

LiCoO₂ナノ粒子の合成とリチウム二次電池への応用展開

Synthesize of LiCoO₂ by Excess Li Method and Application for Li Secondary Cells

山木 準一^{a)}・土井 貴之^{b)}・岡田 重人^{c)}

Jun-ichi YAMAKI, Ph. D., Takayuki DOI, Ph. D., Shigeto OKADA, Ph. D.

九州大学先端物質化学研究所

a) 教授, b) 助教授, c) 准教授

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

a) Professor, b) Assistant Professor, c) Associate Professor

1. はじめに

リチウムイオン電池は、他の電池と比べ高電圧・高容量であることから携帯電話やノート型パソコンなど様々なポータブル電気機器の電源として用いられている。そして現在、この高性能なリチウムイオン電池をハイブリッド自動車や電気自動車の電源に用いる試みが精力的になされている。しかしリチウムイオン電池はセラミックス正極活物質へのリチウムイオンのインターカレーション反応を伴うことから大電流を取り出すことが難しいという問題がある。そこで、リチウムイオン電池の正極活物質をナノサイズ化し、表面積を増大させることにより、またリチウムイオンの固体内拡散距離を短くすることによりこの問題の解決を試みた。まず、ナノサイズ効果によりリチウムイオン電池の高性能化を図るため、リチウム過剰法を用いて超微細 LiCoO₂粒子の合成を試みた。この超微細 LiCoO₂粒子を用いて電極を作製し、大電流放電における容量低下が少ないことを明らかにした。ところが、電池のレート特性には電極活物質の粒子径のみならず、電極膜の厚さ、空隙率等が影響を与えており、これら全ての因子を実験的に解析することは難しい。そこで本研究では、Newmanらが作成した多孔体電極動作に基づく計算プログラムをベースとし、開回路電位にエントロピー項を導入して電位補正を行い、種々の因子が電池特性に与える影響について計算により調べた。

2. リチウム過剰法を用いたナノサイズ LiCoO₂粒子の合成

焼成時の粒成長を抑制するため、出発原料の Li 源を過剰に加えて焼成するリチウム過剰法を用いた。

2.1 実験

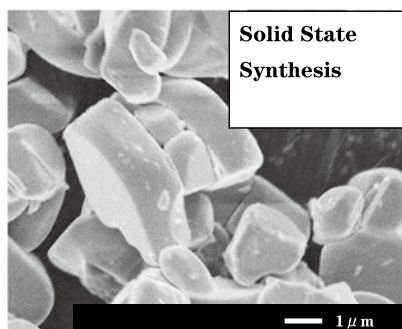
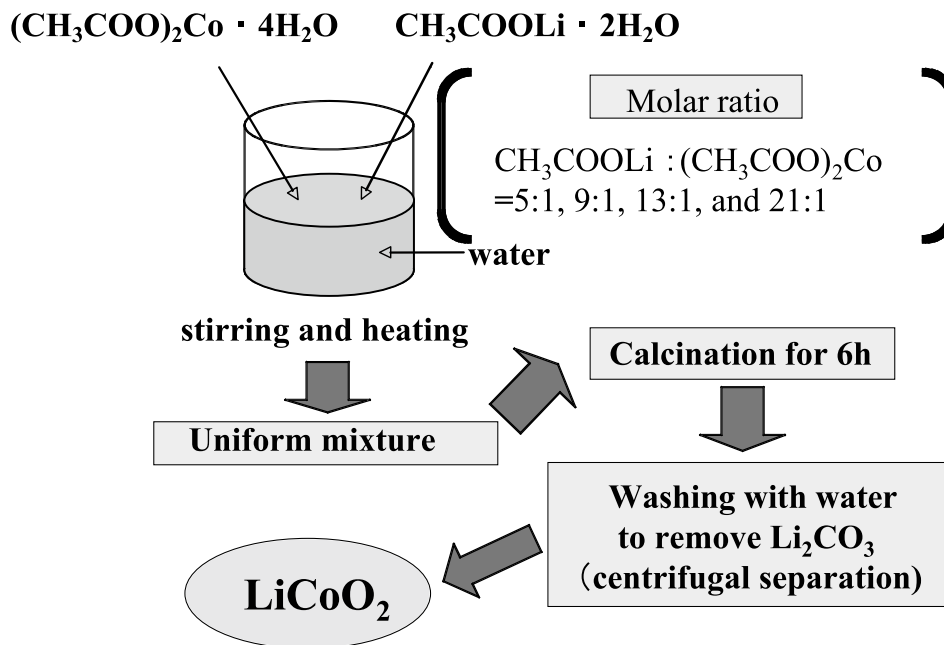
CH₃COOLi・2H₂O と (CH₃COO)₂Co・4H₂O をモル比 x:1 (x=21, 40, 100) 量り取り純水に溶かす。攪拌しながら加熱し水を蒸発させ乾燥した混合物を得る。その混合物を大気中600℃で6時間焼成し Li₂CO₃と LiCoO₂の混合物である灰色の物質を得る。この灰色の物質をめのう乳鉢でよくすり潰し粉体とした後、大量の水で洗浄すると Li₂CO₃は除去されナノサイズの LiCoO₂粒子を得ることができる。物質の同定には X線回折測定装置 (RINT-2100, RIGAKU) を用い、形状の観察には透過型電子顕微鏡 (TECNAI F20, FEI Co.) を用いた。

2.2 結果および結果

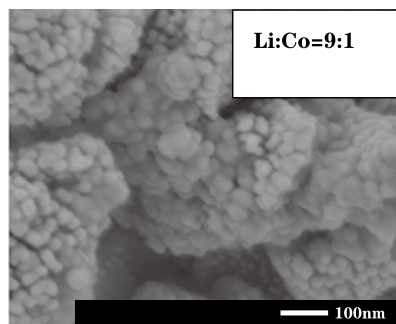
図1にSEM像を示す。8倍および12倍過剰では25nm程度の粒子が観察された。21倍過剰では太さ約5nm、長さ数十nmの棒状の粒子が観察された¹⁾。得られた物質は LiCoO₂で有る事を XRD で確認した。収率は Co ベースで、8倍過剰が87%、12倍過剰が94%、21倍過剰が82%であった。

焼成条件の精査を行った。XRDにより生成物の同定を行った。図2に示すように、400℃および500℃の焼成では目的とする高温相 (HT) LiCoO₂の他に Co₃O₄や低温相 (LT) LiCoO₂が不純物相として混在し

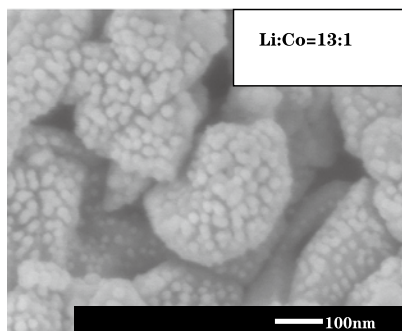
Excess Li Method



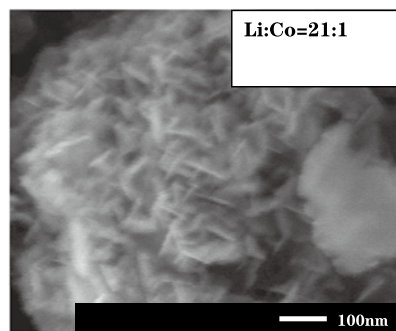
Diameter: ca. 5 μm



Diameter: ca. 25 nm



Diameter: ca. 23 nm



Diameter :ca. 5 nm, Length: ca. 60 nm

図1 リチウム過剰法で合成した LiCoO_2 の SEM 像

た。800℃の焼成では Li_2CO_3 が熔融状態となるため Li 過剰法の効果が得られず粒子径が大きくなり、また CoO や Co が不純物として混在した。600℃の焼成が最適であった。

3. ナノサイズ LiCoO_2 粒子の大電流放電特性

図1の4種類の LiCoO_2 を用いて、コイン電池を作成し電気化学特性を測定した。図3にコイン電池作成条件と充放電条件を示す。

Particle Size [nm;Primary particle (Secondary particle)]

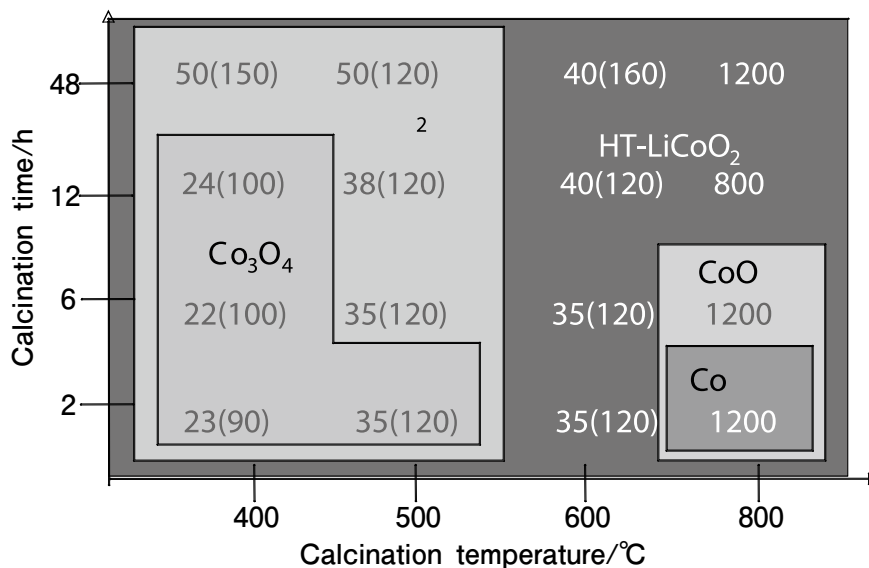


図2 リチウム過剰法での LiCoO₂焼成条件と反応生成物および粒子径

The electrochemical properties of LiCoO₂ powders

Coin-type cells (20 mm in diameter, 3.2 mm thick)

Cathode; the LiCoO₂ powder: acetylene black: polyvinylidene fluoride (PVDF) = 90:5:5 (wt.) in n-methylpyrrolidinone (NMP). Coated on an Al foil.

Anode; Li metal

Electrolyte: 1M LiPF₆ EC+DMC(1:1 in vol.)

Separator;: Celgard 3501

The cells were cycled using a cell cycler (Hokuto Denkou, HJ 101-SM 6) at 25 ¼C.
 Charge current: 0.1 mA/cm²
 Discharge current: 0.1-24 mA/cm²

図3 コイン電池作成条件と充放電条件

市販のリチウムイオン電池と同じ手法で正極シートを作製した。最初に行った放電測定では、ナノサイズ化の効果がみられず、5 μm 粒子径の LiCoO₂とナノサイズ化 LiCoO₂で大電流放電においても容量の違いはみられなかった。原子吸光分析で Li 量を定量した所、ナノサイズ化 LiCoO₂では Li 量が式量より多い事

が分かった。そのため、Li₂CO₃が除去しきれていないのだらうと予想し、さらに洗浄を行ったところ、図4に示すようにナノサイズ化 LiCoO₂で初期容量の向上がみられた。ナノサイズ化 LiCoO₂では電圧低下も小さく予想通りの結果が得られた。

さらにアセチレンブラックの添加量を5%から

Discharge profile

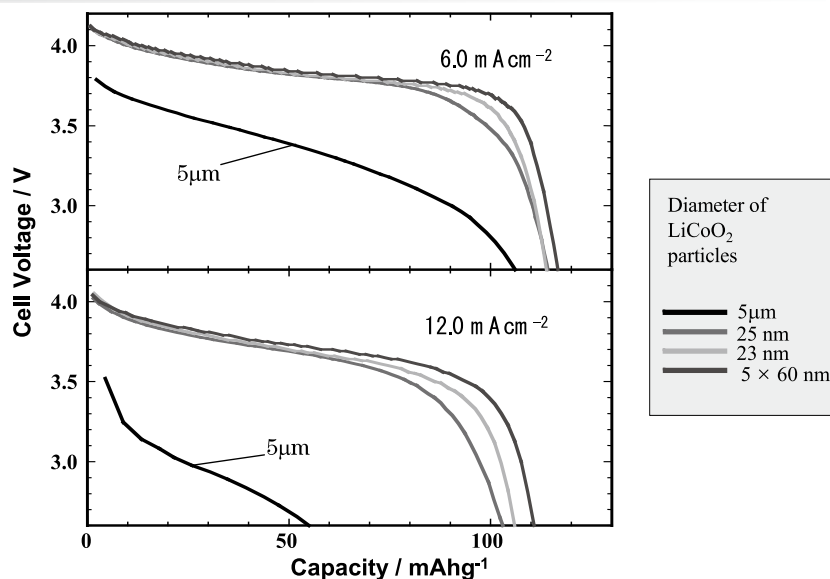
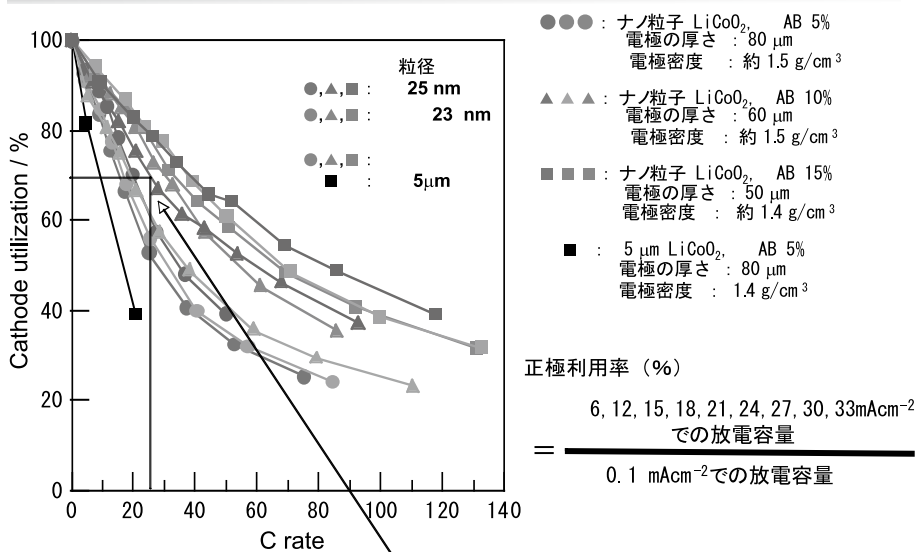


図4 初期放電特性

正極利用率



*T.Horiba et al., Journal of Power Sources 119-121 (2003) 893-896 (70% at 25C)

図5 アセチレンブラック添加量依存性

10%、15%と増加した所、図5に示すように、15%添加で利用率が最大となった。実用的には、25Cの大電流放電で（2分24秒で放電完了）、正極利用率80%を達成（小電流放電時の容量の80%を維持）し、ハイブリッド電気自動車用の電池として十分な大電流放電特性を確認出来た。

しかし、実験結果は、LiCoO₂の粒径や電極厚さ、

電極内の空隙率、導電剤として混合するアセチレンブラック（AB）の量など多くのパラメータにより複雑に影響され、傾向がつかめないことが分かった。そのため、これらのパラメータを考慮した多孔体電極理論を用いて理論計算を行い、実験結果の整理を開始した。

4. 多孔体電極理論を用いた理論計算

4.1 計算方法

電池モデルはポーラス正極，セパレータ，リチウム金属負極により構成される。ポーラス電極は粒子状の活物質，電子導電剤，結着剤からなる多孔体であり，その空孔は電解液で満たされる。このような多孔体電極を用いて得られる電池特性については University of California, Berkeley の Newman らにより計算的手法を用いて調べられている²⁾。本研究では彼らがホームページ (<http://www.cchem.berkeley.edu/~jsngrp/>) で公開し自由に利用できる基本プログラム (dual. f (version 4.0)) を用いて電池特性を調べた。

この多孔体モデルでは電極中の全ての点で電気化学反応が生じるものと近似し，電解液相と活物質相を区別しない一次元座標で記述される。変数は①電解液中の Li^+ 濃度，②電解液の電位，③活物質表面の Li 濃度，④電解液中のイオン電流，⑤電気化学反応による電流，⑥活物質表面の電位の6つで，①電解液中の Li^+ 濃度の拡散による変化と電気化学反応による消費，②電解液電位に対するオームの法則，③固相中の電子の流れに対するオームの法則，④ Butler-Volmer

式 ((6) 式) に使う電気化学反応による Li^+ の消費，⑤活物質中の Li の拡散，⑥イオン電流と電子電流の和が全電流，という6つの微分方程式により，解が得られる。

これをコンピュータを用いて解くには，位置 x を不連続なポイント x_1, x_2, x_3, \dots で置き換える。また，時間 t も同様に， t_1, t_2, t_3, \dots で置き換える。これにより，微分方程式を差分方程式で表す。

4.2 計算プログラムの変更

従来のプログラムでは活物質開回路電位が3.82V 以下には低下しない問題があったが，本研究では開回路電位 U (OCP) に対して新たにエントロピー³⁾ を導入して補正した U' を用いた。

$$U' = U - RT/F \ln [y / (1 - y)] \quad (1)$$

ここで， y は Li_yCoO_2 ($0 < y < 1$) により示されるリチウム量である。

また，金村らの報告⁴⁾ をもとに正極活物質内の Li^+ イオンの拡散係数は $1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{sec}$ ， Fk^0 は電荷移動抵抗 (R_{ct}) の実験値をもとに (2) (3) 式より $1.5 \times 10^{-6} \text{ Cm}^{2.5}\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1.5}$ と求めた。ここで， j_0 は交換電流密

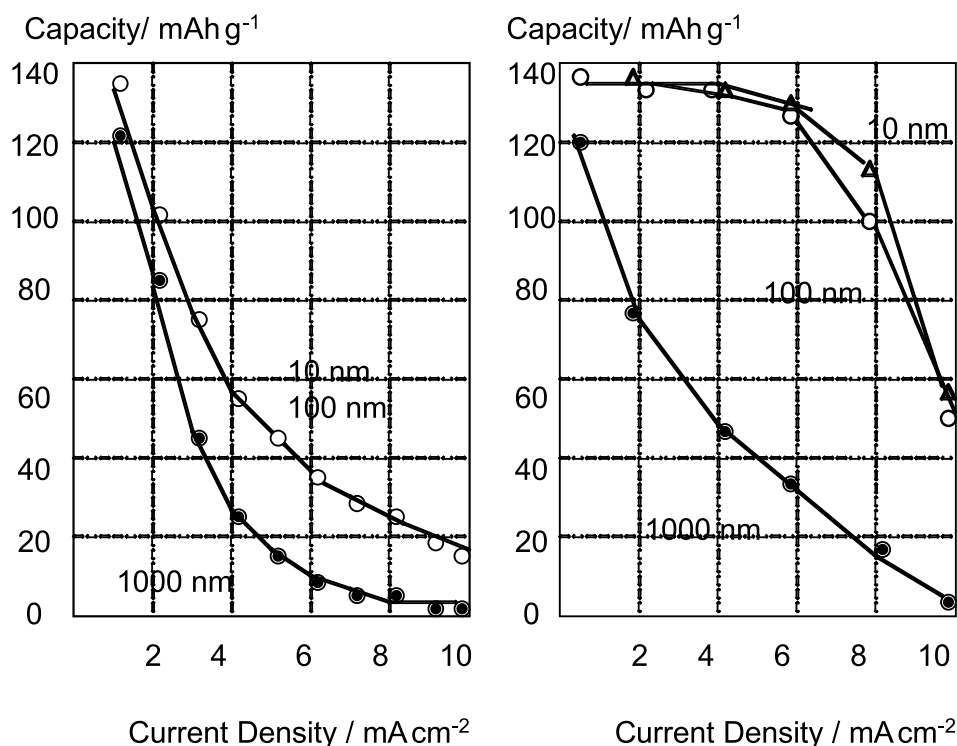


図6 計算結果

度である。

$$R_{ct} = RT / Fj_0 \quad \text{--- (2)}$$

$$j_0 = Fk^0C^{0.5}(C_{S_{max}} - C_{ss})^{0.5}C_{ss}^{0.5} \quad \text{--- (3)}$$

4.3 結果および考察

電池モデルは正極に LiCoO_2 、負極にリチウム金属を用いた。セパレータの厚みは $25\mu\text{m}$ とし、 LiCoO_2 の粒子径を 10nm 、 100nm 、 1000nm とした。開回路電位にエントロピー項を導入する前は、大電流放電においても電極厚さ方向の活物質使用率がほとんど同じであり計算結果に疑問があったが、導入後は改善された。

ポーラス電極内の LiCoO_2 粒子径が電池容量に与える影響を図 6 に示す。正極は LiCoO_2 : (アセチレンブラック (AB) + ポリビニリデンフルオロライド (PVdF)) = 80 : 20 (wt.%) とし、カットオフ電位は 3.5V とした。粒径 10nm と 100nm では電流密度が増大しても放電容量の低下が抑えられており、優れたレート特性を示すことがわかった。今後さらに詳細な実験値との比較を行う予定である。

参考文献

- 1) T. Kawamura, M. Makidera, S. Okada, K. Koga, N. Miura, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, 146 (2005) 27.
- 2) J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Third Edition, A John Wiley & Sons, Inc Publication, 2004.
- 3) J. Yamaki, M. Egashira, and S. Okada, *J. Power Sources*, 90 (2000) 116.
- 4) Y. H. Rho and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2005) A1406.

Captions

- Fig.1 SEM image of LiCoO_2 synthesized by excess Li method
- Fig.2 Dependence of products and particle diameter on calcination condition
- Fig.3 Cell construction and cycling condition
- Fig.4 Initial discharge performance
- Fig.5 Dependence of the amount of acetylene black on rate capability
- Fig.6 Result of calculation