

リチウム過剰系高容量正極材料のスケールアップ合成による 物性及び電池性能への影響

丸林良嗣*, 星原悠司**, 藪内直明***

Effects of Scale-up Synthesis of Lithium Excess High-capacity Cathode Materials
on Their Characteristics and Battery Performances.

Ryoji MARUBAYASHI, Yuji HOSHIHARA and Naoaki YABUUCHI

We examined the effect on powder properties and battery performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, lithium excess-based high-capacity cathode materials scaled up from 1 g to 50 g. As a result, although there was no significant difference in physical properties, a large difference was shown in the battery performance: the initial discharge capacities of 1 g and 50 g scale were 282 mAh/g and 163 mAh/g, respectively.

Keywords: Lithium-Ion Battery, Li Excess-based High-capacity Cathode Material, Oxide Ion Redox, Scale-up, Charge-Discharge Test

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は, 世界的な環境規制を背景に電子機器用の小型電源だけでなく, 電気自動車用や定置用の大型電源として利用されるまでになり, 今後さらにロボットやドローン向けなどその用途は拡大するものと考えられる。これらの社会的な要求に応えるために, 更なる LIB の高エネルギー密度化が求められている¹⁾。

蓄電池の容量は正極の理論容量の影響を大きく受けるが, LIB の正極材料の変遷に着目すると, 過去 20 年間で大きな変化はみられず, コバルト酸リチウム LiCoO_2 (LCO) のような層状酸化物やスピネル酸化物など 1980 年代には発見されていた材料が現在でも広く利用されている。結果的に, 現状では正極材料が足かせとなり LIB のエネルギー密度が頭打ちになっているが, このことも

その一因となっている。そのため LIB のさらなるエネルギー密度向上へ向けて次世代の正極材料が求められている。

現在, 市場での正極材料の販売金額の約半分を占めている LCO は, 148 mAh/g の放電容量を有し, 安定したサイクル特性を示すためバランスの取れた材料となっている。しかし, 高価であり, 有害性の高い Co を結晶中に含有している。これに対して, 我が国では採用実績が少ないが, 中国と台湾などではバスなどの大型電気自動車用途や電力貯蔵用に採用されつつあるリン酸鉄リチウム LiFePO_4 (LFP) では, 165 mAh/g の放電容量を有し, 優れた寿命特性と熱的安定性を示し, LCO に比べてレアメタルを使わないことから材料コストが低く抑えられる特徴がある。また, 近年, 主に電気自動車に採用されている $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) は, Co 使用量の低減を目的としたものであり, 160 mAh/g の放電容量を有するが結晶の安定性に課題があるとされている。いずれにしてもこれらの材料では今後, これ以上の放電容量の増加は見込めず, 更なるエネルギー密度の向上は

* エネルギー技術研究課

** 第一工業製薬株式会社
エレクトセル開発部

*** 横浜国立大学大学院工学研究院

期待できない。

そのような中、新しい反応機構としてこれまでの遷移金属イオンに加えて酸化物中の酸素の酸化還元（レドックス）反応を利用した正極材料が注目されている^{2,4)}。その中でも放電容量が 300 mAh/g を超える高容量正極材料として Li 過剰系 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LTMO) が期待されている⁵⁻⁸⁾。しかしながら、現状ではラボレベルでしか検討が行われておらず、実用スケールでの電池性能や安全性など不明な要素が多い。また設備やコストの面からラボ合成のプロセス条件をそのまま量産に移行することは難しく、合成規模拡大に向けて、スケールアップ合成時の課題を探る必要がある。

そこで本研究では、LTMO に対し、これまでのラボスケールの 1 g での合成からスケールアップを行った 50 g での合成を目指し、混合、粉碎、焼成などの手順について規模を拡大した際の電極材料の物性及び電池性能を比較した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

2.1.1 原材料

LTMO の合成には、原料として Li_2CO_3 (関東化学 (株))、 TiO_2 (アナターゼ型、富士フィルム和光純薬 (株))、 MnO 、 Mn_2O_3 を用いた。 MnO は MnCO_3 (富士フィルム和光純薬 (株)) を $700^\circ\text{C} \times 5 \text{ h}$ Ar 中で焼成して得た。 Mn_2O_3 は、 MnCO_3 を $700^\circ\text{C} \times 12 \text{ h}$ 空気中で焼成して得た。

2.1.2 試料の混合

所定比の Li_2CO_3 、 TiO_2 、 MnO または Mn_2O_3 の 3 種類の原材料を空気中にて計り取り、1 L のポリエチレンポットにアルミナ製ボール (10 mm ϕ のみ、または、1, 5, 10 mm ϕ 混合) とともに入れた後、アセトンを 500 mL 添加した。その後、ボールミル回転台 (横型、1 軸タイプ) にセットし 200 rpm で 15 h 混合した。得られたスラリーを回収し、 80°C にて乾燥後、錠剤成形機を用い 0.98 MPa にて加圧し 77 mm ϕ の円盤状のペレットを成形した。なお、比較対象となるラボスケールの合成方法については、Kobayashi らによる方法に従った⁹⁾。

2.1.3 焼成

得られた各ペレットをアルミナボート上に置いて

管状焼成炉に入れ、焼成を開始する 30 min 前から Ar を流し、そのままの状態です温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ としてそれぞれ 700, 800, 900 $^\circ\text{C}$ まで昇温した後、900 $^\circ\text{C}$ を 12 h 維持して焼成を行った。その後、降温速度は $4^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、100 $^\circ\text{C}$ まで降温した。焼成後の試料は、電池作製まで露点を -70°C 以下に保ったグローブボックスにて Ar ガス雰囲気中で取り扱った。

2.1.4 アセチレンブラック(AB)複合化処理

LTMO は電気伝導性が低く、通常用いられる導電助材であるアセチレンブラック (AB) を単純に添加するだけでは、特性が発揮できないことが確認されているため^{5,9)}、本研究においても遊星ボールミル (P-6 フリッチュ) を用いて、Ar 雰囲気中にて AB とのメカニカルミリングによる複合化処理を実施した。なお、LTMO と AB は 9 : 1 の割合とし、ジルコニア容器とジルコニアボールを用いて 300 rpm で 12 h 処理を行った。

2.2 電極及び電池作製

2.2.1 スラリー・電極作製

スラリーの調製は、「LTMO」:「AB (複合化の際の AB を含む)」:「PVdF (ポリフッ化ビニリデン)」=76.5 : 13.5 : 10 の重量比で行った。PVdF、AB と複合化した LTMO、AB を NMP (N-メチル-2-ピロリドン) とともに PP 製容器に入れ、脱泡混練機 (AR-100, (株) シンキー) を用いて混練した。その後、厚さ 20 μm の Al シート上にアプリケーションによりインクを塗布し、室温にて 2 h 真空乾燥を行い、さらに 120°C 中にて 2 h 真空乾燥を行った。得られたシートをパンチにて円板状の試料に打ち抜きコインセル用の電極とした。

2.2.2 電池作製

電池作製には SUS316L 製 2032 型コインセルを用いた。作用極には LTMO、対極には金属リチウムを用いた。作用極と対極の間にはポリプロピレン 1 層からなるセパレーターを挿入した。電解液には、1.0 M 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)」= 3 : 7 (vol 比) の混合溶液を使用した。

2.3 評価

2.3.1 LTMO 粉体の物性

粒度分布は、レーザー式粒度分析機 (LA-920, (株) 堀場製作所) を用いて、湿式法にて測定し、

メディアン径(D_{50})を算出した。結晶構造の測定にはX線回折装置(XRD, TTR II (株)リガク)を用いた。X線源にはCuの $K\alpha$ 線を用い、管球出力を50 kV-150 mAとし、サンプリング間隔 0.02° 、走査速度 $10^\circ/\text{min}$ 、 $2\theta = 10\sim 90^\circ$ にて測定を行った。粉体の観察にはFE型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7001F, 日本電子(株))を用い、5 kVの加速電圧にて観察した。元素の組成比は、ICP発光分光分析装置(ICP-OES, Agilent 5110 ICP-OES, アジレント・テクノロジー(株))を用いて測定を行った。

2.3.2 電池評価

充放電試験は、充放電試験機(HJ1001SD8, 北斗電工(株))を用いた。電池作製後一昼夜、 25°C にて無負荷状態にて開回路電圧(OCV)の安定を図り、 50°C の恒温槽に入れ3h経過した後30サイクル、設計容量を300 mAh/gとし、レート $1/60\text{C}$ (60hで充電または放電する電流)または $1/12\text{C}$ にて定電流(CC)充放電を行った。カットオフ電圧は1.5-4.8 V、環境温度は 50°C とした。

3. 結果と考察

3.1 試料合成および物性評価

3.1.1 原材料の影響

合成時の出発物質としてMnOまたは Mn_2O_3 を用い、それぞれについて焼成温度を 900°C として得られたLTMO粉体のXRDパターンを図1に示す。図中、▼に示されるように、双方で、 $2\theta = 35, 40.5, 59, 70, 74.5^\circ$ にてMnOに由来するピークが観察されたが、 Mn_2O_3 に帰属されるピークは確認されなかった。LTMOの合成に寄与せず、不純物として残るMnOのピークはMnOを原材料に用いたものの方が低く、MnOを用いることでLTMO単相に近い合成物が得られることが確認できたため、以降はMnOをMn原材料として採用した。なお、MnOと Mn_2O_3 を原材料に用いた試料の D_{50} はそれぞれ $2.75\ \mu\text{m}$ 、 $3.28\ \mu\text{m}$ であった。

Mn_2O_3 を出発原料とした方が、化学量論比の $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に近い出発組成となっているはずであるが、焼成時の微量酸素の存在などにより酸化が進む傾向があると考えられ、結果的にLTMOの合成にはMnOの方が適していたと考えられる。

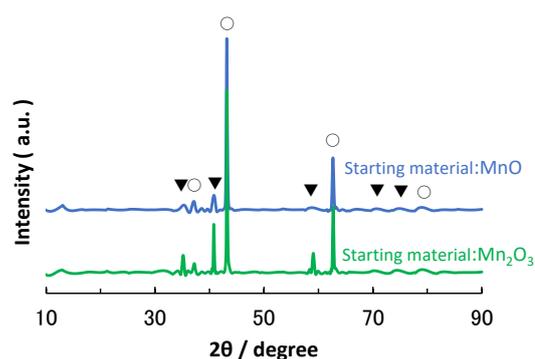


図1 合成したLTMO正極材料のXRDパターン
(○ $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, ▼MnO)

3.1.2 粉砕時のボール径が粒度分布に与える影響

粉砕時のボール径の影響を確認するためにMn原材料をMnO、焼成温度を 900°C として、ボールミル回転台を用いた粉砕を行った。アルミナボールの径を $10\ \text{mm}\ \phi$ のみと $1, 5, 10\ \text{mm}\ \phi$ 混合の2種類として、得られる粉体の粒径に与える影響を確認したところ、図2に示すような粒度分布及びSEM画像が得られた。ボール径が $10\ \text{mm}\ \phi$ のみと $1, 5, 10\ \text{mm}\ \phi$ 混合のときの粉体のメディアン径は、それぞれ $4.27\ \mu\text{m}$ と $2.75\ \mu\text{m}$ であり、双方ともラボスケール品の粒度分布($2-6\ \mu\text{m}$ ⁵⁾)と大きくは異ならなかった。また、図中の粒度分布はボール径が $10\ \text{mm}\ \phi$ の方がより整った正規分布を示した。一般的に導電性の低い活物質では粒子サイズが細かい方が高い電池性能を示すことから、試料の作製には、粒子のメディアン径がより小さかったボール径 $1, 5, 10\ \text{mm}\ \phi$ を選択することとした。なお、SEM画像については、ボール径 $10\ \text{mm}\ \phi$ 、 $1, 5, 10\ \text{mm}\ \phi$ とも似通った形態を示した。

3.1.3 焼成温度の影響

セラミックスの焼成過程においては、一般に焼成温度が高い方が結晶合成には望ましいが、Liを含む酸化物系の正極材料では、焼成温度が 950°C 以上となるとLiが揮散する¹⁰⁾。そこで、ここでは、上限温度を 900°C として、温度条件を $700, 800, 900^\circ\text{C}$ として焼成を行い、XRDにより構造の確認を行った。

図3に、 $700, 800, 900^\circ\text{C}$ の各温度で焼成した試料のXRDパターンを示す。 700°C では、LTMO

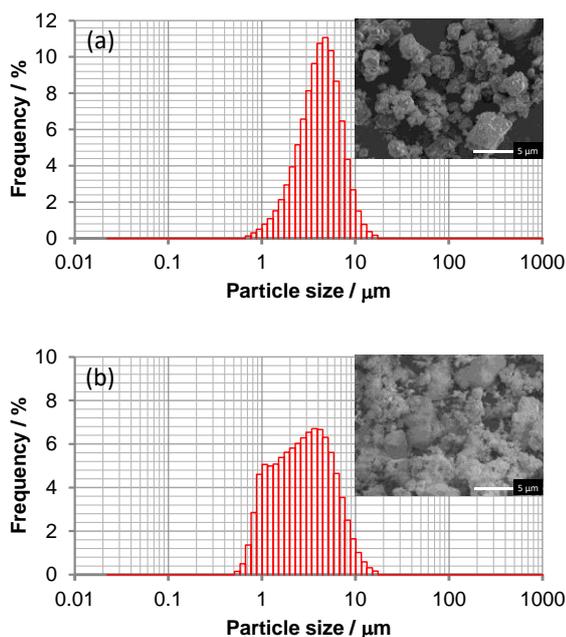


図2 ボール径を変えた時の粒度分布及びSEM像の変化, (a)ボール径 10 mm φ (D₅₀:4.27 μm), (b)ボール径 1, 5, 10 mm φ (D₅₀:2.75 μm)

(○) に由来する $2\theta = 43, 63^\circ$ のピークの外に、 $35, 40.5, 59, 70, 74.5^\circ$ に MnO (▼), 32° に不純物である TiO₂ (▽) のピークが見られた。800 °C では、 $2\theta = 43, 63^\circ$ に加えて $37, 80^\circ$ の LTMO のピークが発現し、MnO, TiO₂ のピークが減少した。さらに 900 °C になると、 $2\theta = 37, 43, 63, 80^\circ$ に LTMO のピークが見られ、 $35, 40.5^\circ$ に MnO のピークが少し残るもののほぼ単相の LTMO が得られた。

なお、焼成温度 900 °C での組成比は、Li : Ti : Mn = 1.20 : 0.385 : 0.416 であった。これに対して 3.1.1 項に述べたように化学量論比は 1.2 : 0.4 : 0.4 であり、Ti 及び Mn 量に 15% 程度の過不足があるものの Li に関しては仕込み量通りであり、Li が揮散していないことが確認できた。

図 4 に焼成温度を変えた時の粒度分布と SEM 画像を示す。D₅₀ は、700, 800, 900 °C において、それぞれ 0.170 μm, 1.76 μm, 2.75 μm となり焼成温度の上昇に伴って、粒子径が大きくなっているのが確認できる。また、焼成温度の上昇に伴い、分布のピークが 2 つから 1 つに近づき 900 °C では単峰性の分布となることが確認でき、XRD 測定結果も踏まえて電極材料としては 900 °C で焼

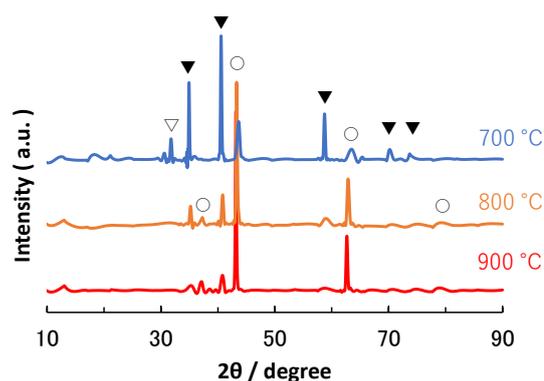


図 3 焼成温度を変えた時の XRD パターン (a)700 °C, (b)800 °C, (c)900 °C (○ Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂, ▽TiO₂, ▼MnO)

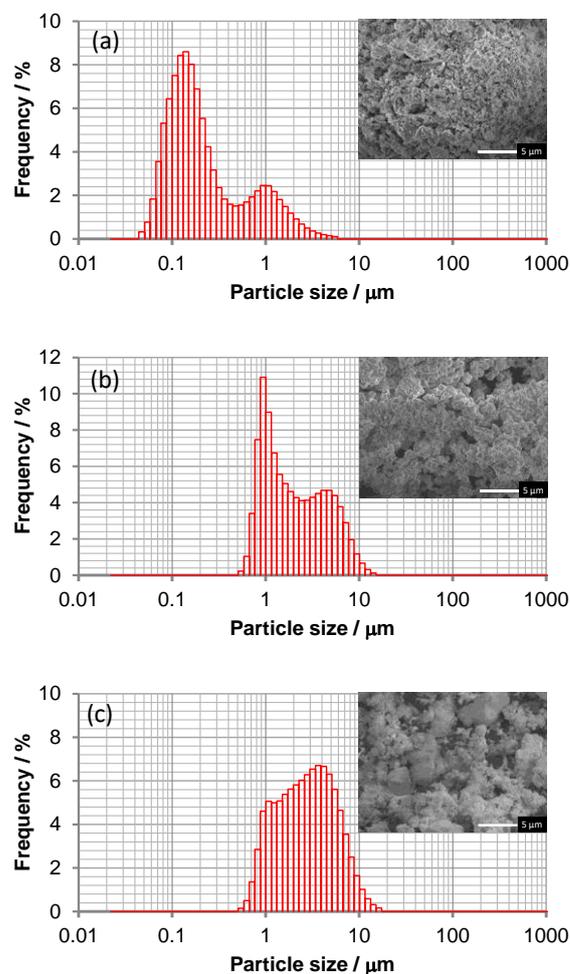


図 4 焼成温度を変えた時の粒度分布及びSEM像の変化, (a)700 °C (D₅₀ 0.170 μm), (b)800 °C (D₅₀ 1.76 μm), (c)900 °C (D₅₀ 2.75 μm)

成した試料が3つの焼成温度の中で最も適していると判断された。なお、SEM 画像では凝集した二次粒子が見られ、900 °Cでは特に粗大な一次粒子が確認された。

以上の結果から、粉碎時のボール径を 1,5,10 mmφ, Mn 原料を MnO とし 900 °Cにて焼成した試料をスケールアップ品として、次に示す AB 複合化を行い、電池評価を実施することとした。

3.1.4 AB 複合化後の粒径

ラボスケール品とスケールアップ品の AB 複合化後の粒度分布及び SEM 像を図 5 に示す。ラボスケール品とスケールアップ品の D_{50} はそれぞれ 0.423 μm , 0.439 μm であり同程度であった。スケールアップ品の D_{50} は 0.439 μm になったが、これは焼成直後 (図 4(c)) の 2.75 μm に比べるとかなり小さく、粉碎が進行したことがわかる。また、粒度分布は双方ともにシャープな正規分布様であった。なお、SEM 画像でも 1 μm 以下の細かな一次粒子が観察され、双方で同じような粒度分布であることが確認された。

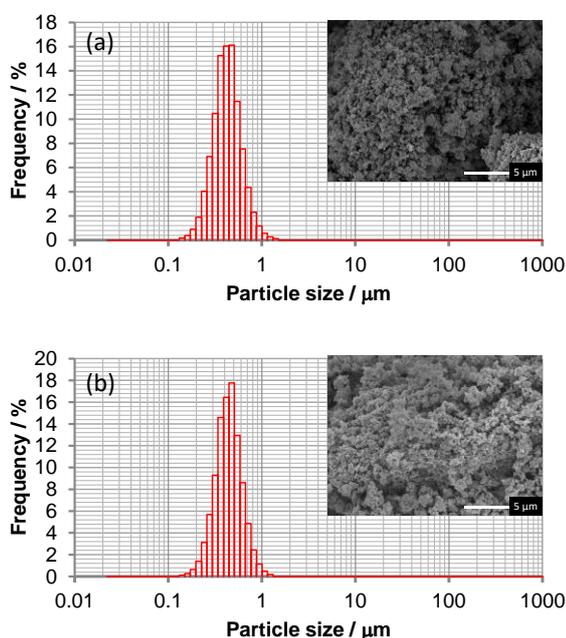


図 5 AB 複合化後の粒度分布及び SEM 像の変化、(a)ラボスケール品 (D_{50} 0.423 μm)、(b)スケールアップ品 (D_{50} 0.439 μm)

3.2 電池評価

3.2.1 充放電試験

各試料に対して、コインセルを原則 3 個作製し、その内で最も高い充放電特性を示したものについて実験結果を述べる。ラボスケール品とスケールアップ品の LTMO を用いて作製したコインセルの充放電曲線(1/60 C)を図 6 に示す。図 6(a)のラボスケール品では、初回の充電、放電容量がそれぞれ 356 mAh/g (赤実線)、282 mAh/g (青実線) と従来の正極材料 LCO や NCM の 140 mAh/g や 150 mAh/g に比べて大きな容量を発現している。また、本材料に特徴的な特性として、1 サイクル目から 3 サイクル目まで充電過程での 4.3 V 付近に酸素レドックスに伴うプラトーが確認できるが^{2,8,9)}、10 サイクル目ではプラトーがほぼ消失している。

一方、図 6(b)のスケールアップ品では、初期の充電、放電容量はそれぞれ 356 mAh/g, 163 mAh/g であり、ラボスケール品と比べるとその充電容量は同値であるが、放電容量はラボスケール品の 58 %しか発現できていない。また、放電時の電位を 2 サイクル目の 100 mAh/g の時点で比較すると、ラボスケール品とスケールアップ品のそれぞれで 3.41 V, 2.85 V とスケールアップ品が約 0.56 V 低くなっている。さらに、1 サイクル目の

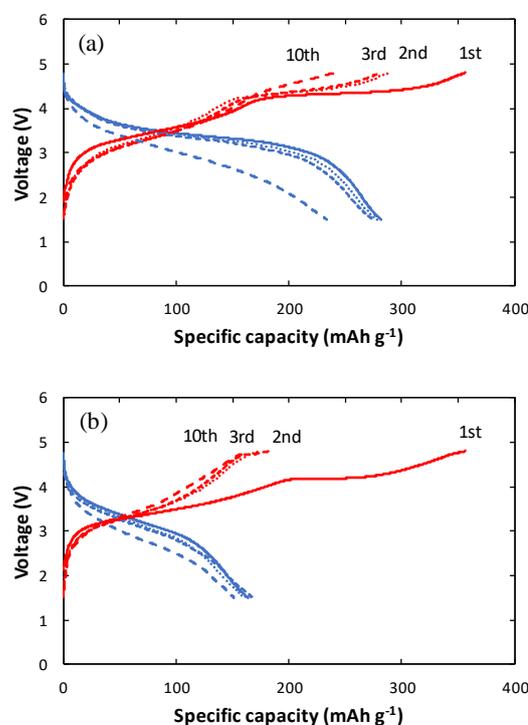


図 6 LTMO 正極材料の充放電曲線(a)ラボスケール品、(b)スケールアップ品

充電では 4.2 V 付近に酸素レドックスに伴うプラトーが確認できるものの 2 サイクル目以降はプラトーが見られないことから、酸素が充放電に関与せず結果として放電容量が小さくなっていると考えられる。また、スケールアップ品では、3.1.3 項の図 3 について述べたように、少なからず MnO が不純物として存在していることから、充放電に関与する Mn 量も減少したことで放電容量が減少するとともにその存在が導電パスの通行を阻害している可能性も考えられる。また、何らかの理由によりラボ品と比較して酸素による電荷補償が安定化されにくく酸素が脱離し易いことなどが考えられる。

3.2.2 サイクル試験

図 7 にラボスケール品とスケールアップ品の放電レートを 1/12 C (25 mA/g), 1/60 C (5 mA/g) とした時の放電容量のサイクル特性を示す。ラボスケール品の 1 サイクル目では、放電レートの遅い 1/60 C の初期容量が 282 mAh/g と 1/12 C の 246 mAh/g に比べ大きく、これは充放電にかかる酸素レドックス反応の時間が十分確保できていることを示している。過去の研究においても、酸素レドックスにかかる反応は抵抗が大きく、温度等の外的要因によってもその反応応答性が影響を受けると考えられている⁹⁾。

ラボスケール品では、14 サイクル以降は、1/60 C と 1/12 C の容量が逆転し、その後、1/60 C よりも 1/12 C が高い容量を維持している。これは、1/60 C では、酸素レドックスにより大きな容量が得られるが、その後の反応の繰り返しにより酸素がガスとして脱離することにより容量の急激な低下が起こると考えられている⁹⁾。

これに対して、スケールアップ品では、1/60 C, 1/12 C とともに初期容量が 150 mAh/g 程度とほとんど変わらず、酸素レドックスのプラトーも見られないことから、充放電レートを変えても反応時間に影響を与えないために、ほぼ同じようなサイクル特性を示したと考えられる。

4. まとめ

高容量リチウム過剰系正極材料である $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ をスケールアップ合成し、物性、電池評価を実施したところ、以下のことが判明した。

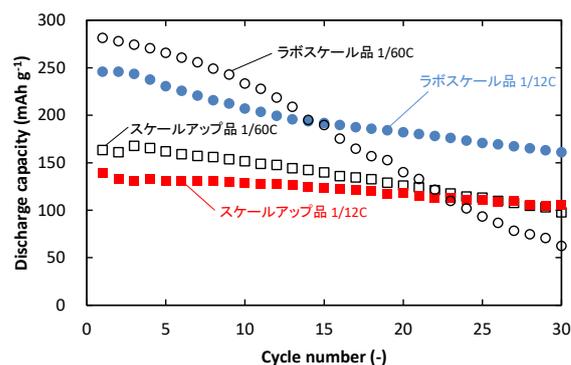


図 7 LTMO 正極材料のラボスケール品とスケールアップ品のサイクル特性

- ・ラボスケール品とスケールアップ品では焼成後や AB 複合化後に粒径や SEM 画像上の大きな違いは見られなかった。
- ・スケールアップ品では初期の充電、放電容量はそれぞれ 356 mAh/g, 163 mAh/g であり、ラボスケール品と比べるとその充電容量は同じ値であるが、放電容量は大きく異なり、ラボスケール品の 58 % しか発現されなかった。また、酸素レドックスに伴うプラトーが確認できなかった。
- ・スケールアップ品では、LTMO に取り込まれなかった MnO が不純物として残留したが、このことも含め、焼成時の合成過程の差異が電池性能に影響を与えたと推察される。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構「研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) 機能検証フェーズ実証試験タイプ」により実施しました。付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人科学技術振興機構低炭素社会戦略センター：“低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書”蓄電池システム (Vol.6) (2019)
- 2) N. Yabuuchi et al.: “Origin of stabilization and destabilization in solid-state redox reaction of oxide ions for lithium-ion batteries”, *Nature Communications* 7, 13814 (2016)
- 3) N. Yabuuchi: “Solid-state redox reaction of oxide

- ions for rechargeable batteries”, Chem. Lett., 46, p412-422 (2017)
- 4) K.Yamamoto et al.: ”Charge compensation mechanism of lithium-excess metal oxides with different covalent and ionic characters revealed by operando soft and hard X-ray absorption spectroscopy”, Chem. Mater., 32, p139-147 (2020)
 - 5) Y. Kobayashi et al.: “Activation and stabilization mechanisms of anionic redox for Li storage applications: Joint experimental and theoretical study on $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-LiMnO}_2$ binary system”, Materials Today, 37, p43-55 (2020)
 - 6) B. Huang et al.: ”Enhanced cycling stability of cation disordered rock-salt $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ material by surface modification with Al_2O_3 ”, Front. Chem., 7, 107 (2019)
 - 7) D. Chen et al.: “Role of redox-inactive transition-metals in the behavior of cation-disordered rocksalt cathodes”, Small, 16, 2000656 (2020)
 - 8) A. Watanabe et al.: “Capacity improvement by nitrogen doping to lithium-rich cathode materials with stabilization effects of oxide ions redox”, ACS Appl. Energy Mater. 3, p4162-4167 (2020)
 - 9) 藪内直明 : “酸化物イオンの電荷補償を利用するリチウム電池用 Ti-Mn 系高容量正極材料” 放射光, 30, p277-281 (2017)
 - 10) 菅野了次 : “構造からみたリチウム電池電極材料” GS Yuasa Technical Report, 3, p1-11 (2006)