Netsu Sokutei 30 (1) 9-13

解説

Li-Mn-O系リチウム二次電池正極材料の 熱力学的安定性と電極特性

井手本 康

(受取日: 2002年10月25日,受理日: 2002年11月30日)

Thermodynamic Stability and Cathode Performance of Li-Mn-O Spinel System as a Cathode Active Material for Lithium Secondary Battery

Yasushi Idemoto

(Received October 25, 2002; Accepted November 30, 2002)

We investigated the relation between the thermodynamic stability and cathode performance of lithium manganese spinels as cathode active materials for the lithium secondary batteries. The heat of dissolution of these samples was measured by the solution calorimetry method. The standard enthalpy of formation, $\Delta_{\rm f} H^0$, the enthalpy change of reaction, ΔH , and the enthalpy change per mole of atoms for the formation reaction, $\Delta H_{\rm R}$, were calculated from the heat of dissolution. The larger ΔH or $\Delta H_{\rm R}$ means a thermodynamically more stable sample. A more thermodynamically stable sample makes a stable crystal structure and leads to a good cycle performance.

1. はじめに

現在実用化されているリチウムイオン二次電池の正極活 物質にはLiCoO2が主に用いられているが,高価である。こ のため,資源的に豊富なLiMn2O4などが検討されているが, 高温でのサイクル特性などが悪いという欠点があり,この 原因の考察およびその改良が盛んに行われている。その一 つとして,我々は種々のリチウムイオン二次電池正極材料 の熱力学データを得て,それら材料の化学安定性,相平衡 などの知見を得て,より高性能な正極材料を作製するため の指針を提供すると共に,この指針により高性能な物質を 設計するという独自の取り組み方で研究を進めている。

リチウム二次電池は正極,負極のインターカレーション 反応を利用しているため,たとえば正極材料については固 体化学の研究者は置換を含めた組成の変化,焼成プロセス の検討,結晶構造解析などの観点から,電気化学の研究者 は電気化学測定を用いた反応解析や,特性の評価を行って きている。このように広領域な研究対象にも係わらず,そ の物質の化学的安定性に関わる重要な熱力学測定に関する 研究は我々以外皆無に等しく,これらと物性,電池特性の 関係を検討したもの,それを材料設計の指針にする試みも 皆無である。この観点からアプローチしているのは本研究 だけであり,独創的な手法を導入して,これまで必要であ るにも係わらず報告のなかった熱力学データを提供するこ とができ意義深いものと考えられる。

その方法として,Liを含む複合酸化物の溶解熱測定を行 い,複合酸化物の置換元素,組成,合成および焼成プロセ スを変えた酸化物の標準生成エンタルピー,反応のエンタ ルピー変化などの熱力学データを求める。得られた熱力学 データと,中性子回折による結晶構造解析,混合原子価を

Netsu Sokutei 30 (1) 2003

© 2003 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

特集 - 電池技術における熱測定



Fig.1 The calculation method of enthalpy change of reaction (ΔH) and its standard enthalpies of formation $(\Delta_{\rm f} H^0)$. The coefficients of p and q are determined by Mn valence.

取り得る元素の価数,インターカレーションに関係する欠 陥および電極特性,電池特性を含めた電気化学的特性など との関連を明らかにし,正極材料の高性能化における指針 を得ていく。さらに,これらの知見に加えて物質設計につ ながるアプローチとして理論計算を取り入れて,これらの 実験結果と比較,検討しながら,高性能,高容量を実現す る正極材料の探索も試みている。

これまでに,リチウム二次電池用正極材料について検討 を行ったところ,熱力学的安定性と電池のサイクル特性に 相関が見られている。これにより,熱力学データを新たな キーパラメータとして,どのようなときに,より高性能な 材料が得られるかの指針を見出していくことを考えている。 その一端を紹介する。

 2. 標準生成エンタルピー∆_tH⁰ 及び反応の エンタルピー変化△Hの算出

本来は酸化物の熱力学的な安定性を評価するのに際し, ギブスの自由エネルギー変化 ΔG の大小により議論するが, 本報の測定では,室温での測定であることと,固相の反応 であることから, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ におけるエントロピー項 $T\Delta S$ は, ΔH の誤差範囲内であるため,¹⁾ この項は省略し, 単純酸化物から各試料が生成する反応のエンタルピー変化 (以下,これを反応のエンタルピー変化 ΔH と略す)及び標 準生成エンタルピー $\Delta_1 H^0$ により検討した。

ここで, ΔH , $\Delta_t H^0$ の溶解熱からの算出法について述べる。一例としてLiMn₂O₄のMg置換体であるLiMn_{2-x}Mg_xO₄ について, その算出法をFig.1 に示す。ここで示したように, 試料を構成する単純酸化物に対して, へスの法則を用いて 各単純酸化物から複合酸化物が生成するときの反応のエン



Fig.2 Flow sheet for the calorimetric measurement on the $LiMn_{2-x}Mg_xO_4$.

タルピー変化 ΔH を求める。つまり,複合酸化物を構成し ている単純酸化物が各々溶解したときの溶解熱の総和から, 複合酸化物が溶解するときの溶解熱を差し引くことにより, 反応のエンタルピー変化 ΔH が求められる。また,各々の 単純酸化物の標準生成エンタルピーの和に反応のエンタル ピー変化 ΔH を加算することで,複合酸化物の標準生成エ ンタルピー $\Delta_t H^0$ が求められる。具体的な実験方法として, 溶解熱測定の手順と用いた溶液の構成及び試料の量につい て,一例としてLiMn_{2-x}Mg_xO4を取り上げ,そのフローシ ートをFig.2に示す。ここでは,複合酸化物を構成している 単純酸化物の物質量に合わせて,単純酸化物を順に各々溶 解させた。ここで,溶解熱の測定法や溶解熱から標準生成 エンタルピーを求める方法として二つの方法があるが,詳 細は文献を参照されたい。²⁻⁴⁾

3. Li-Mn-O系リチウムイオン二次電池用正極材料 の電池特性とその熱力学的検討

4 V級の電圧を示すリチウムイオン二次電池用の正極活物質として現在主に用いられているLiCoO₂の代替材料として,スピネル構造をもつLiMn₂O₄が注目されているが,特に高温(50 以上)において充放電時の容量がサイクルと共に低下するというようなサイクル特性に問題があり,これを改善するための試み,研究が行われている。 $^{5,6)}$ 一方,LiMn₂O₄と同じスピネル構造をもち,欠陥スピネル構造をもつLi₂Mn₄O₉,Li rich なLi₄Mn₅O₁₂については3 V領域において電位平坦部(プラトー)が見られ,固体ポリマー電解質を用いた3 V級の電池などへの活用が期待され,作成法も含めた検討がなされている。



Fig.3 Relation between discharge capacity and cycle number of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at 0.2 mA cm⁻² and 25 . Cut-off voltage: 4.3 ~ 3.5 Vvs. Li. : x =0,500 , 48 h, Ar annealed; : x = 0,700 , 24 h, Po₂ = 1.01 × 10⁵ Pa calcined; : x = 0.10,500 , 48 h, Po₂ = 2.02 × 10⁶ Pa annealed; : x = 0.10,700 , 24 h, Po₂ = 1.01 × 10⁵ Pa calcined; : x = 0.10,700 , 24 h, Po₂ = 1.01 × 10⁵ Pa calcined; : x = 0.10,700 , 500 , 48 h, Ar annealed; : x = 0.10,700 , 24 h, Po₂ = 2.02 × 10⁶ Pa annealed.

ここでは,組成および構造がサイクル特性に与える影響 を検討するため, LiMn 系スピネル構造で組成, 欠陥構造が 異なるLiMn₂O₄, Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄, Li₂Mn₄O₉, Li₄Mn₅O₁₂ およびMn サイトをMg で置換したLiMn2-xMgxO4 につい て述べる。これらの試料を合成し,分析による物性評価, 粉末中性子回折による構造解析,リチウムイオン二次電池 用正極としての電極特性を検討した。さらに,カロリーメ ーターにより試料の溶解熱を測定し,前項の方法により熱 力学データを算出して,試料の熱力学的安定性について検 討した。ここで,熱量測定は,種々の化学的,物理的状態 の変化に伴う熱力学的エネルギーの変化に関する情報を知 る上で重要な手段である。そして,この熱変化過程を知る ことによって,それぞれの過程に関する有効な知見を得る ことが可能である。7,8) ここでは,新たなアプローチとして, 物性,構造と電極特性の関係の検討に加えて,熱力学的安 定性についての検討も行った結果,試料の熱力学的安定性 と電極特性には相関関係があることがわかった。以下に, その例を示す。

電池特性の評価は種々の方法で行っているが,ここでは 二次電池として重要な充放電の繰り返しによるサイクル特 性について示す。Li richな(Mn サイトをLi で置換した) Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄について4 V領域で使用することを想定し, 3.5~4.3 V vs. Li の電位範囲で充放電作動試験を行った結 果を**Fig.3**に示す。これより,Li 量の増加した試料もしく は熱処理により同一組成でMn の価数の増加した試料では, Mn の価数の増加により,初期放電容量は減少するが,サイ



Fig.4 Relation between discharge capacity and cycle number of $\text{LiMn}_{2.x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ at 0.2 mA cm⁻² and 25 . Cut-off voltage: 4.3 ~ 3.5 Vvs. Li. (: x = 0, : x = 0.05, : x = 0.10, : x = 0.15, : x = 0.20).

クルに伴う放電容量の減少が抑えられ,サイクル特性が向上することがわかった。このとき,充放電時の充放電曲線のプラトー部の段差が消失した。これは,充放電に伴うスピネルの単一相領域が広がっていること,Li(8aサイト)による秩序無秩序相転移が抑制されたことを示唆している。これらは,サイクルを繰り返した時の構造の劣化が抑制されたためと考えられ,この要因によってもサイクル特性が向上することが分かった。³⁾また,MnサイトをMgで置換したLiMn_{2-x}Mg_xO₄について4V領域(3.5~4.3 V vs.Li)の充放電作動試験を行った結果をFig.4に示す。これと分析結果より,Mgの置換量の増加した試料では,Mnの価数の増加により,初期放電容量は減少するが,サイクルに伴う放電容量の減少が抑えられ,サイクル特性が向上することがわかった。²⁾

次に,熱力学的な安定性の評価についてであるが,前項 の方法により求めたLi1+x Mn2-x O4のLi, Mnの組成比及び 熱処理によりMnの価数を変えた試料の反応のエンタルピ $-変化 \Delta H \ge Mn$ の価数の関係をFig.5に示す。熱力学デー タの比較に際して,これらの系は,1molあたりの構成原子 数がほぼ等しいので反応のエンタルピー変化∆Hで評価し た。その結果, Liの組成比が増加,またはLi,Mnの組成が 一定の場合はMnの価数が増加した試料ほど, △H が減少し ていることが分かる。ここで, △H が大きくなることは, 熱力学的に安定することを意味し,Li量が増加,Li,Mnの 組成が一定の場合はMnの価数の増加した試料ほど熱力学 的に安定になる傾向が見られた。このとき,正極特性につ いて見ると, サイクルに伴う放電容量の減少が抑えられて いる (Fig.3)³⁾ また, 置換効果を検討するため, Mn サイ トをMgで置換したLiMn2-xMgxO4においても同様の検討 を行い,得られたMg置換量xと反応のエンタルピー変化

特集 - 電池技術における熱測定



Fig.5 Relation between the enthalpy changes of reaction (ΔH) and Mn valence of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄. : 500 , 48 h, Ar annealed; : 700 , 24 h, Po₂ = 1.01 × 10⁵ Pa calcined; : 500 , 48 h, Po₂ = 2.02 × 10⁶ Pa annealed.

 ΔH の関係を**Fig.6**に示す。Mg 置換量xが増加した試料ほ ど, ΔH が減少し, 熱力学的に安定になる傾向が見られた。 このとき,正極特性について見ると,サイクルに伴う放電 容量の減少が抑えられている (Fig.4),2) これらは, サイク ルを繰り返したときの構造の劣化が抑制されたためと考え られ,中性子回折による構造解析からも,置換量が増加す ると,本系でサイクル特性向上という観点で問題となって いる低温における相転移が抑制され, Mn, Mg-O, Li-Oの 結合距離の検討からも構造が安定化していることが裏付け られている。3,6) なお, 生田らは, 876 K における反応熱の 測定より, LiMy Mn2-yO4 (M = Co, Cr, Li, Mg, Ni)の 876 Kの生成エンタルピーを報告している。⁹⁾ 我々がこれま でに求めている置換量に対する標準生成エンタルピー∆_fH⁰ 依存は, M = Mg, Al, Ni, Li においては置換量 x の増加に 伴い,標準生成エンタルピーの絶対値は増加,M=Coのみ 減少する傾向がみられている。2,3,10-12) これらの標準生成エ ンタルピーの結果と876 Kの生成エンタルピーの結果を比 較すると,Niの置換量依存以外はその傾向は一致している。 ここで,生成エンタルピーは,構成元素およびその組成に よって,構成元素の化合物(原料の酸化物,炭酸塩など) の生成エンタルピーの影響を受ける。特に,現在学会で報 告しつつあるLi量を変えた試料の場合は,その影響を受け, ひいてはこの場合,電池の作動電位とも関連している。よ って,本稿で述べているような複合酸化物の熱力学的安定 性を検討する場合には,これまで述べてきた反応のエンタ ルピー変化△Hまたは後述の1g原子あたりの反応のエンタ ルピー変化∆H_Rの値を用いて行った方がよい。

一方,組成が異なるLi richスピネルのLi₄Mn₅O₁₂,欠陥 スピネルのLi₂Mn₄O₉とLiMn₂O₄について,その電極特性, 熱力学的安定性についても同様な検討を行った。ここで,



Fig.6 Relation between enthalpy changes of reaction (ΔH) and Mg substitution x of LiMn₂._xMg_xO₄.

Table 1Relation between thermodynamic stability and
cycle performance. $[\Delta H_R:$ Enthalpy change per
mole of atoms for formation reaction, Cycle
performance: Change of discharge capacity after
15 cycles (15th discharge capacity/initial
discharge capacity].

Sample	LiMn ₂ O ₄	$\begin{array}{c} Li_{2}Mn_{4}O_{9} \\ (Li_{0.89}Mn_{1.78}O_{4}) \end{array}$	$Li_4Mn_5O_{12}$ ($Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$)
Enthalpy changes for the formation reaction, ΔH_R [kJ (mol of atoms) ⁻¹]	- 9.1 ± 0.3	- 12.7 ± 0.4	- 14.5 ± 0.3
Cycle performance [%]	39.9 %	72.8 %	91.3 %

標準生成エンタルピー $\Delta_{t}H^{0}$,反応のエンタルピー変化 ΔH では、Li4Mn5O12ではMnをLiで置換したことによるその 置換原子の影響,Li2Mn4O9の欠陥スピネルではその欠陥の 影響でそのまま単純に比較することはできない。そこで,1g 原子あたりの反応のエンタルピー変化△HRの値を用いてこ れらの試料の熱力学的な安定性の比較検討を行った。溶解 熱より算出した1g原子あたりの反応のエンタルピー変化 とサイクル特性の関係をTable 1に示す。ここで , ΔH_R が大きくなることは,熱力学的に安定することを意味する。 これらより,LiMn₂O₄に比べ他の2試料の方が熱力学的に 安定であることが分かる。また,Li4Mn5O12とLi2Mn4O9を 比較すると, Li₄Mn₅O₁₂の方が熱力学的に安定であること が分かった。このとき,正極特性についてみると,サイク ル特性を初期放電容量に対する15サイクル目の放電容量変 化から,LiMn₂O₄,Li₂Mn₄O₉そしてLi₄Mn₅O₁₂の順に容量 の低下が抑えられていることがわかった。よって,この場

Li-Mn-O系リチウム二次電池正極材料の熱力学的安定性と電極特性

合も熱力学的に安定な試料になるほど,サイクル特性が向上する傾向が見られた。⁴⁾

以上のことから,これらの系においては,試料が熱力学 的に安定化している試料ほど,その構造が安定化され,サ イクルによる構造破壊が抑制され,サイクル特性が向上す る傾向が見られる。さらに,これらの熱力学的な安定性を 推算する方法として,LiMn₂O₄,Li₄Mn₅O₁₂,Li₂Mn₄O₉に ついてそれぞれの組成に近似した単位格子を考え,それら の格子エネルギーを見積もり,電極特性のより新しい材料 設計の目安にならないか検討した。その結果,サイクル特 性と計算により求めた熱力学データとの間にも同様の相関 性がみられた。⁴⁾これはコンピュータを用いたエネルギー効 率の高い材料の設計,開発の第一歩とも考えられ,これを 発展させていけばより性能の良い材料を開発する上での指 針,ひいてはその設計が可能になるとも考えられ,現在第 一原理計算を含めて理論計算からの検討も行っている。

なお,置換効果を詳細に考察するため,MnサイトをCo, Ni,Alで置換したLiMn_{2-x}M_xO₄(M=Co,Ni,Al)につ いての検討も行い,Co,Ni,Alの置換量が増加すると ΔH はLi,Mgの場合と同様に増加する傾向にあり,熱力学的に 安定な試料ほど,サイクル特性がよくなる傾向がみられて いる。¹⁰⁻¹²⁾ これらについては追って報告する予定である。現 在は,これらの検討を置換元素を変えて,熱力学的安定性 とサイクル特性などが統一的に説明,解釈できる点,また 違いがあるのかなどについて検討すると共に,さらに一歩 進めて,実際の充放電時に相当する正極材料の物性,構造, 熱力学データの変化の関係を考察するために,硫酸や塩酸 を用いて濃度,時間を変えて正極材料中のLi量を制御した Li_{1-y}Mn_{2-x}M_xO₄を合成し,その検討を行っている。

4. おわりに

正極材料の開発の新しい独自な取り組み方により,熱力 学的に安定な試料は,その構造が安定化され,サイクル特 性の向上が見られたことを述べた。また,正極活物質の材 料設計において,格子エネルギーなど試料の熱力学データ を算出することで,その正極特性を予測できるのではない かと考えられる。これらの実験データを積み重ねつつ,新 たに構造モデルをたて,その熱力学データや電子状態など の理論計算をコンピュータにより行い得られた計算結果と 実験結果と比較,検討を行うことにより,より高性能な材 料を得るための指針提供,さらには新規の物質設計に活か せると考えられる。

文 献

 Y. Idemoto, H.Tokue, and K. Fueki, *Physica C* 243, 43 (1995).

- Y. Idemoto, S. Ogawa, N. Koura, and K.Udagawa, Electrochemistry 68, 469 (2000).
- 3) 井手本 康, 小川秀平, 上村泰英, 小浦延幸, J. Ceram. Soc. Japan **108**, 848 (2000).
- 4) 井手本 康,小笹智弘,小浦延幸,日本セラミックス協
 会誌 109,771 (2001).
- 5) Y. Idemoto, N. Koura, and K. Udagawa, Electrochemistry 67, 235 (1999).
- Y. Idemoto, K. Udagawa, N. Koura, J. W. Richardson, Jr., K. Takeuchi, and C.-K. Loong, Intercalation Compounds for Battery Materials, PV99-24, The Electrochem. Soc. Proc. Ser., Pennington, NJ, 174 (1999).
- Y. Idemoto, S. Maekawa, and N. Koura, J. Ceram. Soc. Japan 105, 795 (1997).
- Y. Idemoto, Y. Yasuda, and K. Fueki, *Physica C* 243, 35 (1995).
- 9) 生田博将, 脇原将孝, 熱測定 27, 205 (2000).
- 小笹智弘, 井手本 康, 小浦延幸, 第41回電池討論会講 演要旨集, p.432 (2000).
- 并手本 康,角田悠佳,小浦延幸,2001 年電気化学会秋 季大会講演要旨集,p.254 (2001).
- 12) 角田悠佳, 井手本 康, 小浦延幸, 電気化学会第69回大 会講演要旨集, p.13 (2002).

要 旨

リチウム二次電池用正極活物質であるLiMn 系スピネルに ついて,熱力学的安定性と正極特性について検討した。こ れらの試料について溶解熱をカロリーメトリー法により測 定し,標準生成エンタルピー $\Delta_{1}H^{0}$,反応のエンタルピー変 化 ΔH 及び1g原子あたりの反応のエンタルピー変化 ΔH_{R} を 算出した。ここで, ΔH_{R} または ΔH の大きい試料は熱 力学的に安定であると考えられる。電池のサイクル特性は, 熱力学的に安定な試料ほど向上していることが分かった。

开手本 康 Yasushi Idemoto
東京理科大学理工学部工業化学科, Dept.
of Pure and Applied Chemistry, Faculty
of Science and Technology, Tokyo Univ.
of Science, TEL. 04-7124-1501, FAX.
04-7125-7761, e-mail: idemoto@rs.noda.
tus.ac.jp
研究テーマ・国体物理化学 電気化学

究テーマ:固体物理化学 , 電気化学