

単一粒子の電気化学測定評価

リチウムイオン電池の電極は活物質、導電助剤およびバインダーが混合された複合物で構成される電極である。そのため個々の電池部材特性を把握するには各電池部材を分離して評価する必要がある。中でも活物質は電池特性を決める主要な部材であるため、LIBTECでは既報のような単一粒子測定システム¹⁾を導入して純粋な活物質の特性評価を行っている。これまで、 LiCoO_2 や黒鉛単一粒子の電気化学特性について検討・報告しており²⁾、本技術資料ではこれについて紹介する。

1. 単一粒子測定システム

図1のように実用電極は単一粒子に導電助剤、バインダーが混合された状態であるが、単一粒子測定ではその中から純粋な活物質一個を取り出して測定対象とする。図2に示すようにシステムはマイクロ電極を操作するためのマニピュレーター、活物質の観察用のマイクロスコープおよび各種電気化学測定を行うためのポテンシオガルバノスタットから構成されている。マイクロ電極は図2中のSEM像のように先端が研磨された直径20 μm のPt線である。Pt線を直径1mmのガラスキャピラリー管中に封入し、このガラスキャピラリーとPt線間の隙間を防ぐためにガラスキャピラリーを一時的に熔融させる加工がなされており、そして、このPt線には直径0.1mmのCu線が接合されている。尚、負極の測定時には負極中のLiとPt電極との合金化を防ぐため、電極の先端にCuめっきやNiめっきを施して用いる。評価セルはシャーレ中の1 mol LiClO_4 EC/PC=1/1 電解液に単一粒子を付着させたガラスセパレーターとNiリード線の先端に付着したLiの対極を浸して構成した。

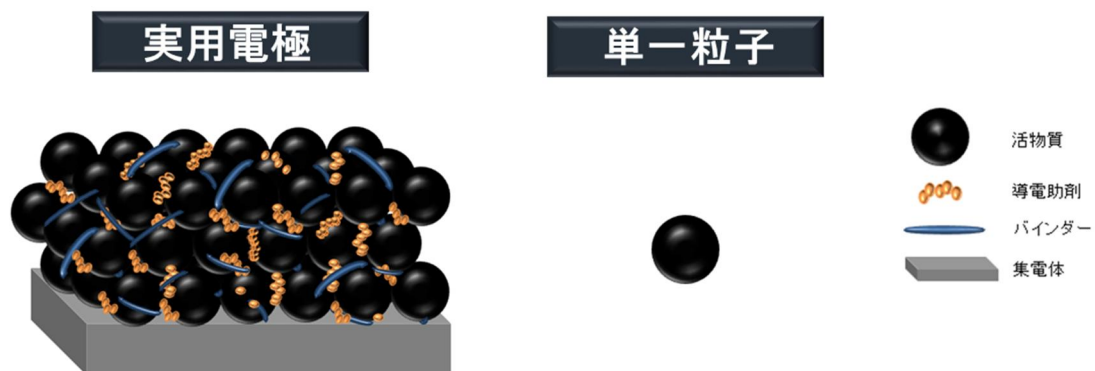


図1 単一粒子と実用電極のイメージ

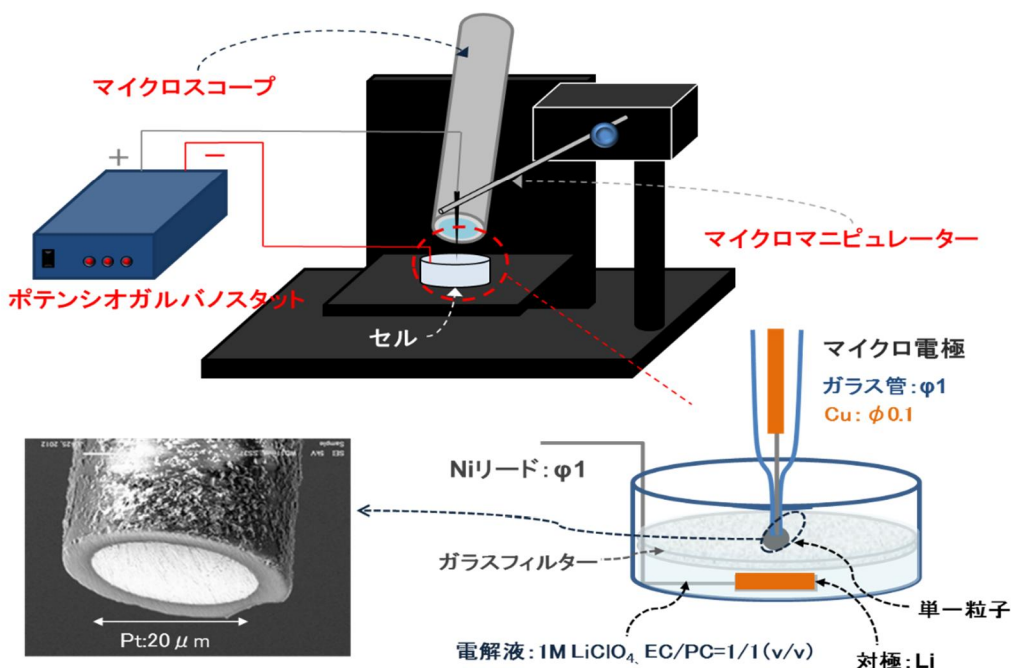


図2 単一粒子測定システムの概要

2. 単一粒子測定による LiCoO_2 の電気化学特性評価

製造方法の異なる3種類の LiCoO_2 単一粒子の充放電曲線の測定を行った(図3)。充放電は予め測定した単一粒子の比容量から算出した1C電流値で3Vから4.2Vの電圧領域において実施したが、4V以上の電圧領域で充放電曲線に違いがあった。これらの LiCoO_2 単一粒子について3.4-4.3Vの電圧範囲において1 mV/secの走査速度で実施したサイクリックボルタンメトリー(図4)から4.0-4.3Vの領域においてAの LiCoO_2 にない2つの反応ピークがBとCの LiCoO_2 にはあることがわかった。このことは4V以上の領域で LiCoO_2 の結晶相変化に差異があることを示唆している。製造方法が異なる LiCoO_2 単一粒子の各電流レートにおける放電曲線を図5に示す。3種類の LiCoO_2 の全てに200Cの電流レートでも3V以上での放電容量が存在した。AおよびBの LiCoO_2 に比べCの LiCoO_2 は放電初期から末期まで作動電圧が高く、活物質自体の出力特性が良好であることがわかった。

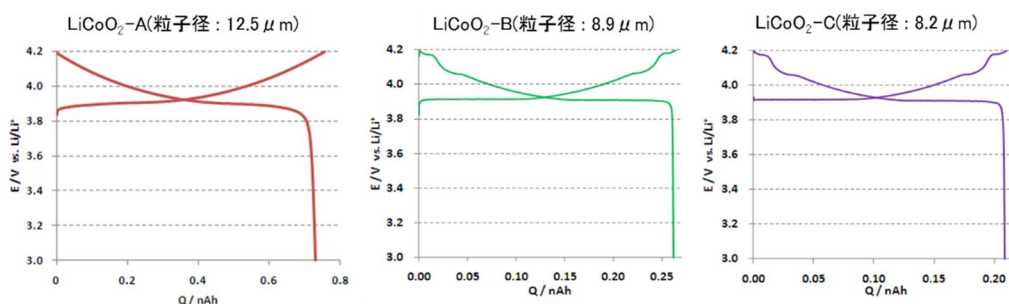


図3 製造方法が異なる LiCoO_2 単一粒子の充放電曲線

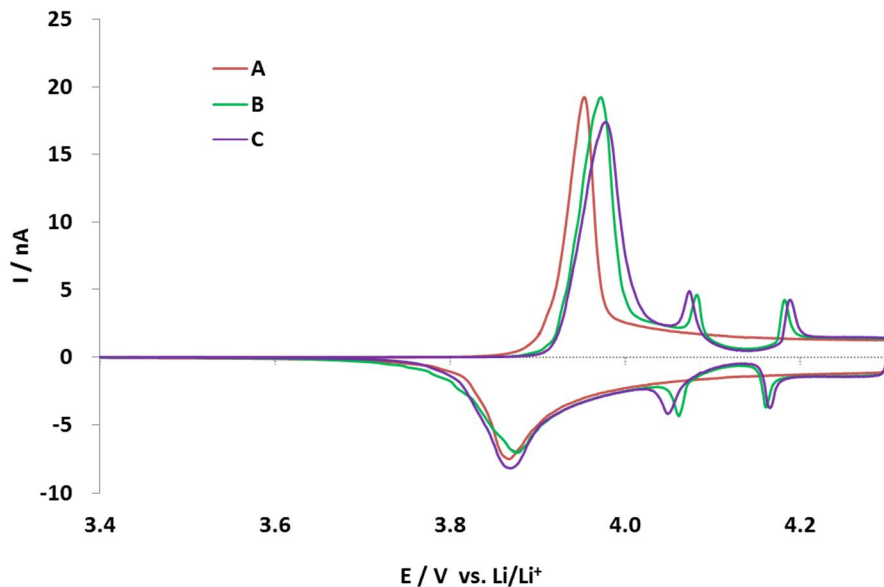


図4 製造方法が異なる LiCoO₂ 単一粒子のサイクリックボルタンメトリー

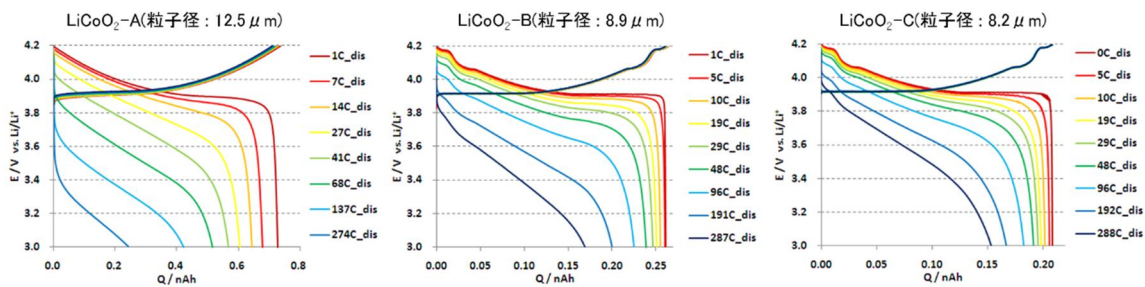


図5 製造方法が異なる LiCoO₂ 単一粒子の各電流レートにおける放電曲線

3. 単一粒子測定による黒鉛の電気化学特性評価

製造方法が異なる3種類の黒鉛単一粒子のサイクリックボルタンメトリーを0.005-0.3 Vの電圧範囲において走査速度を0.01 mV/secとして測定した(図6)。全ての黒鉛単一粒子の全てで3つの電位領域における反応ピークが観測されたが、それぞれの挙動に差異があった。製造方法が異なる黒鉛単一粒子の1-2000Cの電流レートにおける放電曲線(図7)からAの黒鉛は500Cまでの電流レートで容量低下が顕著でなく固体内のLi拡散が速いことが示唆されると共に大きな分極が100Cまでないことより界面抵抗が小さいと考えられた。Bの黒鉛ではAと同様に電流レートが500Cまで容量低下は見られないが、4Cからの分極がAの黒鉛と比較すると著しく大きいことより粒子の界面抵抗が大きいと推測された。Cの黒鉛はAおよびBと比較して0.2Cにおける充電量に対する容量維持率が低く、また分極も大きく、固体内のLi拡散および粒子界面抵抗が他の黒鉛より大きいと考えられた。

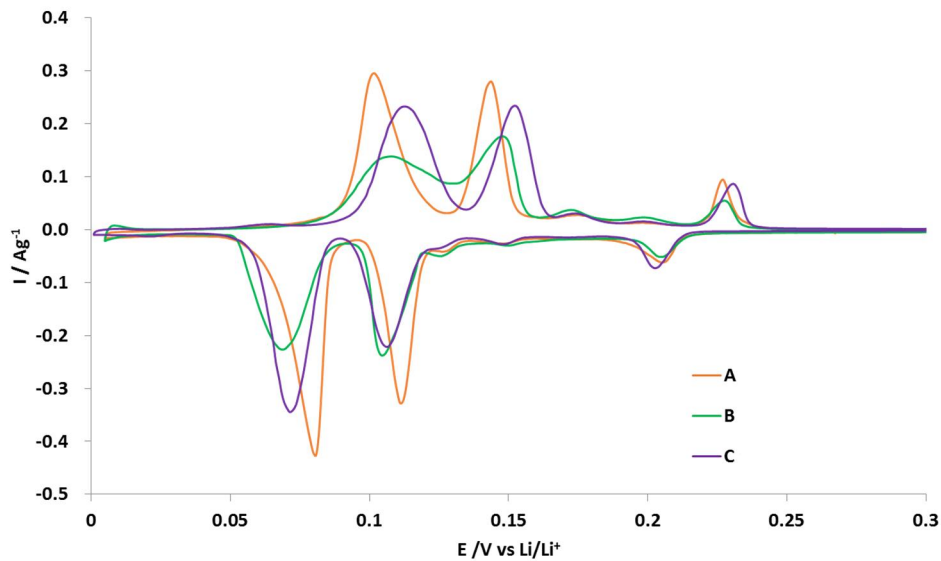


図 6 製造方法が異なる黒鉛単一粒子のサイクリックボルタモグラム

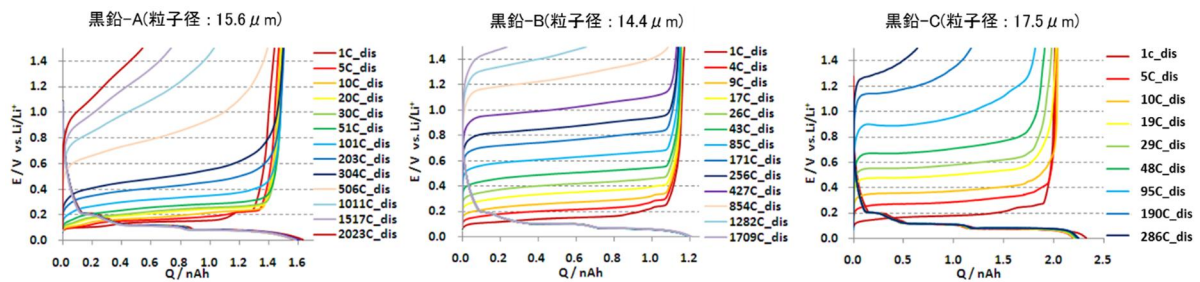


図 7 製造方法が異なる黒鉛単一粒子の各電流レートにおける放電曲線

4. その他の単一粒子測定例

図 8 に各種の電気化学測定例を示す。前述した他にも交流インピーダンス、拡散定数、DC-IR など種々の電気化学測定が可能である。単一粒子測定では純粋な活物質特性が得られるので製造法の違いによる活物質基礎特性の違いを明確なものとする事ができる。

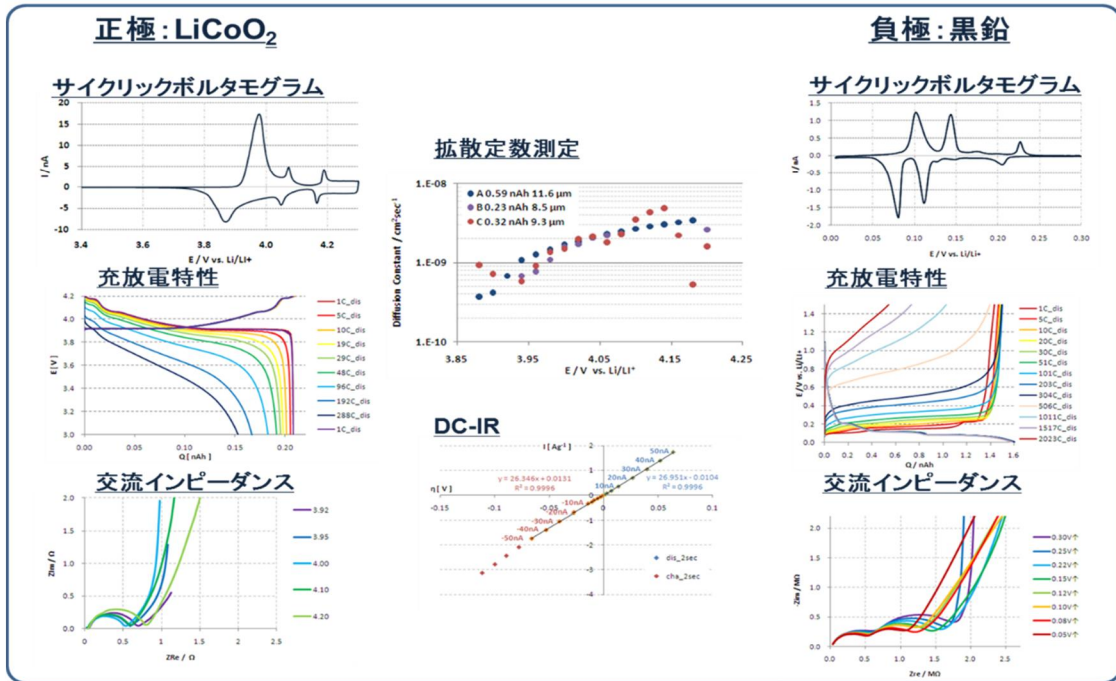


図 8 単一粒子の各測定例

参考文献

- 1) Kaoru Dokko, Natsuko Nakata, Kiyoshi Kanamura, Journal of Power Sources 189 (2009) 783.
- 2) 山崎昌保, 助口大助, 神田基, 第 53 回電池討論会要旨集, 3A19, 57 (2012)