

ナノ粉碎した二次電池正極材料の特性と構造評価

(静岡大・工) ○富田 靖正・谷屋 浩之・西山 洋生・小林 健吉郎

【序】現在、携帯電話やノートパソコンといった移動端末機器の技術は急激に発展しており、リチウムイオン二次電池はそれらの電源として広く普及している。この二次電池を電気自動車用電池などの大電流電源として使用するために様々な角度から研究が行われ、安全性・信頼性の改善とこれまで以上の高容量化が望まれている。電池特性の向上の手段の一つである正極材料のナノ粒子化では、粒子内での Li イオンの拡散距離が短くなり、正極と電解液との接触面積が増大することから、電池の高出力が期待できる。例えば、安全性の向上を目指して研究されている全固体二次電池では、正極活物質を微粒子とすることでリチウムイオンの脱離挿入が容易且つ表面積が大きくなることから、出力特性や電池容量等の電池特性の向上が期待される。そこで本研究では、リチウムイオン二次電池の正極活物質である LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 を遊星ボールミル粉碎法でナノ粒子化し、その粒子状態を評価し、作製した電池の充放電特性を測定することで、正極材料のナノ粒子化による結晶構造・粒子構造の変化と電池の充放電電位や充放電容量・サイクルに与える影響との関連を調べた。

【実験】ジルコニアセルを用いた遊星ボールミル粉碎法により、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 をそれぞれ最大 300 分まで時間を変化させて粉碎した。粉碎条件として、乾式粉碎および湿式粉碎(エタノール 3ml を添加)を行った後、それぞれのサンプルの SEM・X 線回折・交流伝導度の測定を行った。SEM 観察の結果から粒度分布を見積もり、XRD からは粒子径と構造の乱れを評価した。また、粉碎した各サンプルを正極活物質としてリチウムイオン二次電池を作製し充放電測定を行った。電池の基本的な構成は、 LiCoO_2 または $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiPF}_6(1\text{M EC+DEC}) / \text{Li}$ であり、電池は手製のセルを用いて作製し、窒素雰囲気下、グローブボックス中で取り扱った。

【結果】粉碎した LiCoO_2 試料の SEM 画像を Fig. 1 に示す。粉碎時間を長くすることにより、粒子径が小さく、均一になっていった。乾式粉碎と湿式粉碎を比較したところ、同じ粉碎時間においても、湿式粉碎の方が均一な形状となっていたが、粒子径は大きく変わらないように見られた。実際にこれらの SEM 画像を用いて粒度解析を行っ

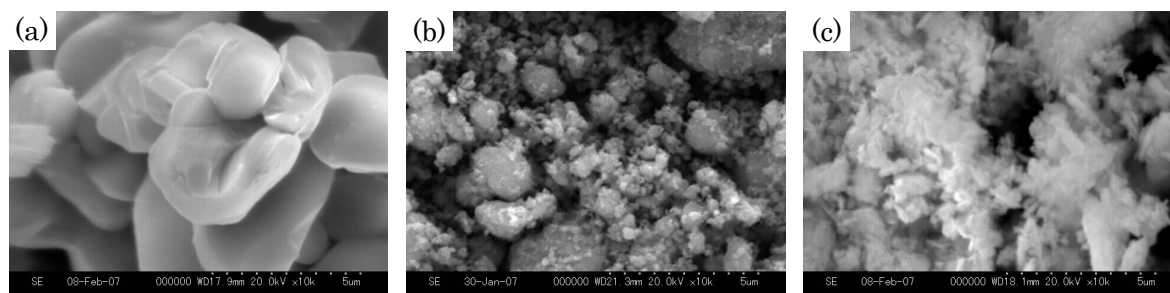


Fig. 1. SEM images of LiCoO_2 samples (a) before and after (b) dry and (c) wet milling.

た結果、粉碎前の試料が平均粒径 $1.4 \mu\text{m}$ であったのに対し、粉碎後の試料では、乾式粉碎・湿式粉碎ともに、平均粒径が約 $0.2 \mu\text{m}$ までに小さくなっており、湿式粉碎では、目視できる範囲で最小 50 nm 程度の粒子も存在していた。 LiMn_2O_4 についても同様の測定を行い、粒子径を確認したところ、乾式粉碎では $1 \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子が残っていたのに対し、湿式粉碎では均一に粉碎されており、平均粒子径は LiCoO_2 よりもやや小さい値が得られた。

Fig. 2 に、粉碎前と粉碎した後の LiCoO_2 試料の XRD パターンを示す。乾式粉碎および湿式粉碎ともに、粉碎前のパターンに比べピークがブロードになっており、微粒子化した影響が確認できた。乾式粉碎と湿式粉碎の比較では、SEM 観察において粒子径に大きな差は見られていないにもかかわらず、XRD のピークが大きく異なっている。これは、乾式粉碎において、粉碎されることによって粒子径が減少するが、その粉碎に伴い、粒子内の構造変化が起きていることが推測される。 LiMn_2O_4 に関しては、図に示すように、この傾向が顕著であり、乾式粉碎後にはわずかなピーク強度しか観測できないほど、ピークがブロードになっていた。

LiCoO_2 と比較して LiMn_2O_4 は構造歪などが大きいと考えられる。

また、これらの正極活物質を用いて作製した正極の充放電測定を行った。粉碎前の試料では、低電流密度 (0.2C) において理論容量と同程度の電池容量を得ることができたが、 1C 以上の電流密度では、容量が大きく減少し、放電電位の大部分が 3.5V 以下に低下してしまった。乾式粉碎した LiCoO_2 では、電流密度にかかわらず電池容量が大幅に減少した。一方、湿式粉碎した試料では、低電流密度の電池容量が粉碎前より減少したものの、高電流密度においても電池容量の減少が少なく、放電電位も高く保持されていた。粉碎により粒子が小さくなったことから、粒子内での Li イオンの拡散距離が減少および電解質との接触面積が増大することによって、高電流密度での Li イオンの移動が容易になったことで、電池特性が向上したものである。低電流密度における特性劣化は、粉碎による構造歪が主な原因と考えられる。また、 LiMn_2O_4 については、粉碎における構造歪が大きいいためか、電池特性の向上は見られなかった。

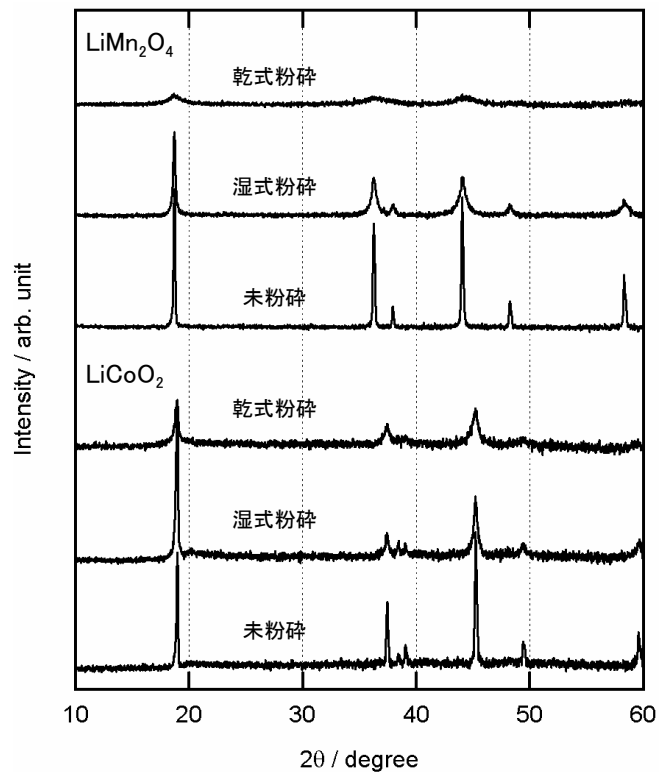


Fig. 2. XRD patterns of LiCoO_2 and LiMn_2O_4 before and after ball milling.