

# PFE を用いた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ナノ粒子作製と反応パスの検討

## Formation and reaction path of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanoparticles by PFE

東大院工<sup>1</sup>, 島根県産業技術センター<sup>2</sup>

○太田 遼至<sup>1</sup>, 平井 凱斗<sup>1</sup>, 道垣内 将司<sup>2</sup>, 神原 淳<sup>1</sup>

The University of Tokyo<sup>1</sup>, Shimane Institute for Industrial Technology<sup>2</sup>

○Ryoshi Ohta<sup>1</sup>, Kaito Hirai<sup>1</sup>, Masashi Dougakiuchi<sup>2</sup>, Makoto Kambara<sup>1</sup>

E-mail: ohta\_r@plasma.t.u-tokyo.ac.jp

スピネル構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO)は、リチウムイオン電池の正極材料として現行用いられる層状構造の  $\text{LiCoO}_2$  と比較して、高電圧かつ安定材料として期待されている。しかし、LMO はヤーン・テラー効果による Li イオン拡散速度の低下や、不均化反応による  $\text{Mn}^{2+}$ の電解液中への流出による充放電容量の低下などの課題も抱える<sup>[1]</sup>。その対策として、LMO に Ni をドーブした  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO)が高容量、高電圧を望める材料として注目を集めている<sup>[2]</sup>。LNMOには P4<sub>3</sub>32 と Fd-3m の2種類の空間群が存在する。Fd-3m は酸素欠損を有し、P4<sub>3</sub>32 と比較して高いサイクル容量を示すことが報告されている<sup>[3]</sup>。更に、電極材料をナノサイズ化することで Li イオンの拡散長が短縮され、高速充放電が期待できる。一方で、Plasma Flash Evaporation (PFE)では、安価な粉体原料の完全蒸発・急冷凝縮によりナノ粒子の高速作製及び複合構造化が可能であるが、Li-Ni-Mn-O 系の高温物性は未知であり適用報告は極めて少ない。そこで、本研究では PFE を用いた LNMO 単相ナノ粒子作製を通じて、Li-Ni-Mn-O 系の共凝縮過程の解明を目的とした

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Ni,  $\text{MnO}_2$ を Li:Ni:Mn=1:0.5:1.5 になるように混合した粉末を原料として用い、Ar- $\text{O}_2$  プラズマ条件下でナノ粒子作製を行い、パラメータとして酸素流量を 5, 15, 30 slm と変化させた。生成したナノ粒子は、プラズマ直下に設置した水冷粉末捕集器内の温度の異なる 7 領域にて回収した。作製したナノ粒子の代表的な捕集箇所における XRD 測定結果と Rietveld 測定結果を Fig に示す。全ての条件で LNMO, LMO と考えられるスピネル構造のピークが確認された。また、酸素流量 5 slm 条件では  $\text{LiMnO}_2$  が生成したものの、15 slm 以上ではスピネル化合物のピークのみが確認されるとともに、酸素流量の増加に伴う P4<sub>3</sub>32 構造 LNMO の生成促進が確認された。一方、Li-Ni-Mn-O 系での共凝縮反応を把握するために、LNMO 形成に繋がる主要反応を平衡化学種と質量保存を踏まえて検討し、流体計算に基づく冷却過程で予想される生成量と実験的に確認された生成相との差異を最小とするパラメトリック回帰を用いて、生成相の安定温度と各反応速度定数の推定を行った。検討した反応の速度定数の頻度因子と活性化エネルギー、並びに  $\text{LiMnO}_2$  と LNMO の生成温度を含む 10 個の未知数の定量化とともに、LNMO の主要生成パスとして 4 反応が推定された。また LNMO の生成温度は 1745 K と推算され、Fd-3m 構造の LNMO 単相化には当該温度までの冷却速度の向上が有効であることが示唆された。

### 参考文献

[1] R. J. Gummow *et al.* *Solid State Ionics* **69**, 59 (1994)

[2] J. Xiao *et al.* *Adv. Mater.* **24**, 2109 (2012)

[3] J. H. Kim *et al.* *Chem. Mater.* **16**, 906 (2004)

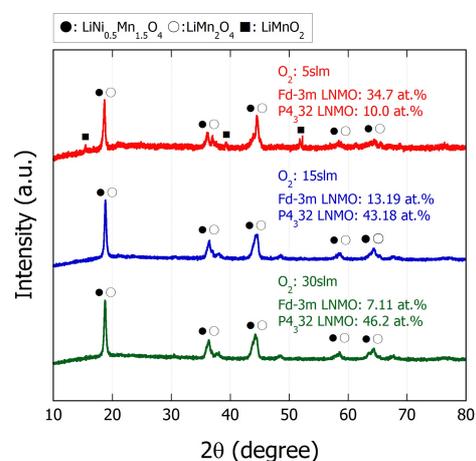


Fig. XRD spectra of Li-Ni-Mn-O nanoparticles produced with different oxygen condition.