

（第13回）2017年度・研究助成報告

研究題名	Li イオン電池用正極粒子の粉砕により導入される結晶乱れの評価と電気化学特性向上への利用
研究期間	2017年4月1日～2019年3月31日
研究機関・所属 研究者名	大阪大学・接合科学研究所 小澤 隆弘

1. 2017（2018）年度研究成果の概要

Li イオン電池（LIB）の電極製造では、電極活物質粒子の微粉砕化あるいは導電助剤やバインダーとの混合過程において、ボールミルのような機械的操作が用いられる。しかし、媒体ボールとの衝突により活物質粒子内には格子歪や格子欠陥が導入され、電池性能への影響が懸念される。本研究では、LIB の正極材料として期待される $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （LNMO）をボールミルにより乾式粉砕し、粉砕過程で LNMO 結晶内に導入される結晶乱れを評価するとともに、正極特性に及ぼす影響について検討を行った。処理粉体の XRD 分析から、粉砕時間の増加に伴い格子歪が LNMO 結晶内に蓄積されるものの、結晶子径の減少で格子歪が緩和されることを明らかにした。格子歪の導入により初回放電容量は減少した。しかし、 Li^+ イオンの脱挿入反応後の結晶再配列により、2 サイクル目以降の放電容量は回復した。電池の製造工程全体を通じた電極活物質粒子の設計や品質管理が重要であることを示した。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

Li イオン電池（LIB）の電極は、電極活物質、導電助剤、バインダーの混合物からなる。電極混合粉体の作製には、一般的にボールミルなどの粉砕機が用いられる。この粉砕、混合過程において、電極活物質粒子は媒体ボールとの衝突により機械的応力を受け、格子歪や格子欠陥などが蓄積される。結晶構造の規則性が乱された活物質粒子内での Li イオンの脱挿入反応は、未処理粒子とは異なる挙動を示すと予想され、電池全体の性能に影響を及ぼすと考えられる。そのため、機械的処理後の活物質粒子の結晶乱れを評価し、電池性能との関係を理解することは重要である。そこで本研究では、LIB の高電位正極材料として注目されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （LNMO）をボールミルで粉砕し、粉砕後の LNMO の格子変形を評価するとともに、その結晶乱れと正極特性との関係を調査することを目的とした。ボールミルによる粉砕は乾式で行い、120 h までの粉砕時間に対する LNMO 中の格子歪や Mn^{3+} 量を評価した。また、各粉砕試料から作製した LIB の充放電試験を実施した。

2. 実験方法

LNMO は固相反応法により合成した。LNMO (10 g) は ZrO_2 内張りポット (400 cm^3) 内に ZrO_2 ボール ($\phi 10$ mm, 300 g) とともに入れ、6 h から 120 h の乾式ボールミル処理を行った。以後、粉碎後の試料は t BM (t は粉碎時間) と表記する。

粉碎後の試料は高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM), 粉末 X 線回折 (XRD), N_2 吸着法による比表面積測定, レーザー回折散乱法による粒子径分布測定, ヨードメトリー法による Mn の平均酸化数測定を行った。XRD による格子歪や結晶子径の算出には、次式で表される Williamson-Hall 式を適用した。

$$\beta \cos \theta = 2\eta \sin \theta + \lambda / D \quad (1)$$

ここで、 β は $Cu K\alpha_2$ 線を除いた後の回折線の積分強度幅、 θ は回折角、 η は格子歪、 λ は $Cu K\alpha_1$ 線の波長、 D は結晶子径を示す。(1)式の適用には、LNMO の(111)(311)(331)(511)(440)(531)面からの回折線を用いた。また、LNMO の格子定数は、Si を外部標準として用いた回折角度の測定から、最小二乗法により計算した。

粉碎前後の LNMO の正極特性は、Li 金属を負極とする CR2032 型コインセルを用いて評価した。LNMO 粉体は導電助剤のアセチレンブラックカーボン、バインダーの PVdF とともに、重量比 80:15:5 で乳鉢混合し、NMP を加えて正極スラリーとした。正極スラリーは Al 箔状に塗布し、真空乾燥後、 $\phi 15.95$ mm に打ち抜くことで正極とした。有機電解液には EC:DEC (50:50 vol) 混合溶媒からなる 1 M $LiPF_6$ を用いた。電池測定は室温で、3.5 V から 5 V の範囲内での充放電試験により行った。

3. 結果と考察

固相合成後の LNMO 粒子、ボールミル後の 6BM, 120BM 粒子の HR-TEM 像を Fig. 1 に示す。粉碎前は角ばった粒子が観察され、明瞭な格子像を示した。粉碎後の 6BM 粒子では、LNMO の(111)面に相当する格子像の一部 (点線内部) が不明瞭となり、結晶構造の非晶質化が進行している様子が観察された。また、120BM 粒子の外形は丸みを帯び、歪んだ形態を呈した。

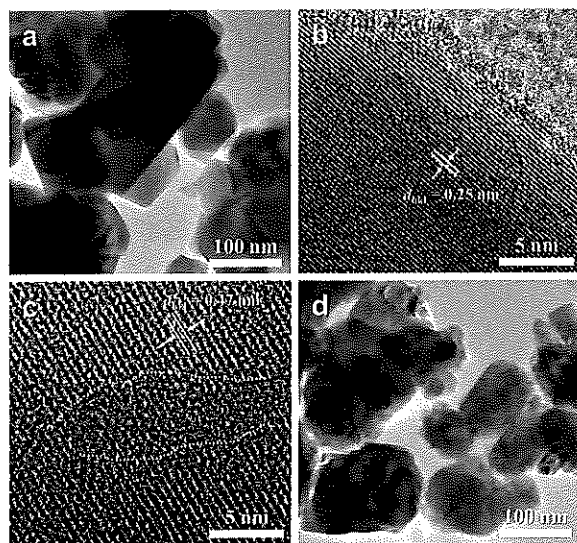


Fig. 1 (a,b) 原料 LNMO, (c) 6BM, (d) 120BM の HR-TEM 像

粉砕前後の試料の XRD 測定から Williamson-Hall 式を適用したところ、良好な直線関係が得られたため、結晶子径および格子歪を算出した。Fig. 2 に、粉砕時間に対する LNMO の結晶子径と格子歪を示す。原料 LNMO の結晶子径は 60 nm で、24 h 粉砕した後の試料でも同程度であった。一方、格子歪は粉砕時間の増加とともに LNMO 内に蓄積され、24BM 試料では原料 LNMO に対し約 2.5 倍増加していることが分かった。しかし、48 h の粉砕後には結晶子径の減少により格子歪は緩和された。さらに長時間粉砕を行うと、格子歪は再び蓄積された。120 h の粉砕後、結晶子径は 55 nm まで減少し、格子歪は 3 倍に増加した。

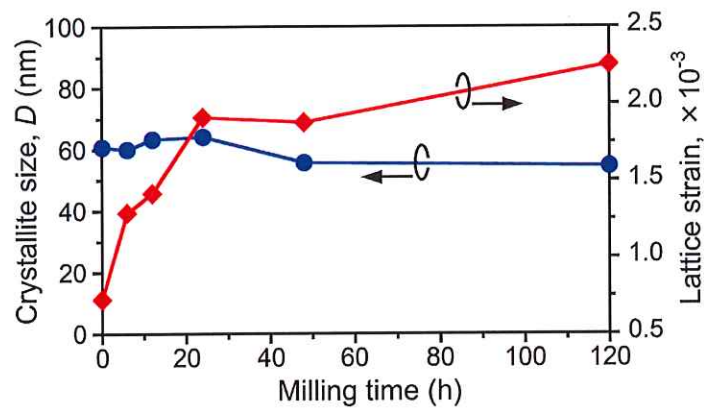


Fig. 2 ボールミル粉砕時間に対する LNMO の結晶子径と格子歪

Fig. 3 に、LNMO の格子定数とヨードメトリー法から算出された Mn^{3+} 量を示す。立方晶系に属する LNMO の格子定数は、粉砕時間の増加とともに増加した。この傾向は Mn^{3+} 量の増加と一致した。一方、粉砕に伴う相変化は認められなかった。 Mn^{3+} のイオン半径が 0.65 Å で Mn^{4+} (0.53 Å) よりも大きいため、LNMO 結晶中の Mn^{3+} 量の増加により結晶格子が膨張したと推察される。ボールミル粉砕によって Mn^{3+} 量が増加した理由の一つとして、格子歪を緩和する際に酸素脱離が生じ、その電荷補償で Mn^{4+} から Mn^{3+} への還元反応が誘発されたことが挙げられる。直接的な証拠はまだ得られていないが、メカニカル処理によって遷移金属の配位数が変化することが報告されている (A. Düvel et al., *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22770 など)。

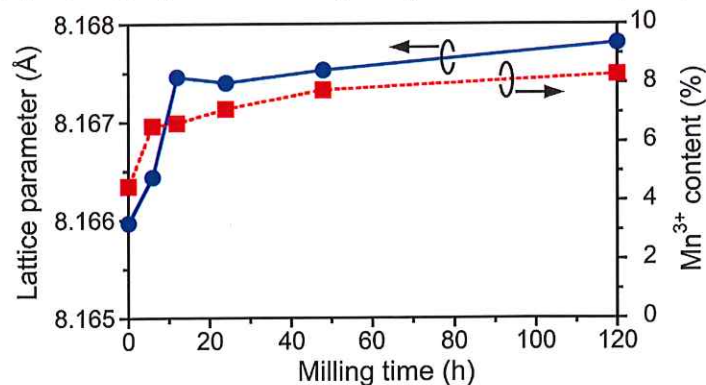


Fig. 3 ボールミル粉砕時間に対する LNMO の格子定数と Mn^{3+} 量

LNMO の正極特性に対する結晶乱れの影響を評価するため、各粉碎時間で得られた試料からコインセルを作製し、充放電試験を行った。充放電レート 0.1C (14.6 mA) において、初回および2 サイクル目に得られた放電曲線を Fig. 4 に示す。原料 LNMO の初回放電容量は 122 mAh/g で、2 サイクル目も同程度であった。粉碎試料では、24 h までは初回放電容量は徐々に減少し、24BM で 83 mAh/g であった。一方、48BM, 120BM はそれぞれ 108 mAh/g, 109 mAh/g を示した。特徴的な変化として、12BM および 24BM 試料での 2 サイクル目の放電容量が大きく増加し、特に 12BM 正極では 114 mAh/g まで回復した。他の LNMO 正極 (6BM, 48BM, 120BM) の 2 サイクル目の放電容量は初回放電容量と同程度で、0.1 から 3 mAh/g の増加に留まった。粉碎時間に対する LNMO 正極の初期特性は、導入された格子歪に影響された。Fig. 2 で示したように、24 h までの粉碎で LNMO 結晶内に格子歪が蓄積される。その結果、歪んだ結晶構造からの Li^+ の脱挿入反応が困難となり、放電容量が低下する。しかし、結晶子径を減少させて蓄積した格子歪を緩和することで、放電容量は再び増加する (48BM, 120BM)。一方、初回の充放電サイクルによって歪んだ結晶構造の再配列が生じることで、2 サイクル目以降の Li^+ の脱挿入反応がスムーズに進行できるようになると推察される (12BM, 24BM)。Fig. 5 に 100 サイクル目までの放電容量を示す。12BM および 24BM 正極での放電容量の回復は 2 サイクル目以降も維持された。しかし、粉碎時間に因らず、全ての LNMO 正極は徐々に放電容量が減少し、70 mAh/g 程度に低下した。この結果は、原料 LNMO 固有の正極特性が長時間のボールミル粉碎でも維持されることを示唆している。

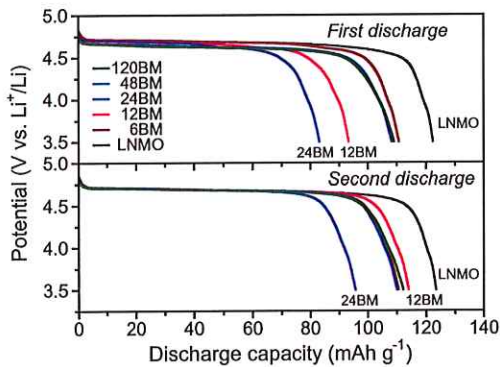


Fig. 4 粉碎前後の LNMO 試料の初回および 2 サイクル目の放電曲線

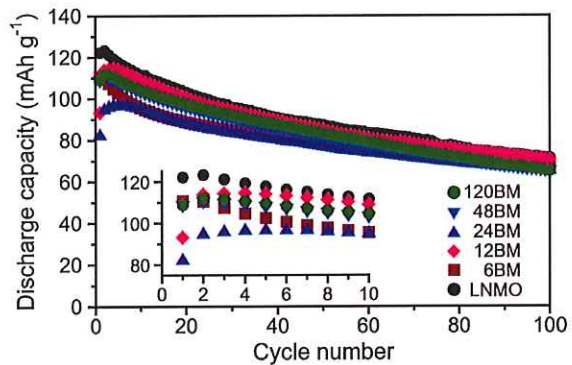


Fig. 5 粉碎前後の LNMO 試料のサイクル特性

4. まとめと今後の展開

LNMO のボールミル粉碎で導入される結晶乱れを評価し、正極特性との関係を調査した。粉碎過程で格子歪は導入されるが、結晶子径の減少で歪は緩和された。LNMO の初期充放電特性は導入された格子歪に影響されたが、 Li^+ の脱挿入反応に伴う結晶構造の再配列により特性は回復できる可能性を示した。今後、粉碎時の結晶格子からの酸素脱離や充放電時の構造再配列のリアルタイム計測が望まれる。

3. 研究発表

論文発表

- 1) Takahiro Kozawa, Lattice deformation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode for Li-ion batteries by ball milling, *J. Power Sources*, 419 (2019) 52-57.

学会発表

- 1) Takahiro Kozawa, Takeshi Murakami, Makio Naito, Insertion of lattice strains and defects into high-voltage cathode materials for Li-ion batteries by milling, *The 7th Asian Particle Technology Symposium*, Taoyuan, Taiwan (2017.7.30-8.3)
- 2) Takahiro Kozawa, Strain effect on cathode properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for Li-ion batteries, *42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*, Florida, USA (2018.1.21-26)