

1P039

LiF-MO(M=Ni,Mn)コンポジットにおける構造と充放電特性

(静岡大院総, ヤマハ発動機*) ○富田 靖正・和泉 佑甫・那須 大将・新井 寿一*・小林 健吉郎

Structure and Charge-Discharge Properties of LiF-MO (M=Ni, Mn) composites

(Shizuoka Univ., YAMAHA Motor CO., LTD.*) ○Yasumasa Tomita, Yusuke Izumi,
Hiromasa Nasu, Juichi Arai*, Kenkichi Kobayashi

【序】リチウムイオン二次電池は、高容量・高出力・優れたサイクル特性などの特長から、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器の小型バッテリーや電気自動車用の大型バッテリーなどに幅広く用いられており、特に、電気自動車用電池のような汎用的な大電流電源としての必要性から、これまで以上の高エネルギー密度化が望まれている。現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質は、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 , LiFePO_4 などの酸化物が主流であり、高エネルギー密度化を目指して化合物開発のみならず、構造的見地からも広く研究が進められている。一方、フッ化鉄やフッ化マンガンのような遷移金属フッ化物も、正極活物質として応用するために研究が進められ、中でも、フッ化鉄 FeF_3 は、鉄を中心金属とした活物質の中で高いエネルギー密度を達成できる化合物として知られている。われわれは、Li 含有遷移金属フッ化物として、 Li_2NiF_4 などを合成し、正極活物質として検討したが、導電性が低いことなどから、ある程度の容量は得られるものの、優れた充放電特性を得るに至っていない。そこで、導電性の向上を目的として、原料の一部に酸化物を用いた合成を試み、LiF-NiO コンポジットにおいて、LiF が NiO に固溶し、充放電が可能になることを見出した。NiO と LiF はどちらも岩塩型構造であり、粉砕によって NiO 中に LiF が固溶すると同時に放電容量の増加がみられており、144 時間粉砕することで、平均電圧 3.53 V、理論容量の約 81% に相当する 216 mAh/g の放電容量を得ている。一方で、その充放電メカニズムや構成元素、構造と電池特性との関連は明らかになっていない。そこで、本研究では、新たなコンポジット正極活物質の探索および構成元素と充放電特性との関連の検討を目的として、NiO と MnO の固溶体を合成し、その固溶体と LiF とのコンポジット体を作製後、充放電特性の評価を行うことで、LiF とのコンポジット化の進行度や構成元素・構造と電池特性の関連を調べた。

【実験】原料として LiF, NiO および $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ を使用し、遊星ボールミルによって混合・粉砕することにより、コンポジット試料とした。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ については、NiO と MnO とを所定のモル比で混合粉砕し、800 °Cにて焼成することで固溶体を得た。コンポジット化にお

ける、粉碎条件は、650 rpm, 1~144 h とし、得られた試料は、XRD, XPS, SEM, CV, 充放電測定により評価した。コンポジット試料の XRD パターンは Rietveld 法を用いて解析した。CV および充放電測定では、得られたコンポジット試料を、ケッチェンブラック (KB) と複合化した後、PVDF と混合(試料 : KB : PVDF = 70 : 20 : 10 wt%) し、Al 箔上に塗布して作用極または正極とした。対極または負極に Li 金属、電解液に 1M LiPF₆ EC:DEC(1:1) を使用し、ステンレス製の 2 極セルを用いてセルを作製した。

【結果と考察】合成した NiO と MnO との固溶体、およびそれらを LiF とコンポジット化した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。LiF とのコンポジット化前の試料において、Ni の割合が大きくなるほど、試料のピークは高角側にシフトしていた。それぞれの試料の回折パターンから求められる格子定数はベガード則に従っており、NiO-MnO 固溶体が合成されていることを確認した。また、コンポジット試料の回折パターンでは、コンポジット化前と比較してピークが高角側へシフトしブロードになっていたが、LiF のピークおよび新しいピークは見られなかった。コンポジット前後でのピーク強度をみると、コンポジット化により、 $2\theta = 40\text{-}44$ 度のピークと比較して $2\theta = 35\text{-}37$ 度付近のピーク強度が減少している。これは、LiF-NiO と同様に LiF が固溶したために起きた変化であり、LiF との粉碎混合により、Ni_{1-x}Mn_xO に LiF が固溶していることが明らかとなった。

LiF-Ni_xMn_{1-x}O コンポジット試料の充放電測定結果を Fig. 2 に示す。充放電測定は 0.05 C, 2.0-5.0 V の Cut-off 電圧で行った。Mn の割合が多いほど放電電位は低くなり、 $x \leq 0.5$ の放電曲線は直線に近い形になったが、放電容量、重量エネルギー密度はともに高くなる傾向にあり、LiF-NiO が 187 mAh/g, 656 Wh/kg, LiF-Ni_{0.1}Mn_{0.9}O では 248 mAh/g, 766 Wh/kg を示した。

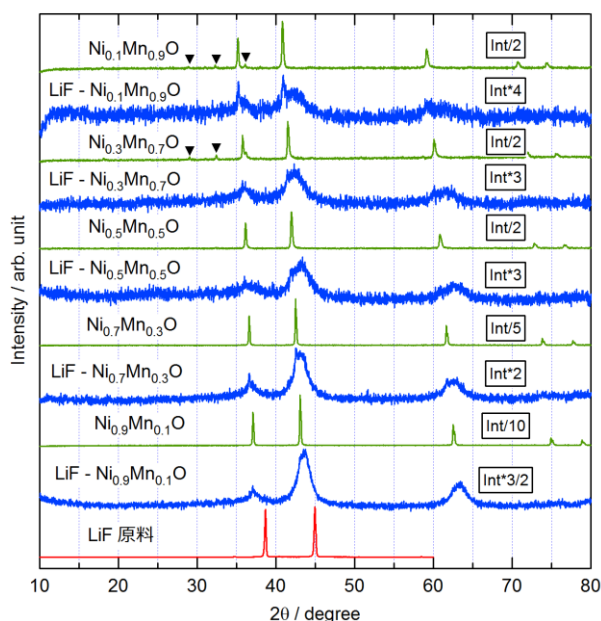


Fig. 1. XRD patterns of Ni_xMn_{1-x}O and LiF-Ni_xMn_{1-x}O composites.

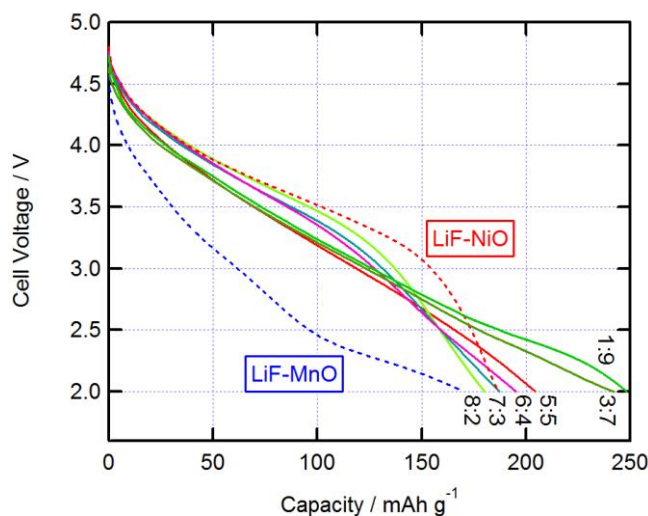


Fig. 2. Discharge curves of LiF-Ni_xMn_{1-x}O composites.