$\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ の高密度化が可能であることがわかった。 また、この高密度化した $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ を前駆体として用いることによって $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の TAP 密度としても 1.1 g cm^{-3} に対して 1.9 g cm^{-3} まで高くなった。 Fig. 3 には反応槽の pH を 11.0 および 9.8 として作製した $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ を前駆体として用いて焼成した $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の電極の体積あたりの放電容量を示す。 この結果より、二次粒子の形態制御が、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ 系正極活物質の課題の一つである電極の体積あたりの放電容量の改善に有効であることが明らかとなった。 一方で、Fig. 4 には放電電流値を変化させた際の容量維持率を示すが、高密度化した正極活物質を用いても、高率放電特性はほとんど変化しな

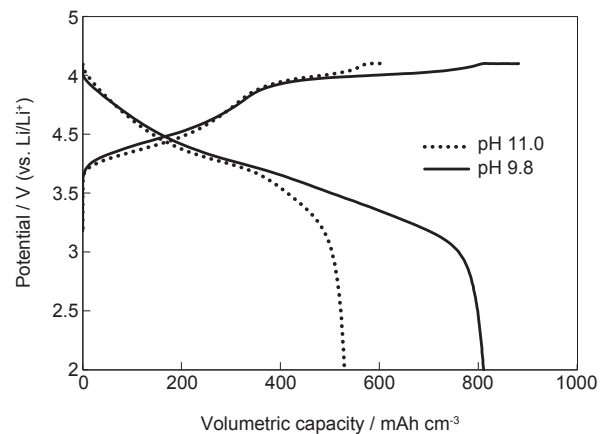


Fig. 3 Volumetric capacity of $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ synthesized from hydroxide precursors with various pH value of the solution in the reactor.

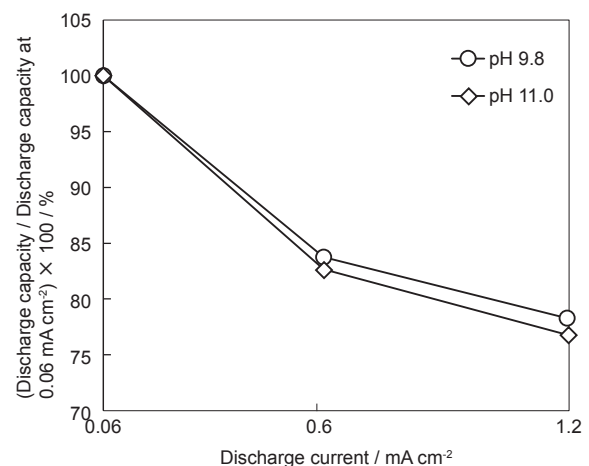


Fig. 4 Various current discharge plots of $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ synthesized from hydroxide precursors with various pH value of the solution in the reactor.

かった。そこで、二次粒子形態の制御によって高密度化した正極活物質について一次粒子形態の制御を検討した。

3.2 正極活物質の一次粒子形態の制御

Fig. 5には、反応槽のpHを11.0および9.8として作製した $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ のSEM像を示す。両者の一次粒子は、どちらも大きく成長した板状のものが主である。 Li_2MnO_3 - LiMeO_2 系正極活物質における Li^+ イオンの拡散抵抗は、従来の LiMeO_2 系正極活物質の場合と比較して大きいために高率放電特性が低いことが知られている³。そのため、 Li^+ イオンの拡散抵抗を小さくするためには、一次粒子の微細化によって拡散距離を小さくすることが必要である。Fig. 6には遷移金属組成を変化させた金属水酸化物のXRDパターンを示し、このXRDパターンにおいて(001)面および(101)面に帰属される回折ピークの半値幅の比をFig. 7に示す。金属水酸化物中のMnの割合が大きくなるにつれて、半値幅比が小さくなるため、結晶子がc軸方向に配向しやすくなることによって、一次粒子が板状に成長することがわかった。 Mn^{2+} イオンは、 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 錯イオンの安定度定数が Ni^{2+} および Co^{2+} の場合と比較して小さいことから⁵、 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 錯イオンから $\text{Mn}(\text{OH})_2$ が生成する反応の速度が速いために、結晶成長が進行し、一次粒子は粗大な板状粒子となることが考えられる。よって一次粒子を微細化するためには、錯化剤である NH_3 濃度の増加によって $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の生成反応速度を小さくすることが必要となる。

NH_3 濃度を種々変化させて作製した $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ のXRDパターンにおける(001)面および(101)面に帰属される回折ピークの半値幅の比を

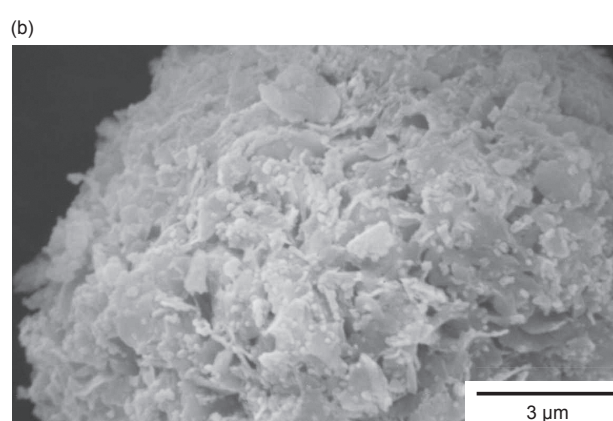
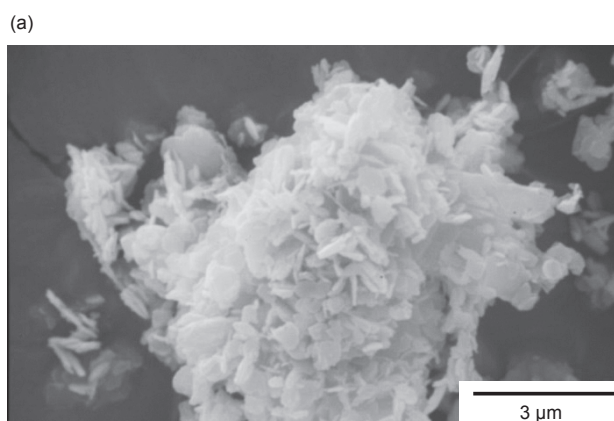


Fig. 5 SEM images of $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ with various pH value of the solution in the reactor. pH value of the solution in the reactor are (a) 11.0 and (b) 9.8.

Fig. 8に示し、SEM像をFig. 9に示す。錯化剤である NH_3 の濃度を0.5から1.25 Mに大きくすることによって、半値幅の比が大きくなり、異方性が緩和された。また、それにともない一次粒子は粗大な板状から微細な粒状に変化した。これらの $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ を前駆体として用いて焼成した $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ のSEM像をFig. 10に示す。金属水酸化物の一次粒子を微細にすることによって、正極活物

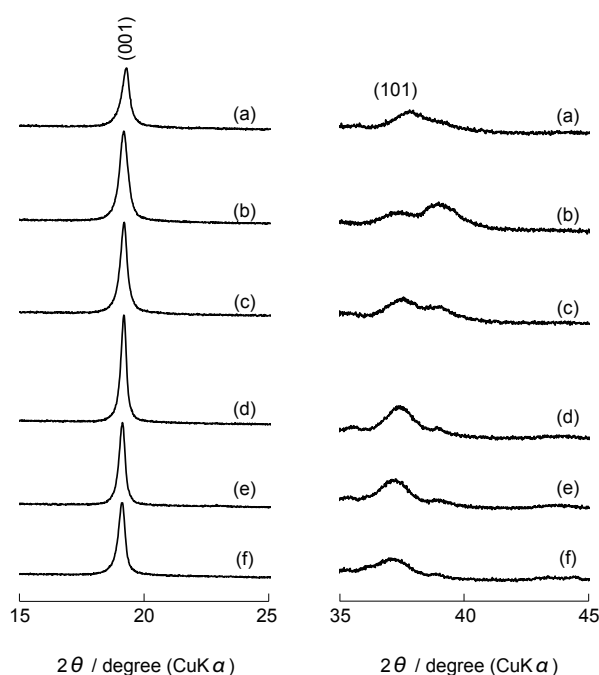


Fig. 6 XRD patterns of (a) $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.40}(\text{OH})_2$, (c) $\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}(\text{OH})_2$, (d) $\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.50}(\text{OH})_2$, (e) $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ and (f) $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.60}(\text{OH})_2$ in the range of 15-25 (left) and 35-45 (right) degree in 2θ .

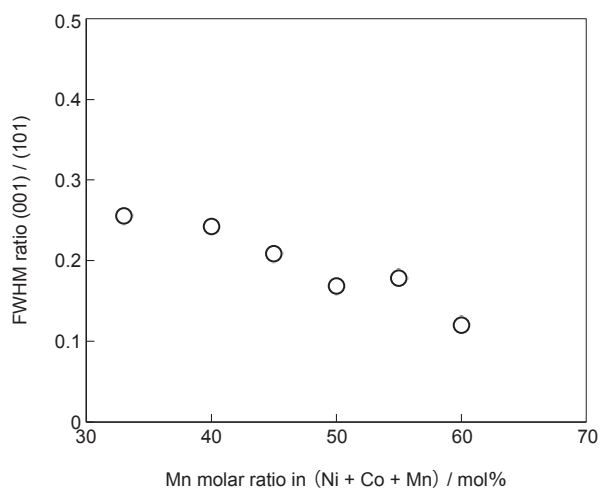


Fig. 7 Full width at half maximum ratio between diffraction peaks attributed (001) and (101) planes of hydroxide precursors with various Mn / Me (Me = Ni, Co, and Mn) molar ratio.

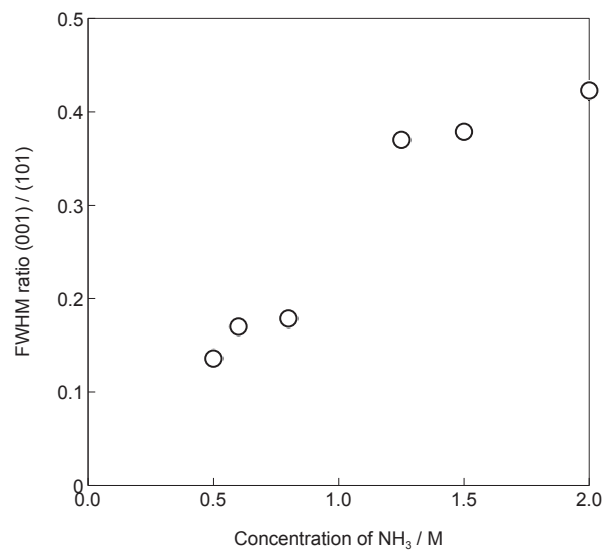


Fig. 8 Full width at half maximum ratio between diffraction peaks attributed (001) and (101) planes of Ni_{0.30}Co_{0.15}Mn_{0.55}(OH)₂ with various concentration of NH₃.

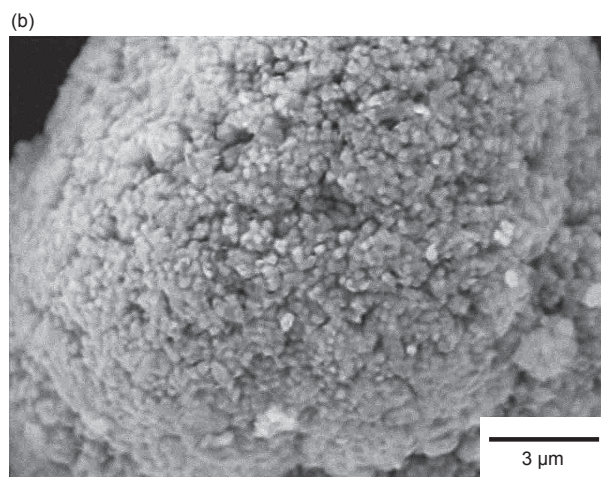
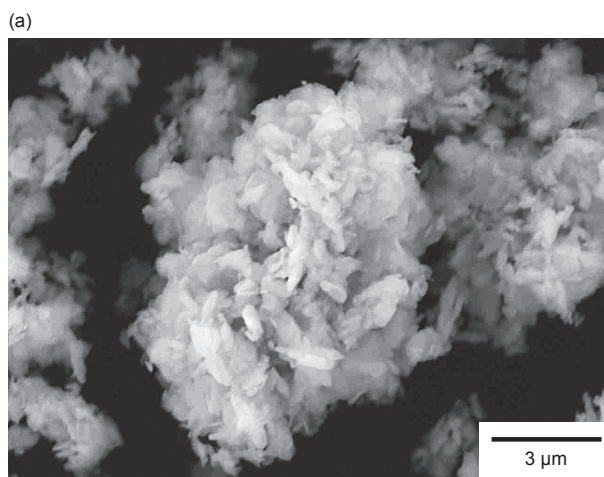


Fig. 9 SEM images of Ni_{0.30}Co_{0.15}Mn_{0.55}(OH)₂. Concentration of NH₃ is (a) 0.5 M and (b) 1.25 M. pH value of the solution in the reactor is 9.8.

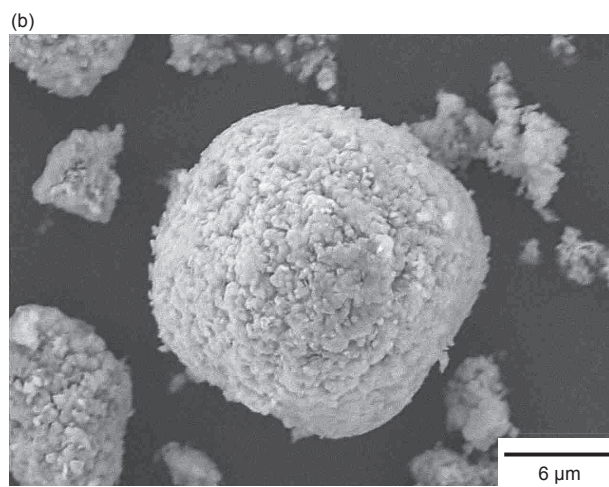
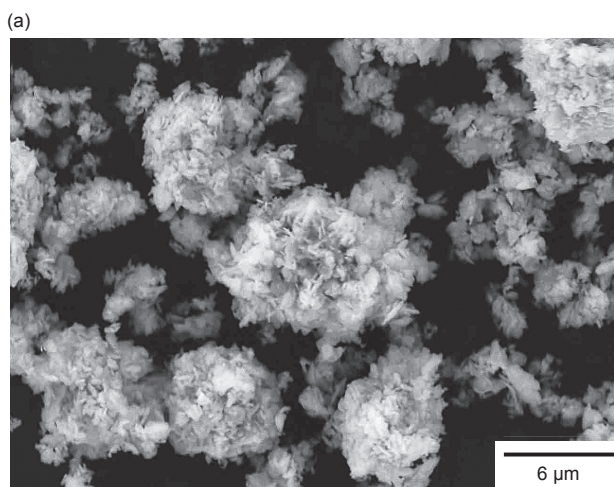


Fig. 10 SEM images of Li_{1.09}Ni_{0.27}Co_{0.14}Mn_{0.50}O₂. Concentration of NH₃ is (a) 0.5 M and (b) 1.25 M at synthesis of Ni_{0.30}Co_{0.15}Mn_{0.55}(OH)₂.

質の一次粒子も微細になった。Fig. 11には、 $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ の作製条件が異なる正極活物質について、DOD75%まで放電した電極同士を対向させた対称セルのインピーダンス測定結果をボード線図であらわしたものを示す。NH₃濃度を0.5から1.25 Mと大きくすることによって一次粒子が微細化した正極活物質は、低周波領域におけるインピーダンスが小さくなり、拡散由来の抵抗成分が緩和されたことがわかる。Fig. 12には $\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ の作製条件が異なる正極活物質を用いた電極の体積あたりの放電容量を示す。高密度化した正極活物質の一次粒子を微細にしても、電極の体積あたりの高い放電容量は維持された。また、Fig. 13には、電流値を変化させた際の放電容量維持率を示す。金属水酸化物合成時のNH₃濃度の制御によって、一次粒子の微細化が可能となり、高率放電時の容量維持率が改善された。これらの結果から、二次粒子の形態制御と一次粒子の形態制御とを組み合わせることによって、体積あたりの放電容量と高率放電特性の両方の課題を同時に改善できることがわかった。

4 おわりに

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn) 系正極活物質の高率放電特性および体積あたりの放電容量の改善のために、一次粒子および二次粒子形態を制御した。金属水酸化物作製時の反応槽のpHを適正化することによって二次粒子が球状高密度化した。また、錯化剤であるNH₃の濃度を適正化することによって、一次粒子が微細となった。粒子形態制御によって二次粒子の球状高密度化および一次粒子の微細化をおこなった正極活物質は、体積あたりの放電容量および高率放電特性が同時に改善された。

参考文献

1. M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, and S. A. Hackney, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1531 (2006).
2. D. Y. W. Yu, K. Yanagida, and H. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1177 (2010).
3. C. J. Jafta, K. I. Ozoemena, M. K. Mathea, and W. D. Roosd, *Electrochimica Acta*, **85**, 411 (2012).
4. X. Luo, X. Wang, L. Liao, S. Gambo, and P.J. Sebastian, *J. Power Sources*, **158**, 654 (2006).
5. M. Shibata, *Japan Analyst*, **14**, 749 (1965).

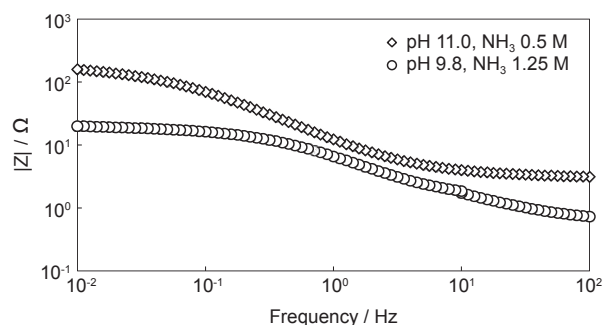


Fig. 11 Bode plots of $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2 / \text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ symmetric cell. Both electrodes are adjusted at DOD75%.

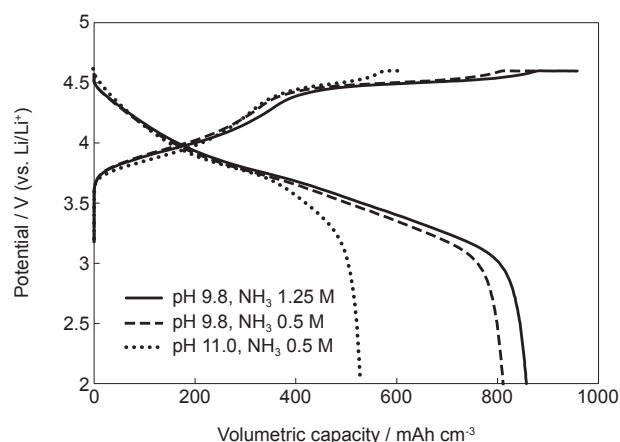


Fig. 12 Volumetric capacity of $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ synthesized from hydroxide precursors with various pH value of the solution in the reactor and various concentration of NH₃.

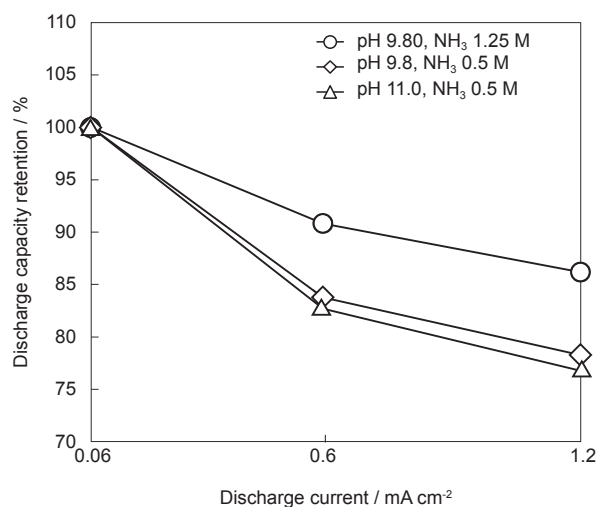


Fig. 13 Various current discharge performances of $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ synthesized from hydroxide precursors with various pH value of the solution in the reactor and various concentration of NH₃.