

高電位型正極活物質 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の結晶成長機構と電気化学特性

三重大院工¹、JSTさきがけ²

○高士祐輔¹、松田 泰明¹、三田 貴大¹、松井 雅樹^{1,2}、今西 誠之¹

スピネル型構造をもつ LiMn_2O_4 のマンガンの一部をニッケルで置換した、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ はリチウムイオンの挿入脱離反応が約4.7Vと他の正極材料と比較して高い電位で起こる為、次世代の高電圧型のリチウムイオン電池用正極材料として注目されている。しかし、この材料はその作動電位の高さから充放電中の電解液の酸化分解や、導電助剤のカーボンの分解、活物質中の遷移金属の溶出等の副反応が起こりやすく、サイクル特性に課題がある。近年の研究で活物質粒子の結晶性を向上させ、表面形態を制御する事で、サイクル特性が向上することが報告されている[1]。私たちのグループにおいても、結晶制御を行った材料の容量維持率が測定温度60°Cで100サイクル後において95%を超えることを確認した。しかしながら、その結晶成長機構についてはよく理解されていない。そこで本研究では、高温での $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の相変化と結晶成長機構の解明を目指した。SEM観察、高温X線回折測定、熱重量分析を用いて調査を行い、その相転移と表面形態の相関性について発表する。

原料を混合した後、700°C、10時間で焼成することで $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ を合成した。大気雰囲気中の連続的な温度変化の下で、高温X線回折測定で $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の相変化を直接観察した。 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の熱安定性について熱重量分析を用いて二つの相の相関について調査をした。SEM観察から各温度での粒子の表面形態の変化を観察した。

Fig. 1 に $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の高温X線回折図形を示す。900°Cからスピネル相に帰属されるピークの強度が弱くなり、岩塩相に帰属されるピークが出現した。このことから、スピネル相から岩塩相への相転移が確認された。高温での酸素脱離が起こることにより遷移金属の価数が減少し、相転移が起こると考えられる。SEM観察結果から、1000°Cにおいて劇的な表面形態の変化が観測された。一方、Fig. 2 に $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の熱重量分析結果を示す。700°C以上の温度において酸素脱離による重量減少が観測された。 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の相変化と結晶成長機構の詳細について議論する。

[1] K. Ariyoshi, Y. Maeda, T. Kawai, T. Ohzuku, *Journal of the Electrochemical Society*, **158** (2011) A281.

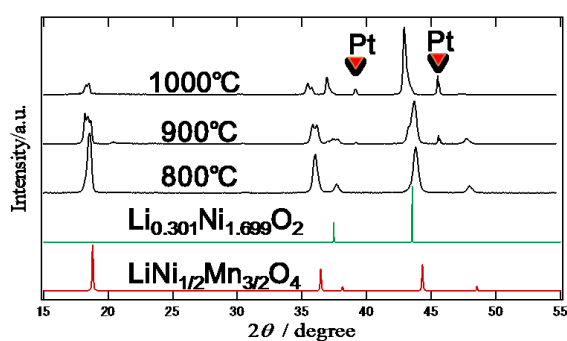


Fig.1 高温 X 線回折図形

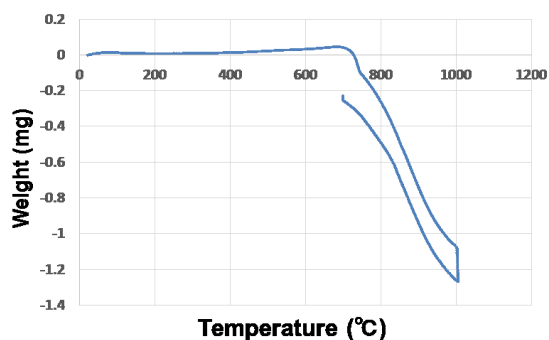


Fig.2 熱重量分析結果