

高電位型正極活物質の焼成条件の検討と電気化学特性

○中川拳登¹、高士祐輔¹、松田泰明¹、松井雅樹^{1,2}、今西誠之¹

$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ は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酸化物正極材料であり、リチウムイオンの挿入脱離反応が約 4.7 V 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いことから、サイクル特性に課題が残る。近年の研究で活物質粒子の表面形態を制御し、酸素の最密面である{111}面によって構成される正八面体状の粒子を形成することで、サイクル特性が向上することが報告されている[1]。我々のグループでは、これまでに熱分析による $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 正八面体状粒子形成過程の解析を行い、高温における酸素脱離によって遷移金属元素の拡散が促進され、その結果、表面エネルギーの最も安定な正八面体状の粒子が形成されることを見出してきた。さらに、焼成時の酸素分圧を制御することで、粒径の小さい正八面体状粒子が得られることを報告している [2]。

本研究では、この $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の高温焼成時における相転移挙動をより詳細に調査を行った。まず、高温 XRD を用いた焼成中の構造解析の結果、1000 °C 付近の高温での焼成時の酸素脱離に伴い、スピネル相から岩塩相への相転移が起こることが確認された。また、焼成後の試料の SEM 観察の結果、岩塩相への相転移の際に相分離が起こり、NiO が生成することが確認された。さらに、焼成条件を検討した結果、高温で生成した NiO が 700 °C で再度焼成することにより、再びスピネル相に取り込まれ消失することを確認した。当日の発表では様々な焼成条件で得られた、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の電気化学特性についてもあわせて報告を行う予定である。

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

[2] Y. Matsuda, M. Matsui, T. Sanda, Y. Takashi and N. Imanishi, Electrochemistry, in press

(三重大院工 1、JST さきがけ 2)

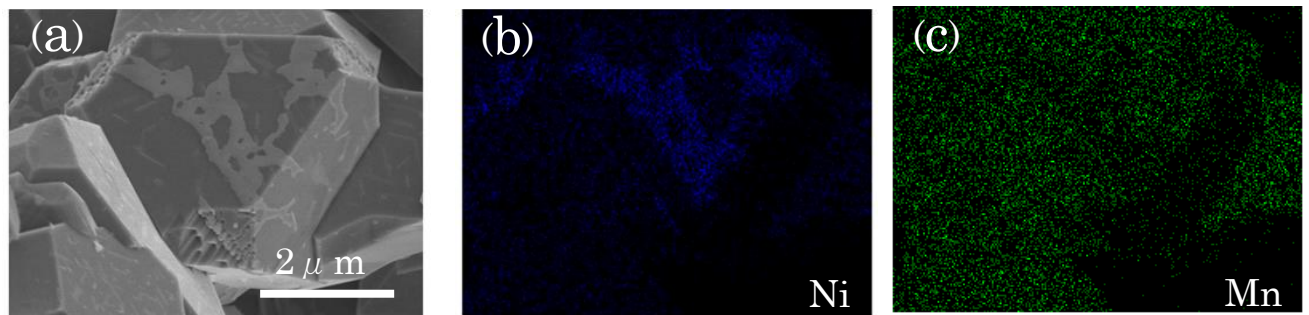


Fig.1 1000 °C で 10 時間焼成した後の $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 粒子の SEM 像(a)、および EDX による Ni、Mn 素のマッピング結果(b)、(c)