

新規二相混合活物質の合成と蓄電池電極反応の検討

三重大学 大学院工学研究科 田港 聡

Synthesis and Electrochemical Investigation of $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ as a Lithium Battery Cathode

Sou Taminato

Graduate School of Engineering, Mie University

固相法により、逆蛍石型構造を持つ $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ を合成し、リチウム挿入特性と組成・構造の関係を調べた。 $x < 0.6$ の組成においては、 Li_5FeO_4 型(低温相)構造と Li_6MnO_4 型(高温相)構造の混合相が得られ、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ の組成範囲では Li_6MnO_4 型構造の単一相が得られた。合成された試料の粒径は約 $50\mu\text{m}$ であった。活物質の粒子サイズを減少させ、かつ電極合剤における均一な電子導電性を補うために、アセチレンブラック(AB)と活物質をボールミル処理を実施した。ボールミル処理された $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x = 0.6$)電極の最初の放電容量は 450mA h g^{-1} で、クーロン効率は 60% であった。その後のサイクルで、約 200mA h g^{-1} の可逆的な反応が続きました。逆蛍石型構造を持つ新しい鉄-マンガン系は、高容量の正極材料としての可能性を有すると考えられる。

An anti-fluorite structured $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ was synthesized by a solid-state reaction, and lithium intercalation properties were characterized by electrochemical and structural investigations. A mixed phase of the Li_5FeO_4 -type and Li_6MnO_4 -type structure was obtained for $x < 0.6$ composition, and a single phase with Li_6MnO_4 -type structure was obtained in the range between 0.6 and 1.0 composition. The particle size of the synthesized samples was about $50\mu\text{m}$. The ball milling process with acetylene black (AB) was introduced to decrease the particle size and compensate for homogeneous electronic conductivity in the composite electrode. The first discharge capacity of the $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ electrode treated by ball-milling was 450mA h g^{-1} . The coulombic efficiency was 60% . A reversible reaction continued to proceed with ca. 200mA h g^{-1} after the following cycles. A new iron-manganese system with an anti-fluorite structure could become a potential for high-capacity cathode material.

1. はじめに

蓄電池の中でもエネルギー密度の高いLi二次電池は、電気自動車の主電源として用いられながら更なる航続距離の増加、すなわち高エネルギー密度化(高容量、高電圧)が求められている。しかし、ガソリン自動車並みの航続距離を持つためには、負極黒鉛の半分にも満たない正極容量(反応するLi量)について、重さ、体積は維持しながら数倍以上高める必要がある。従来からの物質単独のバルク性質で決定される既存電極反応に依存した材料探索では、Li量や酸化還元種、結晶構造(Li^+ サイトのエネルギー)などに制限されるため、劇的な二次電池容量の改善には至っていない。申請者の成果を含めたこれまでの研究から、固体電解質や元素添加による異種材料界面形成時の電極表面構造や化学結合、界面相の形

成など、界面領域でのイオン輸送に関わる問題が安定性や容量(反応する Li 量)など電極材料の特性を決定づける要因として認識されている^{1,2)}。そこで申請者は、研究課題として、異種材料で形成される活物質界面の活用により、複数当量の Li⁺を可逆的に反応させる新しい電極反応を開拓出来ないかと考えた。Li₅FeO₄や Li₆MnO₄など逆蛍石型構造を有する電極材料は、複数当量の Li⁺が脱挿入する可能性が明らかにされた³⁾。しかし、実際に複数当量の Li⁺を可逆的に脱挿入させる結果は得られていない。これらは全て単相材料による検討で、二相混合相を合成して異種材料界面を形成する検討例は無く、二相界面形成に伴う反応性は明らかでない。本申請は、2種の活物質同士が形成する異種材料界面を活用することで複数当量の Li⁺を可逆的に反応させる新しい電極反応を検討する。2成分系 Li₅FeO₄-Li₆MnO₄ (Li_{5+x}Fe_xMn_{1-x}O₄)の組成連結線上に生成する、申請者が初めて見出した新規な二相混合相材料 Li_{5+x}(Fe,Mn)O₄・Li_{6-x}(Mn,Fe)O₄について、連結線上の組成をパラメータとして構造と電気化学特性の相関を検討し、異種材料で形成される活物質界面が電極反応に与える効果を調べた。

2. 実験方法

Li_{5+x}Fe_xMn_{1-x}O₄は固相反応で合成した。出発物質として Li₂O, α-FeOOH, MnO を用いた。所定のモル比で各試薬を秤量し、メノウ乳鉢と乳棒で混合した。混合粉末を金型へ入れ、一軸プレス機を用いてペレット成型した。以上の作業はすべてアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。ペレットを Ar/H₂ フロー中 700°C で 48h 焼成し、Li_{5+x}Fe_xMn_{1-x}O₄を得た。得られた試料粉末を X 線回折測定で同定した。作製した正極材料の表面状態及び粒径、元素分布を確認するため走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析を行った。充放電評価は 2032 型コインセルを用いて行った。Li_{5+x}Fe_xMn_{1-x}O₄, アセチレンブラック, ポリテトラフルオロエチレンを 20:4:1 の重量比で混合して正極合材を作製した。負極は Li を、電解液は LiPF₆ を 1 mol dm⁻³ 溶解した ethylene carbonate/dimethyl carbonate (体積比 1:1) を用いた。測定は電位範囲 1.7-3.9V, 電流密度は 20 mA g⁻¹ で行った。

3. 結果と考察

3.1 構造と組成

Fig.1a に $x=0-0.5$, Fig.1b には $x=0.5-1.0$ の組成で合成した試料の X 線回折図形を示す。Fe のみの $x=0$ においては、LT-Li₅FeO₄ 型構造^[3](低温相, Li₅FeO₄ 型)に由来する回折パターンのみが観測され、単相試料が得られた。Mn を置換することで HT-Li₅FeO₄ 型構造^[3](高温相, Li₆MnO₄ 型)に由来する回折パターンが観測され、Li₅FeO₄ 型相と Li₆MnO₄ 型相の二相共存試料であることが分かった。 $x=0.1-0.3$ では、Mn 置換量の増加に伴い、Li₅FeO₄ 型相のピーク強度が減少し、一方で Li₆MnO₄ 型相のピーク強度が徐々に増加した。Li₆MnO₄ 型相の格子定数の変化が僅かに確認されたことより、Fe と Mn が固溶した Li₆MnO₄ 型相が形成していると考えられる。 $x=0.4-0.5$ では、Li₆MnO₄ 型相が主相として現れたが、Li₅FeO₄ 型相及び、格子定数の異なる Li₆MnO₄ 型相由来のピークも観測され、Li₅FeO₄ 型相と 2つの Li₆MnO₄ 型相が共存した試料であった。Fig.1b に示した $x=0.6$ では、僅かに原料である MnO に由来するピークが観測されるが、Li₆MnO₄ 型相の単一相が得られたと考えられる。焼成中の Li 揮発や MnO の組成ずれに

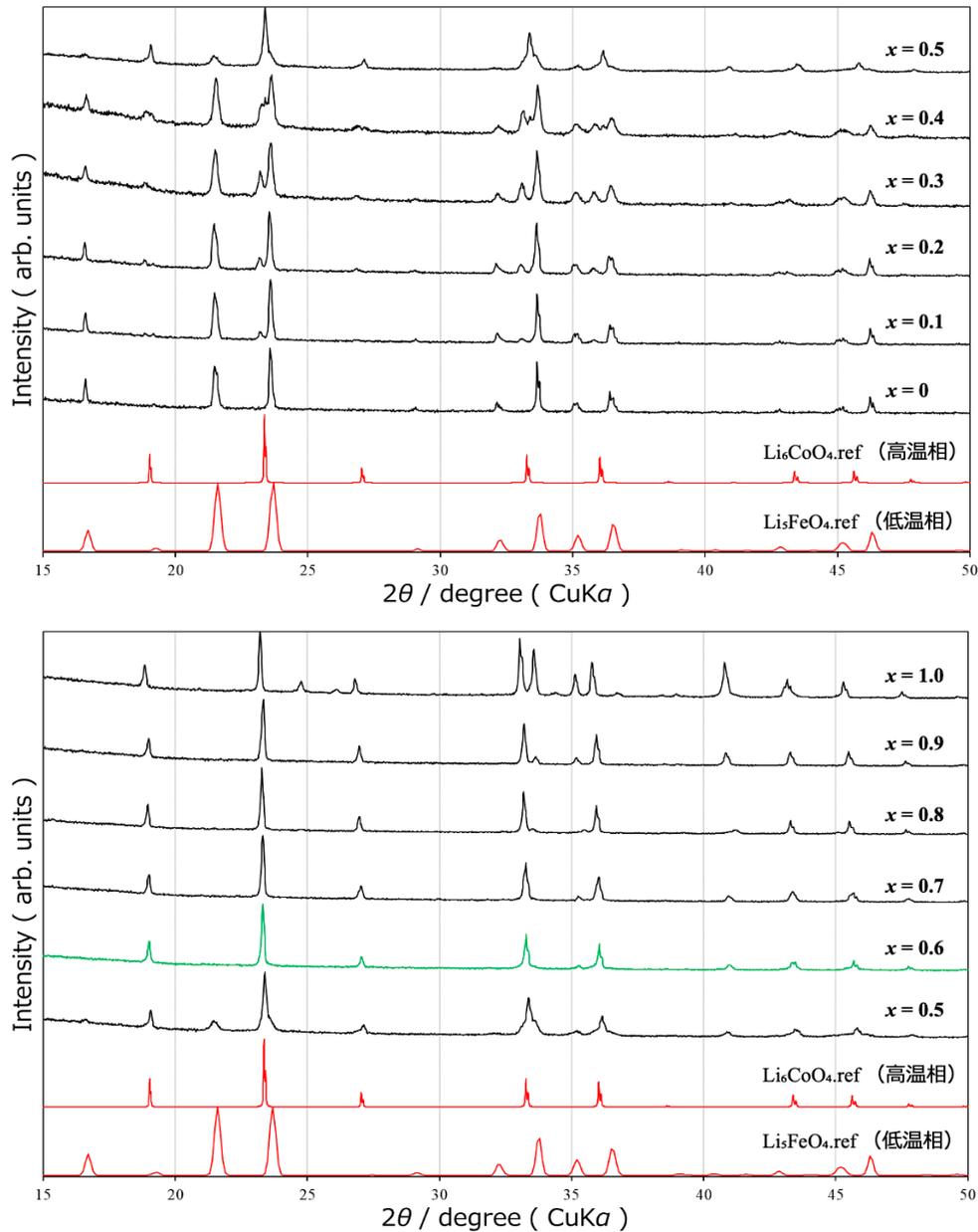


Fig.1 XRD pattern of the synthesized $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. The bottom two diffraction lines represent that for the low and high-temperature structured Li_5FeO_4 compound, respectively. (a) $x = 0 - 0.5$, (b) $x = 0.5 - 1.0$.

よる Li_2O 不足が原因として考えられるため、今後 Li_2O を過剰にした出発組成で合成する必要がある。 $x \geq 0.6$ の組成領域においては、Mn 置換量(x)の増加に伴い、 Li_6MnO_4 型相の一相のみが確認され、また格子定数が連続的に変化した。このことから、 $x \geq 0.6$ では連続的な組成変化が起きていると考えられる。一方で、Mn 量の増加に伴い原料である Li_2O と MnO に由来する回折ピーク強度が大きくなった。今後、原料や焼成温度、合成雰囲気などの変更を試みて、単一相の形成を模索していく。以上より、 $x = 0.1 - 0.3$ では Li_5FeO_4 型の低温相と Li_6MnO_4 型の高温相の二相共存状態、 $x = 0.4 - 0.5$ では Li_5FeO_4 型相と格子定数の異なる2つの Li_6MnO_4 型相が共存した三相共存、 $x \geq 0.6$ では Li_6MnO_4 型相の単一相であることが明らかになった。

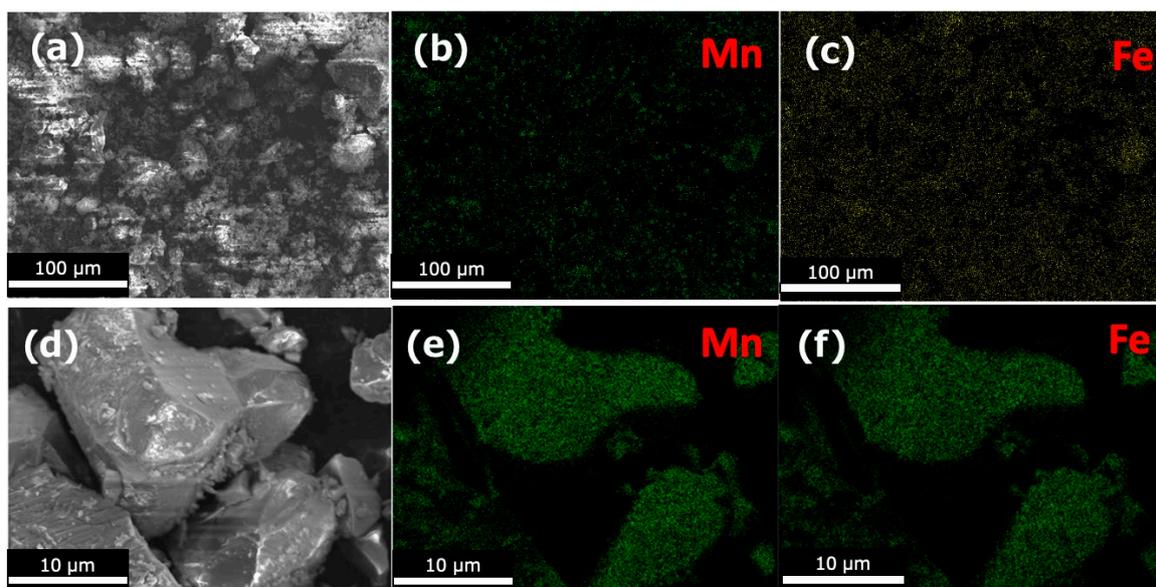


Fig.2 SEM-EDX images of the (a-c) $\text{Li}_{5.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ ($x=0.3$) and (d-f) $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x=0.6$) surfaces. The iron and manganese signals at the same positions are shown.

Fig.2に $x=0.3$, 0.6 の組成で合成した試料のSEM像、およびEDXマッピングを示す。いずれの組成においても、全体として $40-50\mu\text{m}$ 程度の粒子が多く分布しており、大きなものでは $100\mu\text{m}$ の粒子も観察された。 $40, 50\mu\text{m}$ の粒子径であると、リチウムイオンの拡散距離が延びてしまうため、拡散抵抗大きくなることが予想される。このことから、電極材料として使用する際は、さらなる粒子の微細化が必要と考えられる。EDXマッピングによるFe, Mnの元素分布から、いずれの信号も粒子全体から均一に観測され、どちらかの偏析を示唆する信号は観測されなかった。X線回折測定の結果も踏まえると、 $x=0.3$ では $\text{Li}_{5+x}(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}_4 \cdot \text{Li}_{6-x}(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_4$ の二相混合相試料が、 $x=0.6$ では $\text{Li}_{5.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ の単一相試料がそれぞれ生成したと考えられる。

3.2 電極特性

Fig.3に合成した $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ を正極としたセルの1サイクル目における充放電曲線を示す(原料由来のピークがほとんど見られない $x=0-0.8$ の試料)。 $x=0$ (Li_5FeO_4)については、既報の通り初回充電時に $3.6, 3.8\text{V}$ 付近にプラトー領域を観測し³⁾、およそ 400mA h g^{-1} の容量を示した。続く放電過程では、 170mA h g^{-1} の容量を示した。Mnを $x=0.3$ 以上置換した試料では充放電曲線の形状が変化し、 3.4V 付近に充電プラトー領域を示し、放電過程はスロープ形状を示した。特に、 $x=0.6$ と 0.7 において低電位かつ 600mA h g^{-1} の高い充電容量を示した。このことから、Mn置換により Li_5FeO_4 とは異なる充放電機構で反応が進行していると考え

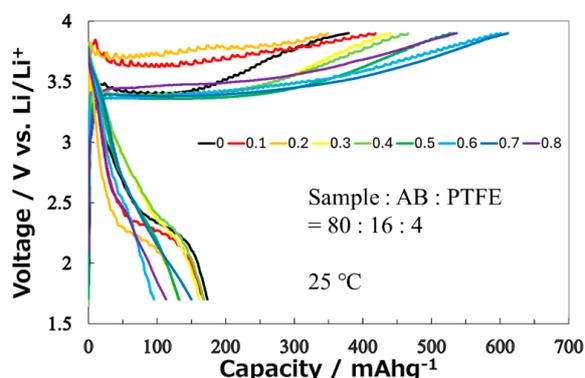


Fig.3 Charge-discharge curves of the as-prepared $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0-0.8$) measured over the range from 1.7 to 3.9V at 25°C .

られる。放電過程では充電と比べて大きく容量が減少し、 $x=0.4$ の 170 mA h g^{-1} が最大であった。現状では、 Li_5FeO_4 を除く単相試料と比べて、複相試料で比較的高い充放電容量を示した。今後は、単相試料と複相試料のそれぞれについて合剤電極の作成条件を検討し、電気化学特性を評価する必要がある。

特異な充電挙動を示した単一相である $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x=0.6$) について、電極作製条件を変更して充放電特性の改善を試みた。導電剤にケッチェンブラック、測定温度 50°C に変更することで放電容量が 300 mA h g^{-1} まで向上した。さらに、合剤作製前の試料を導電剤と共にボールミル処理を施した。Fig.4 に導電助剤のアセチレンブラックとともにボールミル処理した $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x=0.6$) 複合体の SEM・EDX, XRD 測定結果を示す。ボールミル処理を行うと、粒径は $1\mu\text{m}$ を下回るサイズまで低減した。また EDX の結果から、Mn と C の信号が満遍なく表れていることから、活物質とカーボンは均一に分散していることが分かった。またボールミル前と比べて、XRD 図形のピーク位置や強度比に顕著な変化は見られなかったため、逆蛍石型の構造を保っていることが明らかになった。Fig.5 に示したボールミル処理後 $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x=0.6$) の充放電曲線から、 450 mA h g^{-1} の初期放電容量を観測し、10 サイクル後でもおよそ 200 mA h g^{-1} を維持した。初回充放電時のクーロン効率 60% を示し、放電容量の向上とサイクル性能の改善に成功した。また、これまでに実用化されている酸化物正極材料、例えば LiCoO_2 (135 mA h g^{-1})^{4,5)}, LiMn_2O_4 (120 mA h g^{-1})^{6,7)}, $\text{Li}(\text{Ni,Mn,Co})\text{O}_2$ ($140\text{--}200\text{ mA h g}^{-1}$)^{8,9)}, および LiFePO_4 (160 mA h g^{-1})^{10,11)} などと比べて、非常に高い放電容量を示すことが明らかになった。

以上より、マンガンを含む組成において 450 mA h g^{-1} の極めて高い容量を示す活性な新規正極活物質の合成に成功した¹²⁾。今後は、単相試料と複相試料のそれぞれについて、合剤電極の作成条件を検討し、電極特性を明らかにする必要がある。

以上より、マンガンを含む組成において 450 mA h g^{-1} の極めて高い容量を示す活性な新規正極活物質の合成に成功した¹²⁾。今後は、単相試料と複相試料のそれぞれについて、合剤電極の作成条件を検討し、電極特性を明らかにする必要がある。

4. 結論

本申請では、 $\text{Li}_{5+x}(\text{Fe,Mn})\text{O}_4 \cdot \text{Li}_{6-x}(\text{Mn,Fe})\text{O}_4$ について、 $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{--Li}_6\text{MnO}_4$ 連結線上の組成をパラメータとして構造と電極特性の相関を検討した。その結果、一部組成で出発原料が残存したものの、一連の組成で新規物質である $\text{Li}_{6-x}(\text{Mn,Fe})\text{O}_4$ を合成することに

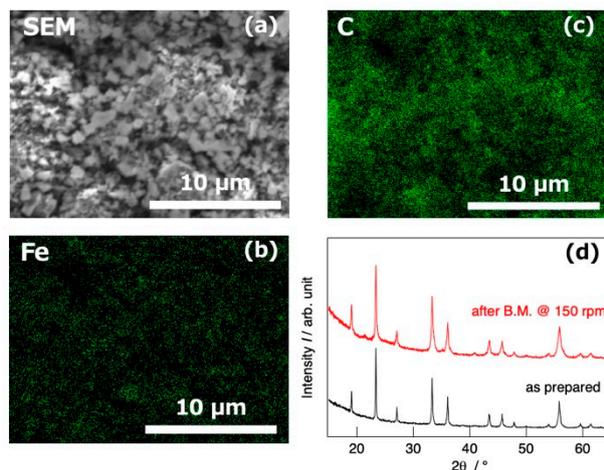


Fig.4 (a) SEM image, (b,c) EDX mapping images and (d) XRD patterns for the ball-milled and as-prepared sample.

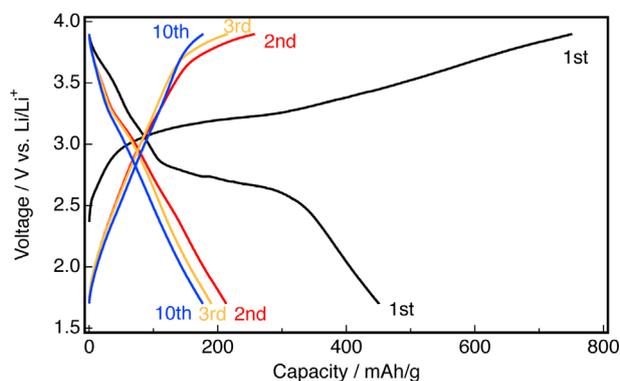


Fig.5 Charge-discharge curves for ball-milled $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x=0.6$) measured over the range from 1.7 to 3.9 V at 50°C .

成功した。 $0.6 \leq x \leq 1.0$ (マンガンリッチ組成) の範囲で Li_6MnO_4 型構造を持つ単相が得られ、 $x < 0.6$ の範囲においては Li_5FeO_4 型と Li_6MnO_4 型型の混合相が得られた。 単相、複相混合と組成によって相形成に差異が見られたものの、端成分を除いたいずれの組成においても Fe と Mn が共存する試料であることを明らかにした。 Mn 組成 0.9, 1.0 ($x=0.9, 1.0$) を除く、全ての組成についてリチウム二次電池正極としての電極特性を評価したところ、放電容量については $x=0.4$ の 170mA h g^{-1} が最大であった。 現状では、 Li_5FeO_4 を除く単相試料と比べて、複相試料で比較的高い充放電容量を示した。 今後は、単相試料と複相試料のそれぞれについて、粒子を小さくすることや、活物質と導電助剤、結着剤との混合比など、合剤電極の作成条件を検討し、電気化学特性を評価する必要がある。

特異な充電挙動を示した単一相である $\text{Li}_{5.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$ ($x=0.6$) について、ボールミル処理を施した試料は、これまでに実用化されている酸化物正極材料よりも高い放電容量 450mAh g^{-1} を示した。 単相試料ではあるが、粒子を小さくして活物質試料同士の界面を増加させることによって、極めて高い性能が得られることを明らかにした。 以上の検討から、Fe, Mn を含む逆蛍石型リチウム含有酸化物は、高容量正極材料としての可能性を有することを明らかにした。 複相試料における更なる電極性能の向上が期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。 同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (49), 17786–17792 (2009).
- 2) S. Taminato, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Kim, K. Tamura, R. Kanno, *J. Phys. Chem. C*, 122 (29), 16607–16612 (2018).
- 3) S. Narukawa, Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto and M. Tabuch, *Solid State Ionics*, 122 (1) 59–64 (1999).
- 4) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater Res Bull.*, 15, 783–789 (1980).
- 5) T. Ohzuku, A. Ueda, *J Electrochem Soc.*, 141, 2972–2977 (1994).
- 6) M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater Res Bull.*, 18, 461–472 (1983).
- 7) T. Ohzuku, S. Kitano, M. Iwanaga, H. Matsuno, A. Ueda, *J. Power Sources*, 68, 646–651 (1997).
- 8) N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119–121, 171–174 (2003).
- 9) R. K. B. Gover, R. Kanno, B. J. Mitchell, M. Yonemura, Y. Kawamoto, *J Electrochem Soc.*, 147, 4045–4051 (2000).
- 10) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J Electrochem Soc.*, 144, 1188–1194 (1997).
- 11) A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma *J Electrochem Soc.*, 148, A224–A229 (2001).
- 12) R. Goto, S. Taminato, D. Mori, N. Imanishi, *Chemistry Letters*, 53 (4) upae 046 (2024).