

## 電池性能向上に果たす粒子構造制御の役割 Role of Particle Structure on Improvement of Cell Performance

金村 聖志

Kiyoshi KANAMURA

首都大学東京 都市環境科学研究科 分子応用化学域

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Urban Environmental Sciences,  
Tokyo Metropolitan University

### 1. はじめに

リチウムイオン電池用の電極材料として、多くの遷移金属酸化物や炭素系の材料、そして合金系の材料などが提案され、実際に電池において実用されている。これらの材料の多くは、粉体である。そのため、粉体をうまく電極化することや、粉体の状態を制御することが必要となる。特に粉体の制御は重要で、粒子の形状、大きさ、加えて一次粒子や二次粒子の状態など、すべて最終的な電池性能に大きな影響を及ぼす。ここでは、粉体の制御の立場から、電池材料について考えてみることにする。

### 2. 活物質粒子の状態

図1にLiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、黒鉛粒子の電子顕微鏡写真を示す。LiCoO<sub>2</sub>では比較的大きな粒子が凝集した状態が観察される。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではより小さな結晶の凝集体である。LiFePO<sub>4</sub>の場合には、さらに小さな粉体、ナノ粒子の集合体となっている。黒鉛粒子は、一つの塊状となっているが、中身は小さな結晶子から構成されている。このように、粒子の状態は活物質の種類に応じて異なる。リチウムイオン電池では、このような粒子を上手に利用することが求められる。粒子の大きさ、形、結晶状態などがどのようにリチウムイオン、電池の性能に影響を及ぼすのかについて次に議論する。

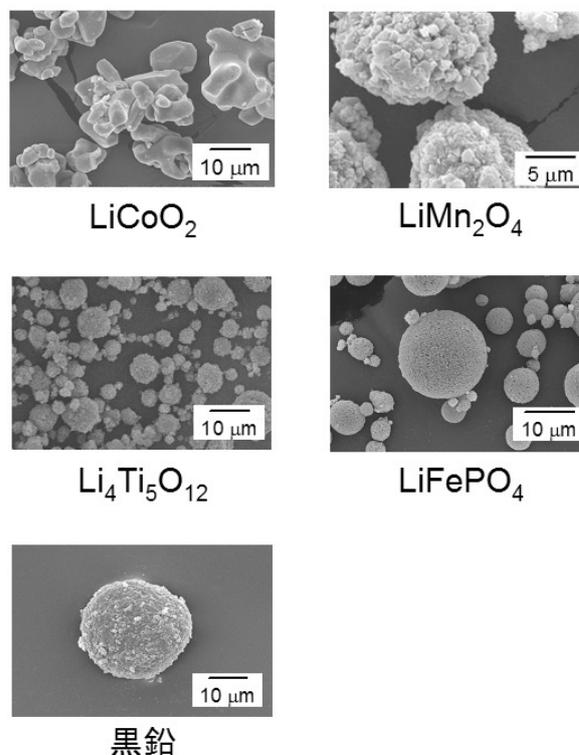


図1 各活物質粒子の電子顕微鏡写真

### 3. リチウムイオン電池用電極の電気化学

図2にリチウムイオン電池用電極活物質の電極反応をナノオーダーで描画した。電極活物質の電気化学反応はイオンの挿入・脱離反応であり、電極活物質が酸化（電子が引き抜かれる）される際にLi<sup>+</sup>イオンが電解液中に放出され、還元（電子が注入される）される場合にはLi<sup>+</sup>イオンが電解液中から活物質固体内に侵入する。電解液中では、この間イオンが移動することになる。電解液中には二種類のイオンが存在する。カ

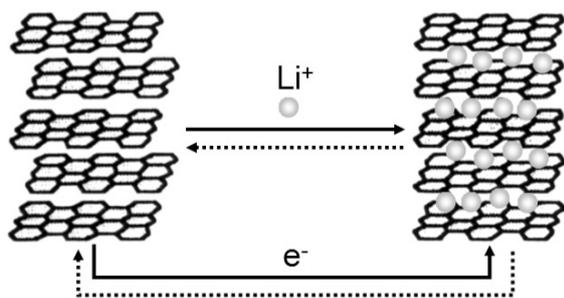


図2 ナノレベルで見たリチウムイオン電池の反応機構

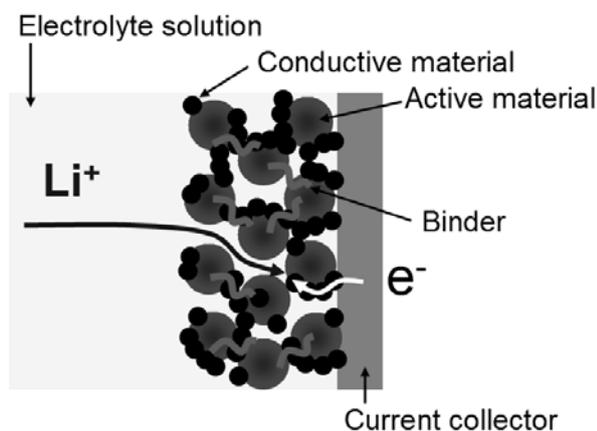


図3 マイクロスケールで眺めた多孔質電極のモデル

チオンとアニオンである。カチオンはもちろん  $\text{Li}^+$  イオンである。電解液中におけるイオンの移動し易さは、イオンの大きさとその電荷密度、さらには溶媒の種類に依存し、リチウムイオン電池において用いられる電解液中ではアニオンがより移動し易い。このため、電解液中での  $\text{Li}^+$  イオンの移動は電場を駆動力とする電気泳動と濃度勾配を駆動力とする拡散の両方による。前者の移動は電池にとり好ましいが後者の場合には電池の性能をより大きく低下させる要因となる。電極反応の素過程を整理すると

- (1)電解液と活物質との界面における電荷移動過程
- (2)活物質固体内部における  $\text{Li}^+$  イオンの拡散過程
- (3)電解液中における  $\text{Li}^+$  イオンの拡散過程（あるいは泳動過程）

これらの過程に粒子の状態が大きく影響を及ぼし、その結果として優れた特性が得られる場合もあるし、そうでない場合もある。

これらの基本的な事象に加えて、リチウムイオン電池ではもう一つ考慮しておかなければならないことがある。それは活物質表面に生成する皮膜である。リチウムイオン電池の電圧は4Vと非常に大きく、電解液

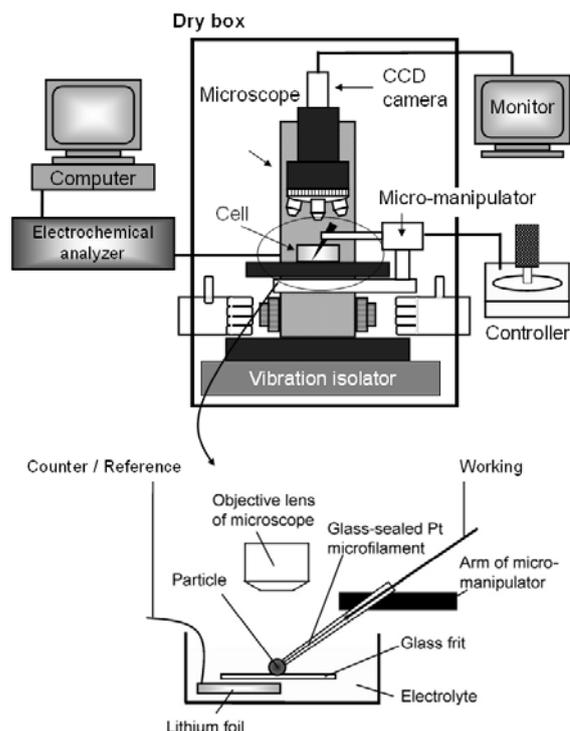


図4 単粒子測定装置の概略

は常に正極では酸化雰囲気、負極では還元雰囲気にさらされている。そのため、活物質表面に皮膜が形成され、電解液の安定性を確保されていると考えられている。したがって、この点も考慮した粒子設計が必要となる。

図3はリチウムイオン電池用電極を数十マイクロメートルの大きさで描画したものである。粒子同士がバインダーにより結着され、集電体上に塗布されている。いわゆる多孔質な電極となっている。ナノスケールでは図2の反応が生じるが、これに加えて多孔質な電極としての考慮が必要となる。多孔質電極で問題となる点は、電極全体の電子伝導性と多孔質電極内に含まれる電解液のイオン伝導性である。これらが十分に高ければ、図2のみを考えればよい。しかし、実際にはそれほど高い値でないため、この点について十分な検討が必要となる。この際、粒子の形状や表面状態は大いに実質的な影響を与えるであろう。このように粒子設計は電極のマクロな性質にも影響を与えることになる。

#### 4. 粒子自体が有する電気化学特性

まずは粒子自体の特性について調べてみる。図4に一つの粒子を測定する装置を示す。マイクロ電極を用

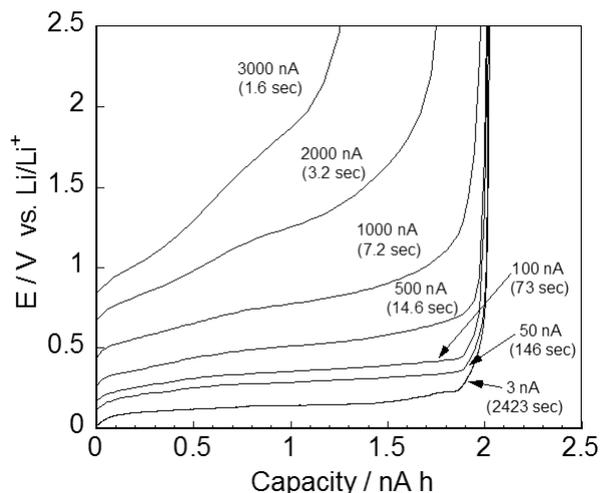


図5 黒鉛単粒子測定の結果，種々のレートで得られた放電曲線

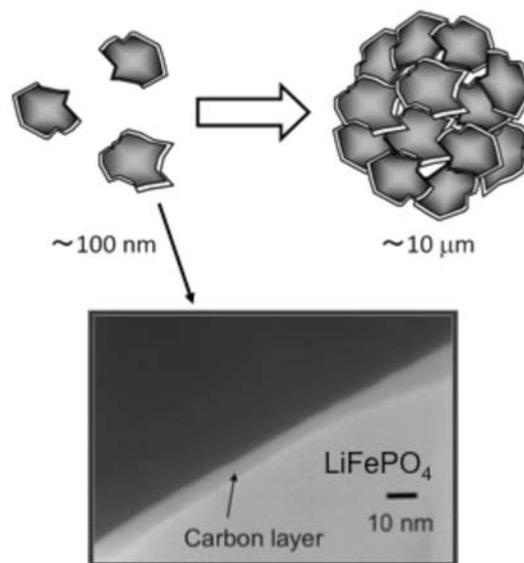


図7 LiFePO<sub>4</sub> 粒子の設計モデル

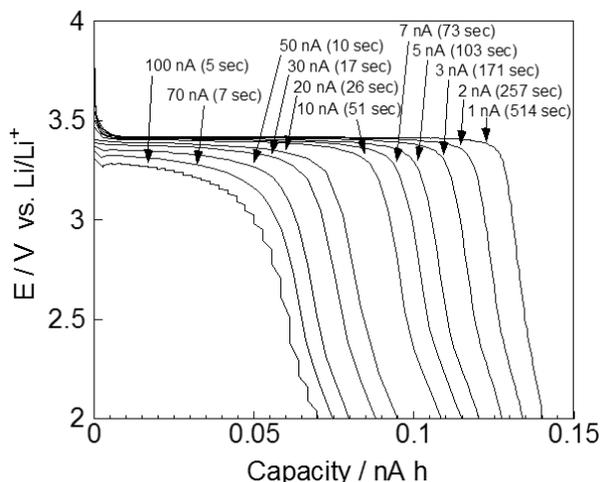


図6 LiFePO<sub>4</sub>単粒子測定の結果，種々のレートで得られた放電曲線

いて一つの粒子（大きさ10 $\mu$ mぐらい）に電気的な接触をとり，電気化学的な測定を行うことができるようにしたものである。この測定系では，粒子活物質と電解液の界面での電荷移動過程と固体内部におけるLi<sup>+</sup>イオンの拡散挙動の影響を受ける。このため実際の電極すなわち多孔質電極における電子伝導性およびイオン伝導性の影響を受けることはない。このようにして測定を行うことにより，粒子そのものの特性を知ることができる。

図5に黒鉛粒子を用いて測定した結果を示す。黒鉛粒子の電子伝導性は非常に高く，Li<sup>+</sup>イオンの移動も速い。実際に図5のように大きな電流値（1000 C, 3.6秒での充放電）においても十分な特性を有しているこ

とがわかる。ちなみに，炭素粒子の場合，結晶子が存在し，結晶子同士は固体内で接触し一つの粒子を形成している。図6はLiFePO<sub>4</sub>粒子を測定した結果である。この材料の実際の状態を図7に示す。100 nm程度のナノ粒子が炭素によりコーティングされたものが凝集した二次粒子である。この場合にも，かなり高速に充放電が可能である。LiFePO<sub>4</sub>でも炭素をコーティングしていない場合には測定そのものを行えない。この原因はLiFePO<sub>4</sub>の低い電子伝導性によるものである。しかし，炭素コーティングを施すことで測定が可能となっており，LiFePO<sub>4</sub>の場合には粒子を図7のように作製しなければならないことがわかる。すなわち，これにより100 nmぐらいの粒子からなる数 $\mu$ m二次粒子を作製することが求められる。100 nmの粒子をそのまま用いることもできるが，実際に使用する場合，粒子の凝集や粒子の分散の問題が電極を作製する際に生じる。したがって，100 nmのようなナノ粒子を用いることはあまり好ましくない。100 nmの粒子を用いると非常に大きな表面積となり電荷移動抵抗は見かけ上は小さくなる。この点はナノ粒子の利点となるが，不可逆な反応が正極でも負極でも多かれ少なかれ生じており（電解液の分解あるいは表面皮膜形成などの反応），その影響を受け易くなる欠点も存在する。したがって，粒子の大きさは可能な限り大きい方がよく，用途に応じたサイズ的设计が必要である。上記の例で言えば，炭素なら30 $\mu$ m程度の一次粒子で十分であり，LiFePO<sub>4</sub>では100 nm程度の粒子必要であり，かつ二次粒子にしておくことが好ましい。

単粒子測定を行うことにより、粒子自体の特性を知ることができるので、これを基にして粒子設計をどのようにすればいいのかを判断することが可能となる。

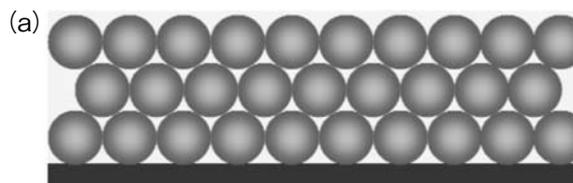
## 5. 多孔質電極の特性

平板の粒子や球状の粒子を用いて多孔質電極を作製した場合の例を描画する。図8(a)は球状の粒子を用いた場合であり、密に電極内部に粒子が詰まっている。一方、図8(b)は平板状の粒子を充填した場合で粗な状態で粒子が電極内部に詰まっている。このような二つの電極を比較すると、前者の場合には電子伝導性が高く後者の電子伝導性は低いであろう。一方、イオン伝導性は空隙の小さい分前者が低く、後者が高いであろう。次に、粒子が小さくなった場合にどうなるのか。同じ量の粒子を搭載している電極の様子を図9に示す。体積占有率は同じであり、活物質に表面の効果が無いとするとイオン伝導性は同じとなる。実際には異なる場合が多い。粒子が小さくなるほど、粒子の占有率は減少する。また、明確になっていないが、粒子表面と電解液が接触することによる界面効果の影響も考えられる。ここでは、占有率と界面効果を見捨てて粒子の大きさのみで議論する。粒子と粒子が接触するとき、その接触抵抗は粒子自体の抵抗よりも大きい。小さい粒子を用いた場合、接触の数は多くその抵抗も大きい。大きな粒子を用いた場合には接触の数は減少している。接触の確率の問題もあるが、通常は小さい粒子を用いた場合に電子抵抗は大きくなる可能性が高い。もしそうなら、電極の特性は粒子の形状やサイズにより大きく影響を受けることになる。もちろん、実際には接触の状態が大きく影響を受けることは容易に想像できる。球形の大きな粒子が最も良い結果を生み出す可能性が高い。

このように、粒子のサイズや形状は電極特性に大きな影響を及ぼすことが考えられる。したがって、最適な粒子サイズや形状が存在することになる。このことが粒子設計の意味するところである。

## 6. まとめ

粒子設計に関する情報は比較的少ない。ナノ粒子などを除くと明確な意図を持って合成された粒子は少ないのではないかと。どちらかと言えば、組成の不均一性や結晶性などが注目される。しかし、実際に電池用電

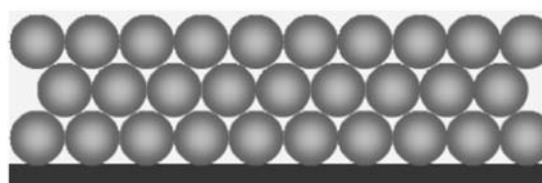


球状粒子を用いた電極

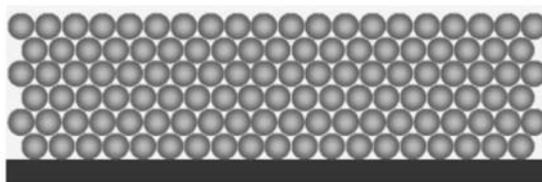


板状粒子を用いた電極

図8 球状粒子と平板粒子の集積状態のモデル



球状粒子(大)を用いた電極



球状粒子(小)を用いた電極

図9 大きな粒子を集積した場合と小さな粒子を集積した場合の比較

極を作製するためには、粒子の状態が重要になる。最適な粒子を用いないと、粒子自体が有する性能を十分に引き出せない。高性能電極の一つの開発方向は、このような点にあると考えてよいであろう。残念ながら、これらの点は経験的に知られているものであり、サイエンスと十分な理解がなされていないのが現状であろう。

### Captions

- Fig. 1 SEM images of active materials
- Fig. 2 Reaction mechanism of lithium-ion battery in nano-scale
- Fig. 3 Porous electrode model in micro-scale
- Fig. 4 Schematic illustration of single particle measurement system
- Fig. 5 Discharge curves of graphite single particle at different current densities
- Fig. 6 Discharge curves of  $\text{LiFePO}_4$  single particle at different current densities
- Fig. 7 Particle design for  $\text{LiFePO}_4$
- Fig. 8 Assembly models for spherical particles and platelike ones
- Fig. 9 Assembly models for large particles and small ones