

# リチウムイオン電池正極材料 Al ドープ $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の反応機構

## Reaction Mechanism for $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -based materials for High Voltage Lithium-Ion Battery Cathode

園山 範之\*

名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市 昭和区 御器所町

Noriyuki Sonoyama \*

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology  
Gokiso-cyo, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

### 1 はじめに

現在、リチウムイオン電池を電気自動車などに搭載する需要の高まりを受け、高エネルギー密度かつ低コストな材料の探索が盛に行われている。4価という高い酸化数を有する  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は構造中から酸素脱離することによって活性化されることが発見されて以来、高い容量を持つ正極材料として注目されている。しかし、不可逆な酸素脱離による安定性低下という欠点がある。この欠点を補うために予め  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の構造中に酸素欠陥を導入することで酸素脱離を抑制する報告[1]があるが、その効果は十分ではない。本研究は  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に三価の Al を固溶することで構造中に安定な陰イオン欠陥を導入し、サイクル特性の改善を試みた。また、合成した Al ドープ  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  にさらに Ni を添加し、電圧特性の改善も試みた。

### 2 実験

#### Li-Al-Mn-O(LAMO)の合成

前駆体の Mn-Al LDH と  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を乳鉢で混合し、ペレット成型した後、最適化された条件で焼成することで試料を得た。

#### Li-Al-Mn-Ni-O(AMNO)の合成

AMNO の合成には固相法及びゾルゲル法を用いた。固相法では Mn-Al LDH と Ni-Al LDH と過剰量の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を均一になるまで混合し、空气中で  $450^\circ\text{C}$  3 時間仮焼した後、真空中にて  $700^\circ\text{C}$  12 時間焼成して試料を得た。ゾルゲル法では Ni-Al LDH のゾル液に  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を加え、均一に分散した後、溶液を乾固させて、得た粉末を空气中にて  $450^\circ\text{C}$  で 3 時間仮焼し  $700^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成して試料を得た。

充放電測定については、正極には試料と KB を 1:2 の割合で混合した合材、負極にはリチウム、電解液には  $1\text{M LiPF}_6$  を含む EC-DEC(3:7)を用いてコイン電池を作成して測定を行なった。XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C において Si (111) 結晶モノクロメーターを用いて行った。

### 3 結果および考察

焼成条件の最適化には雰囲気と本焼温度を変えて八種類の条件を試みた。XRD 測定では焼成温度の変化による構造変化が見られなかったが、 $600^\circ\text{C}$  焼成した試料は最も良い充放電特性を示したため、焼成条件を真空下  $600^\circ\text{C}$  と最適化した。最適化された条件にて合成した LAMO 試料は空間群  $c2/m$  に属する Li 過剰層状岩塩構造を有している。LAMO は Al 未添加の LMO に比べて初期容量が低いものの、優れたサイクル特性を示した。また、LMO は初期充電における容量損失は  $358 \text{ mAh/g}$  であるに対し、Al 20% 添加試料では  $90 \text{ mAh/g}$  となり、Al 10% 及び 5% 添加試料では不可逆容量はほとんど見られなかった。このことから Al 添加試料では初期充電による酸素脱離が抑制されていることが示唆される。サイクル特性に関して、LMO は 20 サイクルで容量が  $50 \text{ mAh/g}$  まで低下するのに対し、LAMO は最大 96 サイクルで 86% 以上の容量保持率を示した。LAMO の充放電機構を ex-situ XAFS 測定により調べた。反応前の LAMO の XANES 測定では、ノンドープの  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に比べ Mn が若干還元されている様子がうかがえた。この Mn の部分的な還元が LAMO の活性化に寄与するものと思われる。LAMO の 1 サイクル目の Mn K 端 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。充電により電圧が上昇するにつれてスペクトルは高エネルギー

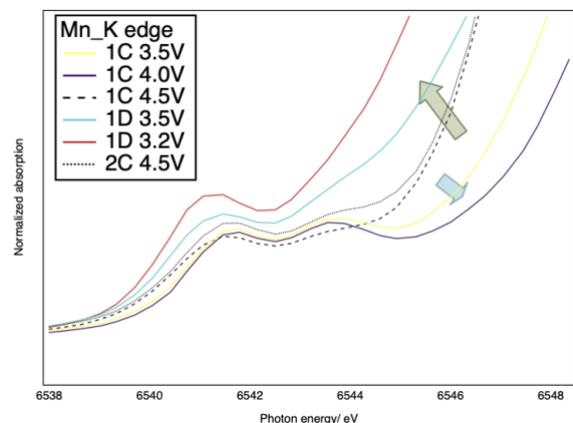


Fig. 1 XANES spectra of LAMO during 1<sup>st</sup> charge and discharge.

側へシフトするが、4.5 Vにおいては逆方向である低エネルギー側へシフトしている。これは低電圧領域では Mn の酸化が進行するが 4 V 以上では還元されていることを示している。これは過去に報告されているノンドープの  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の充電中の挙動と一致しており、高電圧における Mn の還元は酸化物イオン酸化の反動と説明されている。[2] 放電過程では、スペクトルは更に低エネルギー側へシフトし、Mn の更なる還元を示している。

上記の様に Al ドープにより  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の活性を上げることが出来ることが明らかになったが、充放電電圧改善にまでは至らなかった。

#### 【参考文献】

[1] K.Kubota, et al. *J.Power. Source*, 216(2012), 249.

[2] M. Oishi, et al. (2016), *J. Mater. Chem. A*, 4.

sonoyama@nitech.ac.jp