

電子ブロッキング法による リチウムイオン移動の研究



平成 21 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

黒木 誠

目次

1. はじめに	・ ・ ・ 1
1-1 リチウムイオン二次電池の原理	・ ・ ・ 2
1-2 リチウムイオン二次電池の構成材料	・ ・ ・ 2
1-3 電池に求められる特性	・ ・ ・ 4
1-4 リチウムイオン二次電池の高出力化	・ ・ ・ 6
1-5 電極内のリチウムイオン拡散	・ ・ ・ 8
2. 研究材料の選択	・ ・ ・ 9
2-1 単結晶 TiO_2 (ルチル型)	・ ・ ・ 10
2-2 焼結体 TiO_2 (ルチル型)	・ ・ ・ 13
2-3 焼結体 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	・ ・ ・ 15
3. 評価セルの作製	・ ・ ・ 18
3-1 塗布電極の作製	・ ・ ・ 19
3-2 PEO 固体電解質の作製	・ ・ ・ 20
3-3 ビーカーセルの作製	・ ・ ・ 21
3-4 ラミネートセルの作製(3 極式)	・ ・ ・ 22
3-5 ラミネートセルの作製(5 極式)	・ ・ ・ 23
4. 電極へのリチウム挿入	・ ・ ・ 24
4-1 液体電解質による充放電	・ ・ ・ 25
4-2 PEO 固体電解質による充放電	・ ・ ・ 29
4-3 放電容量の電極の厚さによる影響	・ ・ ・ 31
5. 測定方法	・ ・ ・ 34
5-1 四極式の電子ブロッキング法	・ ・ ・ 35
6. 抵抗値の算出	・ ・ ・ 36
6-1 四極式の交流インピーダンス測定	・ ・ ・ 37
6-2 直流四端子法による抵抗値測定	・ ・ ・ 38
6-3 各 Stage での活性化エネルギーの算出	・ ・ ・ 42
7. 結論	・ ・ ・ 44
8. 参考文献	・ ・ ・ 46

1. はじめに

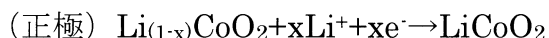
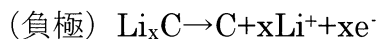
はじめに

1-1 リチウムイオン二次電池の原理

リチウムイオン二次電池の定義は「リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として用い、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るリチウムイオン含有金属酸化物を正極活物質として用いたトポ化学反応原理に基づく非水系二次電池」である。

充電時には LiCoO_2 に含有されているリチウムイオンの脱離、負極の炭素質材料に吸蔵される。逆に放電では負極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離し、正極に再び戻っていく。その電池反応式を以下に示す。

放電反応では、以下の電池反応式に従って反応が進んでいく。



1-2 リチウムイオン二次電池の構成材料

正極材料

正極活物質に用いられる材料としては、電位が高く、電気化学当量の小さい活物質が望ましい。塩素や酸素のような気体は電池内に閉じこめにくく、また電解液に溶解する活物質はセパレータを通過して負極に接触するのを抑制することが難しいため、実用電池の正極とはなりにくい。そのため、酸化物や硫化物、ハロゲン化物などの固体が正極として用いられることが多い。二次電池とするためには電池反応が可逆でなければならない。リチウムイオン二次電池は商品化以来 LiCoO_2 が正極材料の主流として用いられており、小型民生用のごく一部で LiMn_2O_4 が用いられている。

一方、 LiNiO_2 は LiCoO_2 より高容量が期待できることから研究開発が盛んに行われてきたが実用には至らなかった。その他の無機系正極材料としてはモリブデン系、バナジウム系、チタン系などの材料開発がなされてきたが、最近になって LiCoPO_4 , LiFePO_4 などの新しい正極材料群が脚光を浴びている。

負極材料

電池の負極は放電電位が低いほど好ましく、現在市販されているリチウムイオン電池に用いられている炭素負極は標準電極電位に対して -3.045V という極めて低い放電電位を持っている。そのため、高電圧・高エネルギー密度などのリチウムイオン二次電池の多くの長所は炭素負極によってもたらされている。負極材料には炭素負極以外にもチタン酸化物系もある。

1. はじめに

チタン酸化物

炭素系以外にインターカレーション反応が可能な負極材料として、チタンの酸化物がある。 M^{2+}/M の酸化還元電位はチタンが最も低い($-1.63V$ vs. SHE)ため、その化合物である酸化物も低い電位を発生する。このため、チタン酸化物は負極材料として注目されている。中でも安定な結晶構造をもつ TiO_2 、 $Li\cdot Ti\cdot O$ 系のスピネル化合物が良く検討されている。チタン酸化物を用いた負極材料は、安全面で果たす役割は大きいと考えられる。炭素代替負極としての酸化物負極は安全性に優れており、大容量を発揮する材料として期待が大きい。しかし、作動電位が $1.55V$ (vs. Li/Li^+)と炭素系負極材料と比べて貴な電位を示すことから電池特性が優れているとはいえない。反応機構についても未解明な部分が多く、基礎研究により機構を明らかにすることは非常に重要である。チタン酸化物負極の実用化が達成されれば自動車用などの大型リチウムイオン電池の実現は大きく加速すると思われる。

TiO_2

TiO_2 には 2 つの熱力学的安定相が知られている。高温相がルチル、低温相がアナターゼと呼ばれる。また、準安定相としてブルッカイトが存在する。ルチル型の TiO_2 にはほとんどリチウムが挿入できない(Li_xTiO_2 で $x < 0.13$)。

一方、アナターゼ型 TiO_2 の室温におけるリチウム最大挿入量は $Li_{0.5}TiO_2$ と考えられており、約 $168mAh/g$ と比較的大きい。最近の報告例の中にある TiO_2/C 複合負極は初期放電容量が $150mAh/g$ でこの理論値に近い。

$Li_4Ti_5O_{12}$

リチウムを含むチタン酸化物は、このスピネル型 $Li_4Ti_5O_{12}$ (以降 LTO と呼ぶ)に代表される。この材料は同じスピネル $LiTi_2O_4$ の Ti を一部リチウムで置換した形式をもつ。この材料は無歪材料として知られており、Weppner らによる X 線解析ではリチウムを満充填したときにわずか 0.2% の体積収縮があるだけとの報告がある。このため、充放電に伴う体積膨張・収縮がなく、電解質との間で良好な接触を保て、非常にサイクル特性が良い性質をもつ負極材料である。

1. はじめに

1-3 電池に求められる特性

1.高いエネルギー密度

言い換えれば、「軽くて小さな電池で多くのエネルギーを取り出せること」である。どんな用途にも望ましい特性である。近年、リチウムイオン二次電池の電気自動車への適用という強い要望があるが、これをクリアするための一つの条件としてエネルギー密度が高い電池の開発は非常に重要な課題である。具体的な目標として 700Wh/kg のエネルギー密度が電気自動車への適応には必要と考えられている。

2.温度特性が良い

電池は持ち運びの出来る機器に使用されることが多い。そのため、炎天下での使用や寒冷地での使用などの過酷な使われ方にも耐えられる電池が望ましい。そのため、出来るだけ使用温度範囲が広いことが望ましい。(-20・60℃)

3.出力特性が良い

言い換えれば、「大きなパワーが得られる」ことである。車や電動工具を電池で動かそうとするには、大電流を一気に流せる電池特性が必要である。

4. 寿命が長い

一次電池については、保存中の自己放電量が少ないことを意味し、二次電池については、充放電サイクル寿命が長いことと自己放電量が少ないことを意味する。

5. 安全である

リチウムイオン二次電池は、電解質に有機電解液を用いている場合が多いため熱暴走の起こらない安全な電池開発が望まれる。実際の使用条件下で、電池の発煙、発火、破裂が起こらないことが必要で、人間が怪我をしないことや物的な損害ないことが望まれる。そのために、電池の安全試験をクリア出来る安全確保のための工夫も電池開発には不可欠である。

1. はじめに

6. 経済性が優れている

上記の要請を全て満たした理想的な二次電池を実現することは困難である。電池の用途に応じてその特性を強調した二次電池の開発が目指されている。また、希少な元素を使わない電極開発で価格を抑える、限りある資源の中で生産するということも重要になってくる。

1-4 リチウムイオン二次電池の高出力化

リチウムイオン二次電池の高出力特性は、自動車用のバッテリーに用いるなどの使用用途の拡大するためには必要な特性である。この高出力化を達成するためには、電池の内部抵抗（反応抵抗とオーム損の和）を低減させなければならない。リチウムイオン二次電池と外部回路をつないだ状態を考えると、外部回路では電子が移動し、電極内ではリチウムイオンが移動する。電子の移動速度はリチウムイオンの移動速度よりも非常に大きいと考えられるため、電池の内部抵抗はリチウムのイオン移動に伴うものだけであると考えられる。電池内のリチウムイオン移動に注目すると放電時には、負極活物質内での拡散、電解質と負極界面での移動（電荷移動）、電解質内での泳動と拡散、正極と電解質界面での移動（電荷移動）、正極活物質内の拡散、という過程が存在している。そのため、これらの移動過程に伴う抵抗が電池の内部抵抗の主要因と考えられる。

ここで、電極/電解質界面の移動と、電極内の拡散が高速に行えれば、電池の高出力化が可能となる。そのため、この二つの過程についての速度論的な取り扱いをすることは非常に重要である。そこで、まず電極/電解質界面での移動について注目する。電極反応が進行するのは電極/電解質界面であるため、単純には反応面積を増加させることで抵抗の低減が可能である。それにより反応速度が向上でき、高速化につながると考えられる。現在、活物質の微粒子化により比表面積を増加させ、反応速度を向上することについての研究もされている。しかし、反応面積の極端な増加は電池反応に関わる反応以外の副反応の速度も増加させることになり、劣化や安全性の低下の要因にもなりえる。そのため、反応面積を増やすことにより試みた、見かけの反応速度の向上だけでなく、本質的な反応速度向上を考える必要がある。電極/電解質界面でのリチウムイオン移動は電荷移動過程であり、速度論的な取り扱いが可能である。電荷移動電流は反応速度定数と関連付けられ、電荷移動抵抗と温度の関係は次式のようにアレニウス型に従う。

$$\frac{1}{R_{ct}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

アレニウス式において、反応面積は前指数項因子に組み込まれる。一方、指数項には活性化エネルギーという量が存在する。反応速度向上の面で考えると、例えば活性化エネルギーを 60kJ/mol から 50kJ/mol に低減することが出来れば反応速度は約 50 倍になり、ナノ構造制御などで見かけの電極面積を増大させる

1. はじめに

より効果は大きいことが分かる。さらに全固体電池を考えると電極/電解質界面の面積増大はナノテクノロジーを駆使しても限られるため、この活性化エネルギーの低減が必要である。以上のことから、電極/電解質界面での反応素過程や反応速度支配因子の解明を行い、リチウムイオン移動における活性化エネルギー低減を図ることが次世代リチウムイオン電池の内部抵抗低減には必須である。しかし、このような電極/電解質界面の反応素過程や反応速度支配因子に関しての研究が少ないのが現状である。

1-5 電極内のリチウムイオン拡散

電極内のリチウムイオン拡散の速度は、電極活物質内の拡散速度により決定される。そのため、電極/電解質界面と違い単なる反応面積増加の効果による抵抗低減は期待出来ない。そのため、電池の高出力化を行うには、反応速度の大きい電極材料を選びと、反応速度が向上する材料設計がいかに重要であるかがわかる。ゆえに、今後の電池開発の展開はリチウムイオンの拡散速度が速い電極材料を組み合わせたセルを構成し、次世代自動車用電池開発が行われていくものであると考えられる。しかしながら、電極内のリチウムイオン拡散速度を調べることは、非常に困難である。リチウムイオンの拡散速度を議論する為には、リチウムイオンの拡散のスピードを表す値であるリチウムイオンの拡散係数が非常に重要になる。電極中のリチウムイオンの拡散係数を測定する方法には、いくつかの方法が存在している。例えば、GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)法、電流パルス緩和法(CPR)、ポテンシャルステップ(PSCA)法、交流インピーダンス法などである。しかし、ここで問題なのが、種々の方法によって求められた拡散係数の値が方法の違いにより異なるバラバラな値を指示してしまう点である。報告されている炭素中のリチウムイオンの化学拡散係数はその測定方法ならびに測定に用いた炭素材料の種類によって 10^{-6} から $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$ にわたって大きなばらつきがみられる。上述のいずれの方法も、拡散係数の算出に正確な試料の表面積ならびに組成に対する開回路電位の変化 (dE/dx) をあらかじめ知る必要がある。しかし、これらの正確な評価は難しく、そのため得られる値にばらつきが生ずるものと考えられる。また、用いる炭素材料や測定法によって大きく拡散係数の値にばらつきがある理由の一つとして、測定法、測定の時間スケールによって炭素材料内のどの部分のリチウムイオンの拡散を測定しているのかが異なることも挙げられる。また、リチウムイオンの拡散定数はリチウムイオンの濃度、構造に大きく依存する。以上の理由から、構造中のリチウムイオンの量を変化させた時、リチウムイオンの拡散定数がどのように変化するかを知ることは非常に大事である。

しかし、上で述べたように正確なリチウムイオン化学拡散係数を求めることは難しい。そこで本研究では見方を変えて、拡散係数以外の値でリチウムイオンのスピードを求めることを考え、電極内のリチウムイオン導電率に着目した。イオン導電率は、抵抗値の逆数でイオンの動きやすさを示す値であるため、本研究で非常に有効な情報を与えてくれると考えられる。そのため本研究では、電極内のリチウムイオン移動に伴う抵抗値を求められる測定系の確立を目指した。

2. 研究材料の選択

2. 研究材料の選択

2-1 単結晶 TiO_2 (ルチル型)

上述したように、リチウムイオン二次電池をより高出力にするためには、電池の内部抵抗の低減がカギになる。電池性能の観点からは、電池から取り出せる最大の電流値は電極中のリチウムイオンの拡散速度に依存するため、電極内の活物質中のリチウムイオンの拡散挙動を理解することは重要である。しかし、電極内のリチウムイオン移動についての拡散挙動を正確に記述することは難しく、電極内活物質中のリチウムイオン移動のみを純粹に調べることは、困難である。理由は、実際の電極中には活物質以外にも導電補助剤や結着剤が入っていて、系が非常に複雑であるからである。その複雑な因子を調べたい電極から取り除き、系を単純にすることが出来れば、解析がしやすくなると考えられる。単純な電極の系として一番理想的なものに、単結晶が挙げられる。この単結晶を用いて、電極内におけるリチウムイオン移動について調べれば、粒界と粒界を移動する粒界の抵抗や、配向による影響、電極の厚みが毎回異なるなどの余分な因子を排除して考えることが出来るため、今回の解析には非常に有効であると考えられる。そこで、チタン酸化物の単結晶である TiO_2 (ルチル型)に着目した。この材料は、リチウムイオンの挿入脱離の可能な材料として知られており¹⁰⁾、今回の研究には最適であると考えたため用いた。

リチウムの挿入

まず単結晶基板へリチウムを挿入は、 $n\text{-BuLi}$ 溶液を用いた化学的な方法を使用した。実験手順のフローチャートは以下のように行った。(Fig.2-1-1)

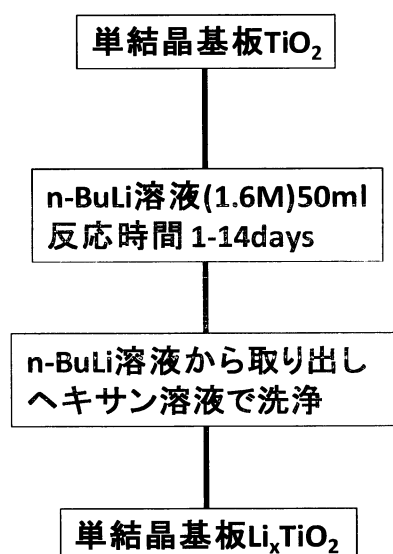
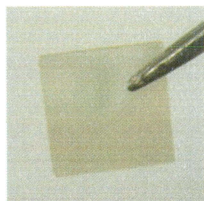


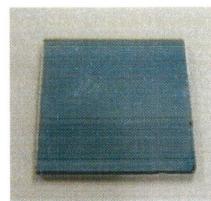
Fig.2-1-1 単結晶 TiO_2 へのリチウム挿入（化学的処理）

2. 研究材料の選択

単結晶の色の変化は、薄い青色に変化した。これは TiO_2 へリチウムが挿入されるに従い、 Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元される。(Fig.2-1-2)



リチウム挿入前



リチウム挿入後

Fig.2-1-2 リチウム挿入前後の色の変化

ICP 測定による化学組成分析

単結晶内に挿入されたリチウム挿入量を知る為に、ICP 測定により化学組成分析を行う必要がある。しかし、その際には単結晶 TiO_2 を溶解する必要がある。溶解の手順を Fig.2-1-3 に示す。

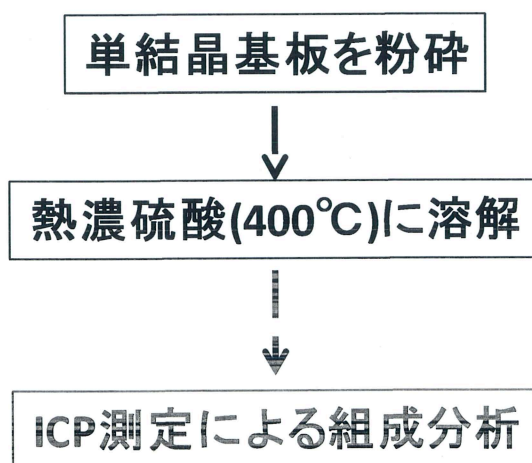


Fig.2-1-3 ICP 測定による組成分析のフローチャート

2. 研究材料の選択

その結果を以下に示す。(Fig.2-1-4)

反応時間(h)	X in Li_xTiO_2
24h	4.9×10^{-4}
72h	5.8×10^{-5}
168h	3.5×10^{-4}
217h	9.8×10^{-4}

Fig.2-1-3 ICP 測定による Li_xTiO_2 の組成分析結果

この化学組成分析の結果より、 n-BuLi 溶液浸漬時間に依らずリチウムの挿入量は変わらないことが分かった。

XRD 測定による構造変化

XRD 測定により n-BuLi 溶液浸漬前後での構造変化を調べた。

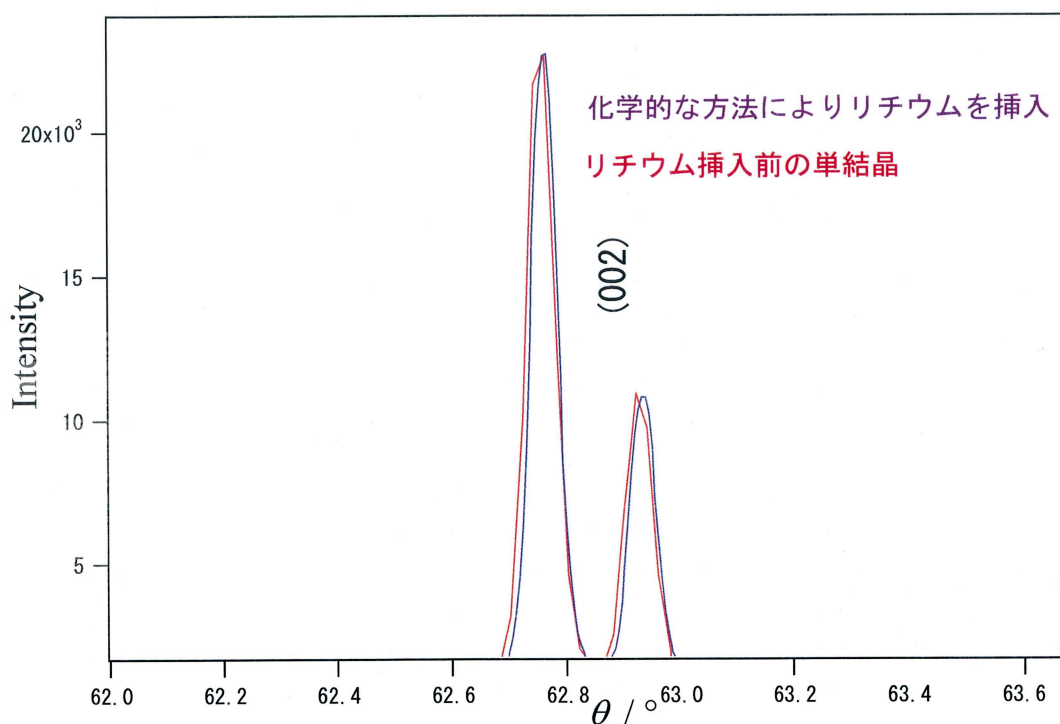


Fig.2-1-5 ピークシフトの観察

2. 研究材料の選択

測定結果より、(002)面のピークのシフトはほとんど見られない。この結果からもリチウムがほとんど挿入されていないと言える。(Fig.2-1-5)

TiO₂ の絶縁体並みの電子導電性と、単結晶基板が非常に厚い(0.5mm)という問題から、リチウムが極表面にしか挿入できない結果となった。このため、リチウムイオン移動について調べることは非常に困難であった。

単結晶基板は粒界が無く、完全に配向した材料であるために解析するための系としては非常に優れた材料であったが、リチウムの挿入量がコントロールできないところに問題があった。この問題を解決させる必要があったために、まずはリチウム量のコントロールの可能な材料に変更する必要があったため、焼結体の TiO₂ を次の材料として用いることとした。

2-2 焼結体 TiO₂ (ルチル型)

化学的なリチウム挿入

リチウム挿入は、単結晶 TiO₂ と同様の方法で行った。以下のフローチャートに示す。Fig.2-2-1

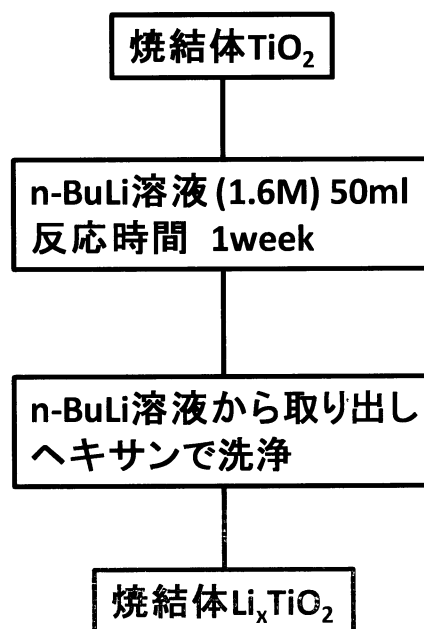


Fig.2-2-1 焼結体 TiO₂ へのリチウム挿入 (化学的処理)

2. 研究材料の選択

ICP 測定による化学組成分析

n-BuLi 溶液浸漬をさせた焼結体の Li_xTiO_2 の化学組成を知る為には、単結晶 Li_xTiO_2 の場合同様に、粉碎、熱濃硫酸に溶解しなければならない。その操作のフローチャートを以下に示す。(Fig.2-2-2)

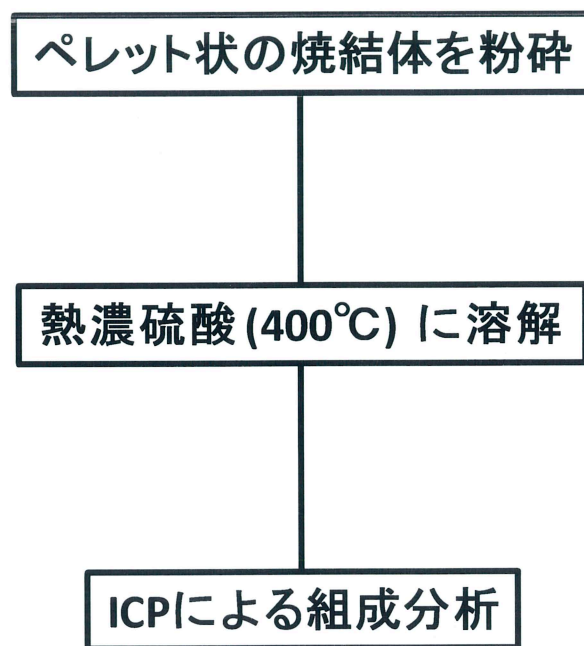
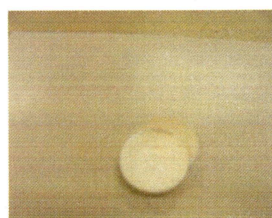
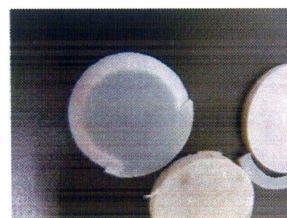


Fig.2-2-2 ICP 測定による組成分析のフローチャート

n-BuLi 溶液浸漬前後の色の変化



浸漬前



浸漬後

Fig.2-2-3 n-BuLi 溶液浸漬前後での色の変化

2. 研究材料の選択

リチウムの挿入によって、Ti の価数が+3 から+4 に変わる(Fig.2-2-3)。これに伴い色が、白から青に変化する。色の変化を観察したところ、表面は青色に変化しているが、中は白色のままである。表面にのみリチウムが挿入されていないと考えられ、焼結体 TiO_2 への均一なリチウム挿入は困難であると考えられる。粉末 TiO_2 への化学的なリチウム挿入を行った際は、ICP 測定により組成は $\text{Li}_{0.28}\text{TiO}_2$ であった。単結晶 TiO_2 、焼結体 TiO_2 は共にリチウムが均一に挿入されないため、今回の研究にはあまり適さないと考えられる。そのため、次に焼結体 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いて、 TiO_2 の場合と同様に $n\text{-BuLi}$ 溶液を用いた化学的方法によりリチウム挿入を試みた。その結果を指し示す。

2-3 焼結体 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

化学的処理により $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へのリチウム挿入を行った。 $n\text{-BuLi}$ 溶液浸漬前後での色の変化を観察した。(Fig.2-3-1)

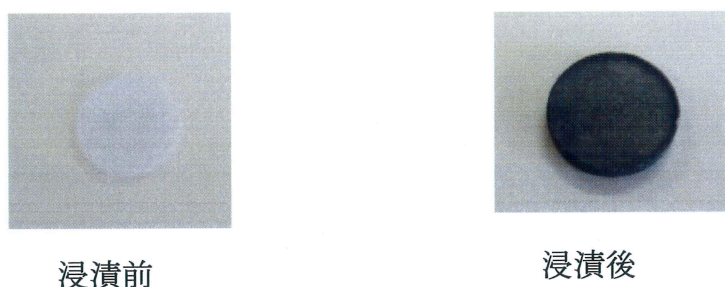


Fig.2-3-1 $n\text{-BuLi}$ 溶液浸漬前後での色の変化

TiO_2 と同じく白色から青色に変化した、色の変化は TiO_2 よりも深い青色へと変化していたため、Ti の還元はより進んでいると考えられる。焼結体を割り、中の色の変化を観察した。(Fig.2-3-2)



Fig.2-3-2 焼結体 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の断面の観察

2. 研究材料の選択

焼結体を割り断面を確認したところ、見た目には中まで変色しているかどうかの判断は出来なかった。そのため、デジタル光学顕微鏡で断面を観察した。(Fig.2-3-3)

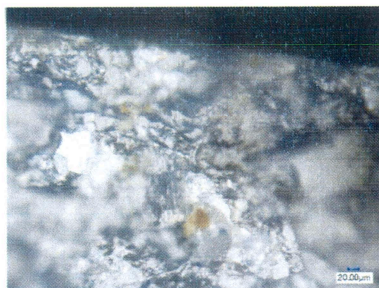


Fig.2-3-3 焼結体 $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の断面の光学顕微鏡による観察

しかしながら、リチウムがどの程度の深さまで挿入されているかは判断することは出来なかった。

XRD 測定による構造変化

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のリチウム挿入に伴った構造変化を観察するために XRD 測定を行った。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はリチウム挿入脱離に伴った体積膨張は、ほとんど起こらない^{11) 12)}。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はほとんど構造変化が起こらないが、以前当研究でコインセルを作成し電気化学的に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へのリチウム挿入を行い、それに伴うわずかな構造変化を XRD 測定により観察したという報告がある¹²⁾¹³⁾。そのリチウム挿入量と構造との関係から、 $n\text{-BuLi}$ 溶液を用いた化学的な方法ではどの程度までリチウムが挿入されているのかを見積もれると考えられ、非常に有効である。その結果を Fig.2-3-4 に示す。

2. 研究材料の選択

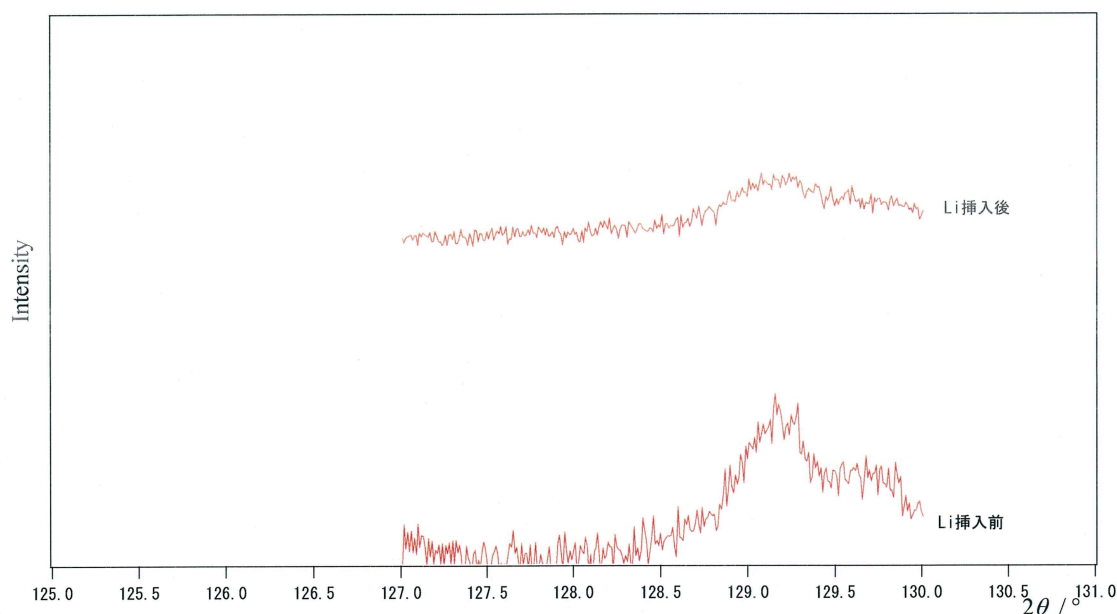


Fig.2-3-4 n-BuLi 溶液浸漬前後でのピークシフトの観察

XRD 測定で高角度側のピークを観察したところ、リチウム挿入前後でピークのシフトはほとんど見られなかった。そのため、n-BuLi 溶液浸漬による化学的な方法では挿入出来ていないと考えられる。そのため、化学的な組成変化を行うことは困難だと考えられる。組成変化を行うためには、化学的な方法ではなく、電気化学的な方法を用いることが適していると考えられるため、今後は電気化学的な方法を用いることとした。電気化学的な方法を用いることで、流した電気量を変化させることで、組成変化を任意に変化出来るのではないかと考えられる。電気化学的な方法を用いる場合、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のような電子伝導性が乏しい材料でうまく充放電させるには、非常に薄い電極にしなくてはならない。そのため、焼結体ペレットを用いた電極では困難であると考えられる。本研究では、 $100\ \mu\text{m}$ 程度の非常に薄い電極を作製するために、スラリー塗布法を用いる。また、本来電極中には導電補助剤が混ざっているが、電極内のリチウムイオン移動を詳細に解析する際に系が複雑になり好ましくない、そのため、本研究では導電補助剤を使用しない電極を作製し、シンプルな測定系の確立を目指した。

3. 評価セルの作製

3. 評価セルの作製

3-1 塗布電極の作製

電極作製方法のフローチャートを Fig.3-1 に示す。

LTO (チタン酸リチウム 石原産業株式会社製 LT855-15D) 0.54g、PVDF(ポリビニリデンジフロリド)0.06g、NMP 0.54g を遠心脱法しスラリーとした。このスラリーを SUS 400mesh に塗布をし、減圧乾燥を 80℃、15 分の条件で乾燥させた。その後、ラバープレスで圧力をかけ、活物質を mesh により密着するようにした。その後、減圧乾燥を 120℃、2 時間の条件で再度かけ、Ar 雰囲気グローブボックスに入れ、電極とした。

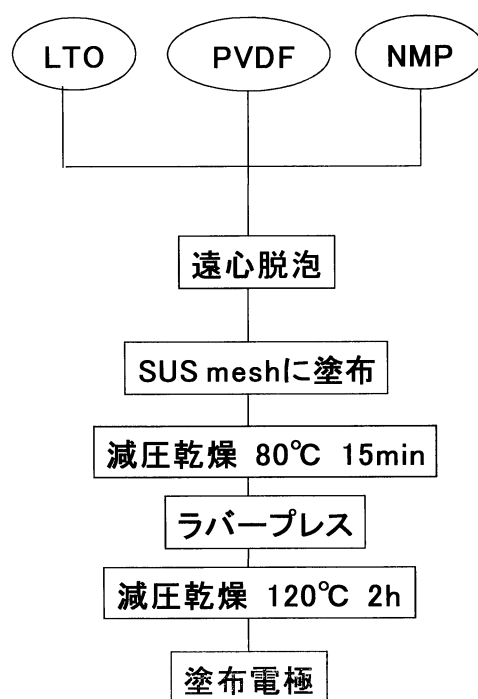


Fig.3-1 塗布電極作製のフローチャート

3-2 PEO 固体電解質の作製

Ar 雰囲気下において粉末状のポリエチレンオキサイド (PEO MW : 6×10^5 , ALDRICH 社製) 1.38 g およびビストリフルオロメタンスルホンイミド塩 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Fulka Chemical 社製) 0.5 g (PEO の Li / O 比が Li : O = 1 : 18 になる) をアセトニトリル (ナカライテスク社製) 50 ml に加えて 24 h 攪拌して溶解させ、その後テフロンシャーレに流し込み乾燥させ、さらに 110 °C で 24 h 真空乾燥させたものを PEO 電解質膜とした。

ポリマー電解質作製方法のフローチャートを Fig.3-2 に示す。

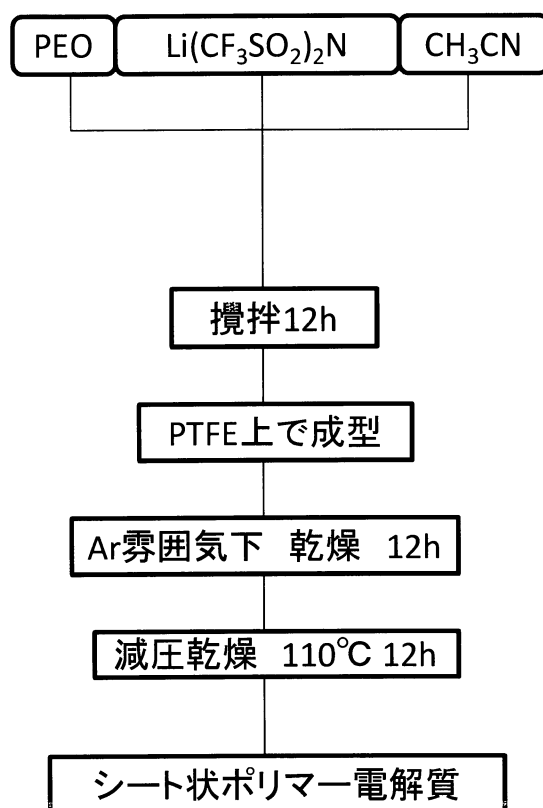


Fig.3-2 PEO 固体電解質の作製のフローチャート

3-3 ビーカーセルの作製

本研究で必要な PEO 固体電解質を用いた充放電を行う予備実験として、電極の作製条件の確立を行う必要があった。そこで、一般に充放電の行い易い液体電解質を用いた充放電をビーカーセルで行うこととした。セル構成は以下の Fig.3-3 に示すようなものとなっている。液体電解質には EC/DEC を用い、リチウム塩は LiClO_4 を使用した。作用極には集電体 SUS mesh に LTO を塗布したものを使用し、対極には金属リチウムのシートを用いた。

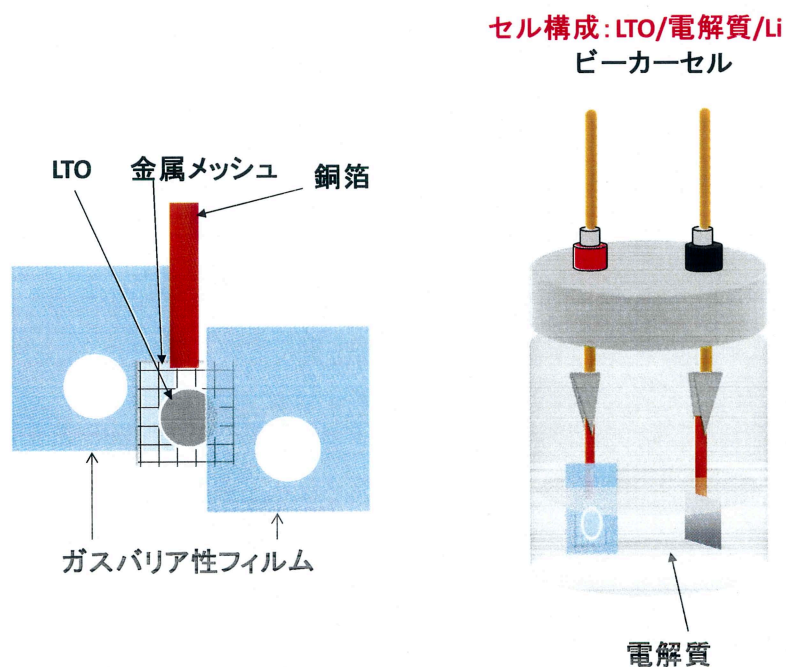


Fig.3-3 ビーカーセルの構成

3-4 ラミネートセルの作製(3 極式)

ラミネートセルでも 3 極式セルでは以下のようなセル構成である。Fig.3-4 PEO 固体電解質での充放電測定に用いる際に使用した。Li/PEO/LTO/PEO/Li のセル構成である。電気化学的方法により LTO へリチウムの挿入脱離が出来る仕組みになっている。

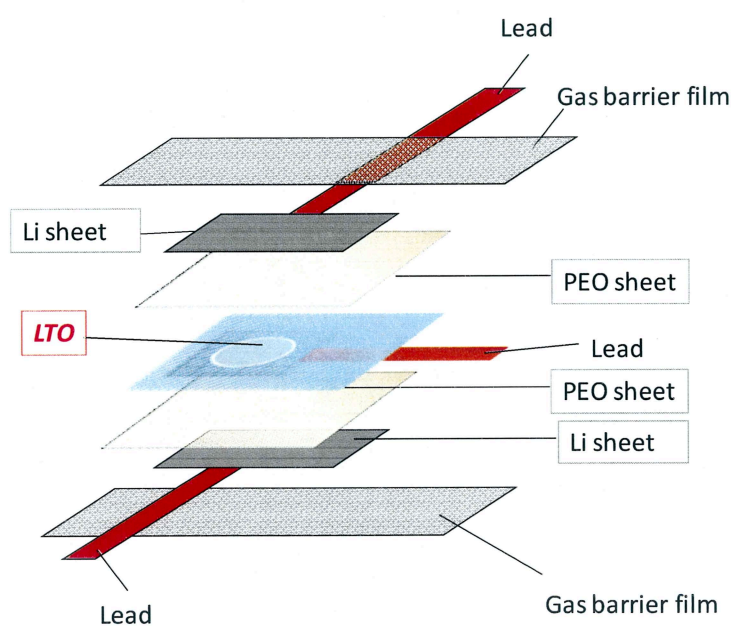


Fig.3-4 ラミネートセル(3 極式)の構成

3-5 ラミネートセルの作製(5 極式)

5 極式のラミネートセルでは、Li/PEO/LTO/PEO/Li の構成になっており、電気化学的なリチウム挿入や、四極式の直流抵抗測定が同一セルで行えるセル構成になっている。そのため、リチウム組成を変化させた際にその都度抵抗測定が同一セルで行える仕組みになっているため、セルを組み直す必要が無いという利点がある。

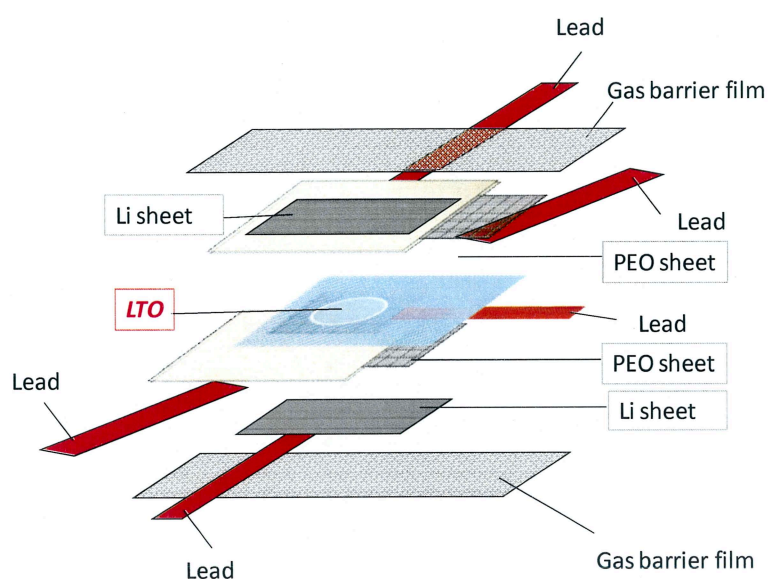


Fig.3-5 ラミネートセル(5 極式)の構成

4. 電極への リチウム挿入

4. 電極へのリチウム挿入

4-1 液体電解質による充放電

本研究では、ラミネートセルで PEO 固体電解質を用いて電気化学的にリチウムの挿入を行う必要がある。しかしながら、PEO 固体電解質を用いた場合の充放電特性は一般に液体電解質に比べ容量が出にくいことが知られている。

そのため、PEO 固体電解質を使い容量を出すための電極作製法を確立する以前に、容量の出やすい液系電解質で正しい電極作製法を確立することが必要であると考えた。そのため、PEO 固体電解質で充放電測定を行う前に、予備実験として液体電解質を用いて充放電測定を行い、電極作製方法の確立を行った。

電解液は、溶媒 EC/DEC、リチウム塩 LiClO_4

作用極には LTO 活物質を集電体である SUS 200mesh に塗布した電極を用い、対極に Li 箔を用いた。放電レートは 1/10C で行なった。(Fig. 4-1-1)

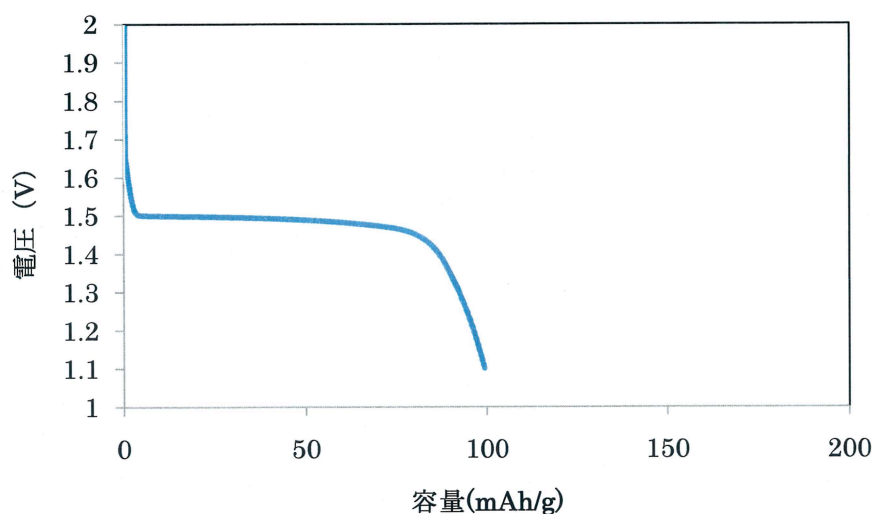


Fig. 4-1-1 SUS 200mesh を用いた場合の充放電測定結果

放電容量が 100mAh/g 程度と、理論容量である 168mAh/g まで達していない。導電補助剤を用いていないため、電子伝導パスがとれていない為であると考えられる。そこで、より細かい網目の SUS 400mesh を用いることでこの改善を試みた。(Fig. 4-1-1)

4. 電極へのリチウム挿入

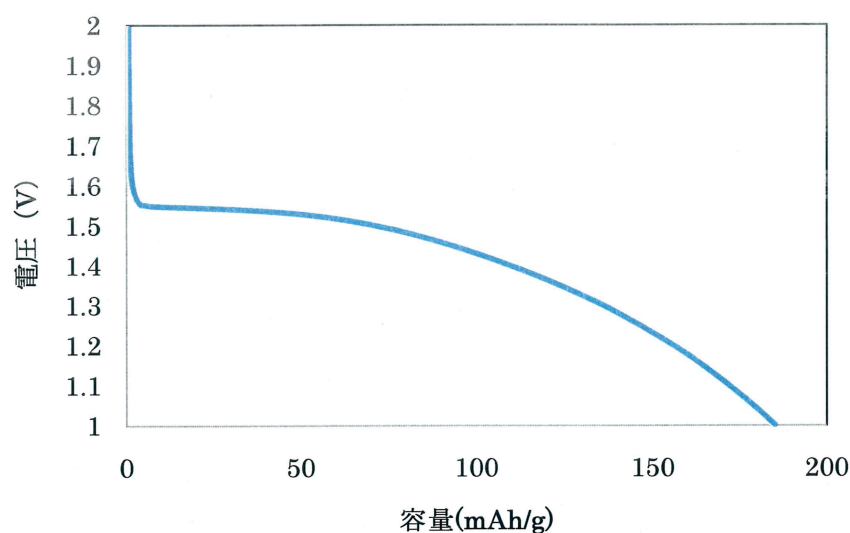


Fig. 4-1-2 SUS 400mesh を用いた場合の充放電測定結果

集電体を SUS400mesh に変更することで電子伝導パスがうまくとれるようになったため、放電容量が理論容量である 168mAh/g に近い値が出るようになった。しかし、1.55V の LTO のプラトーが少ないことと、放電曲線の最後の立下りがなだらかであるところが問題となった。その原因として考えられるのは、電極材料に残った水分や塗布用スラリー作製時に使用した NMP が完全に乾燥していないことが原因だと考えられる。そのための改善策として、80℃15 分の減圧乾燥に加え、120℃2 時間の減圧乾燥も電極作製条件に加えることを行った。(Fig. 4-1-3)

4. 電極へのリチウム挿入

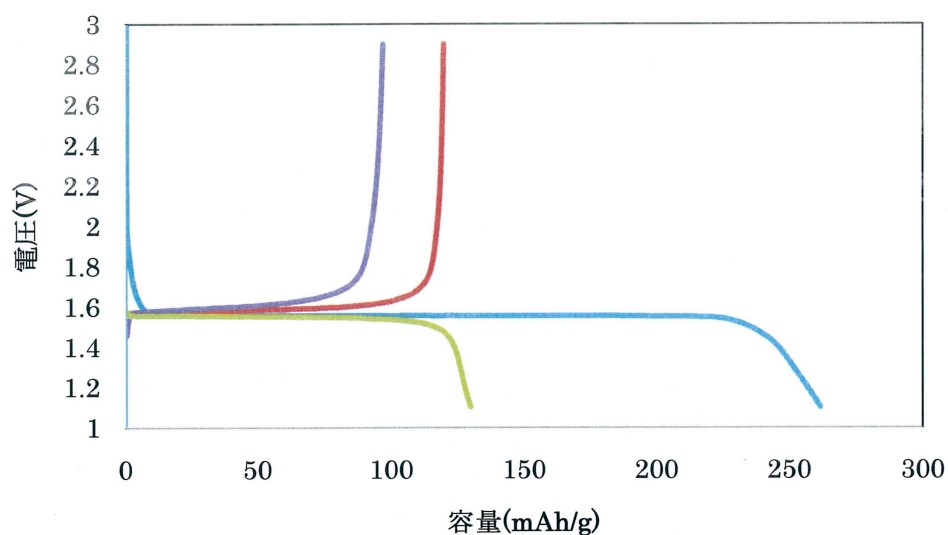


Fig. 4-1-3 120°C減圧乾燥をした電極の充放電測定結果

120°C2時間の減圧乾燥の過程を新たに加えることで、良好な充放電特性が得られた。充電容量がうまく出ていないのは、活物質と SUS mesh との接触がうまく取れていないことが原因であると考えられたため、次にラバープレスにより加圧する事で SUS mesh と活物質間の接触性の向上を試みた。

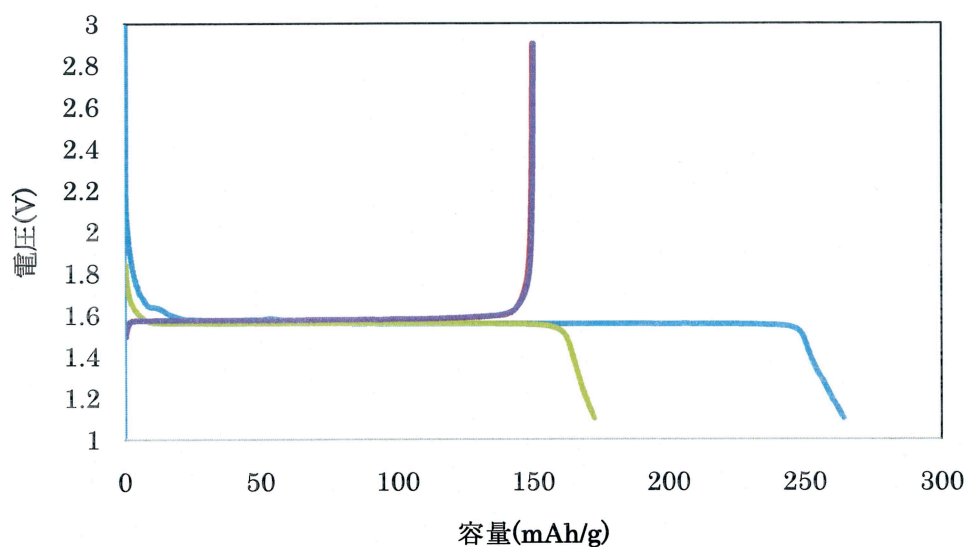


Fig. 4-1-4 ラバープレスを用いた場合の充放電測定結果

4. 電極へのリチウム挿入

ラバープレスにより電極を加圧することにより、充電容量が増加した。これら電解液系での予備実験により、電極作成条件を確立が出来たと考えられる。**400mesh** を用い、ラバープレスによる加圧を行い、**120℃、2h** で減圧乾燥する事で良好な充放電特性が得られることがわかった。以上の条件で次に **PEO** 固体電解質を用いて充放電測定を行うこととした。

4-2 PEO 固体電解質による充放電

PEO 固体電解質では、理論容量分引き出すことは難しいが、PEO を電極内に分散させることで、充放電は可能となる。しかし、この電極を用いて電極内のリチウムイオン移動を解析すると、余分な抵抗成分が検出される。そのため、PEO を電極と混合させることなく、理論容量を引き出す充放電をさせなければならない。液系で確立した電極作成条件で、PEO 固体電解質を用いて充放電測定を行った(Fig. 4-2-1)。

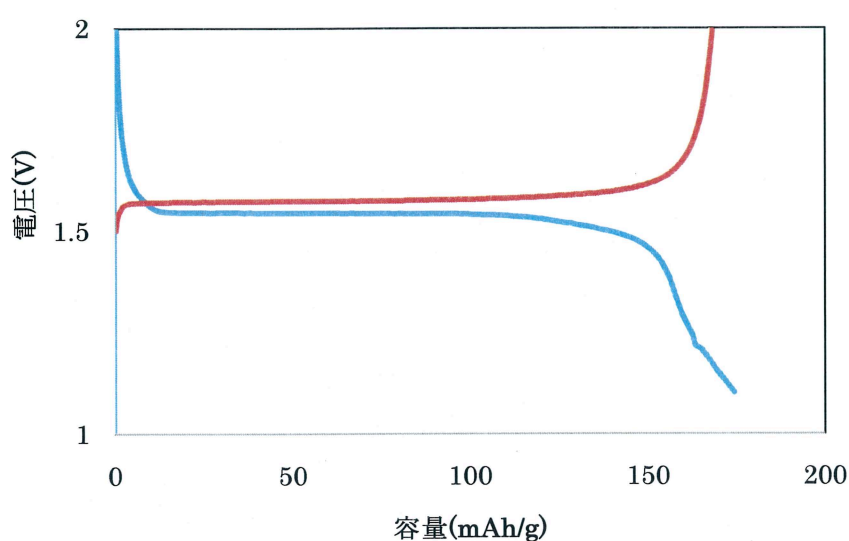


Fig. 4-2-1 PEO 固体電解質を用いた場合の充放電測定結果

この結果より、液系で確立した電極作成条件は、PEO 固体電解質であっても良好な充放電特性を得られた。そのため、次に繰り返し充放電が出来るのかを調べるために 4 サイクル目までサイクルさせた。(Fig. 4-2-2)

4. 電極へのリチウム挿入

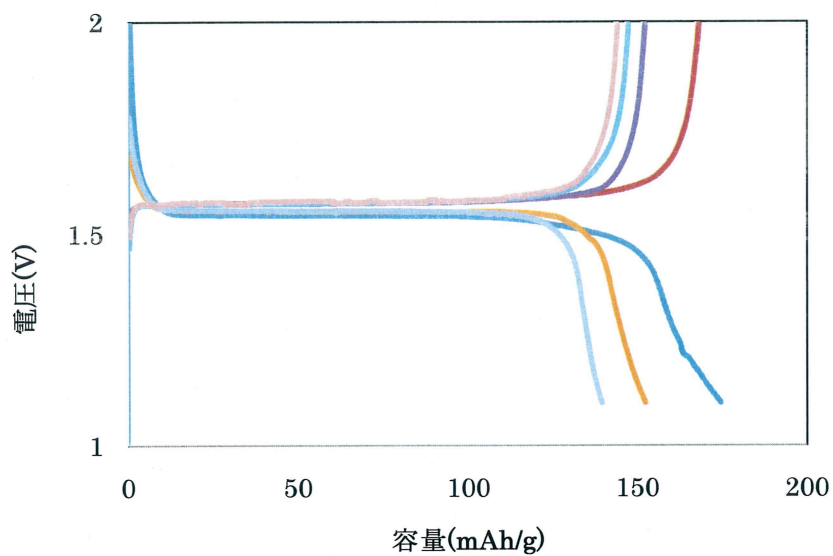


Fig. 4-2-2 4cycle 目までの充放電挙動

放電容量、充電容量共にサイクルを重ねるごとに 10mAh/g 程度ずつ落ちていくが、良いサイクル特性を示していると考えられる。このセルの作成条件で電極内のリチウムの量を任意に変化させることが出来る判断した。

4. 電極へのリチウム挿入

4-3 放電容量の電極の厚さによる影響

次に塗布電極の厚みが増せば、一般に放電の容量が落ちてしまう。この材料の放電容量が厚さによって、どのように変わっていくかを調べることは今後の抵抗値の解析の際に重要になる。 $65\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $146\mu\text{m}$ と電極の厚さを変化させ、各電極厚さに対する容量の違いを調べた。

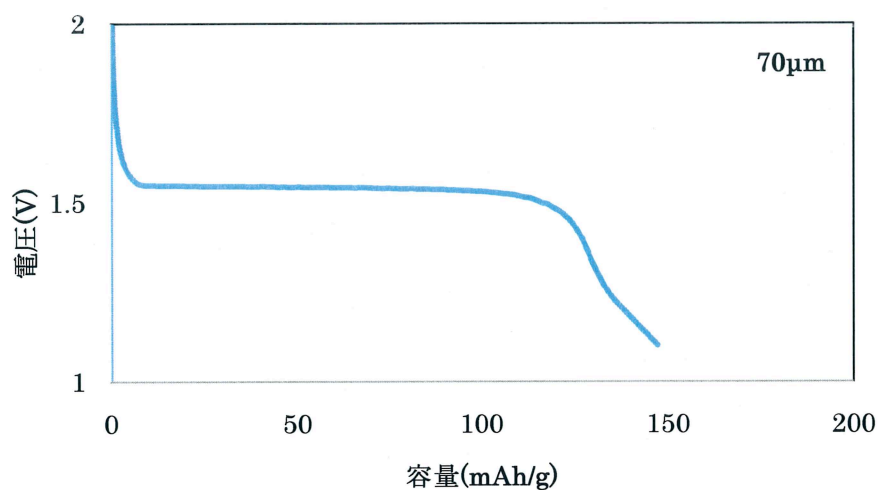


Fig. 4-3-1 電極厚さ $70\mu\text{m}$ の場合の充放電結果

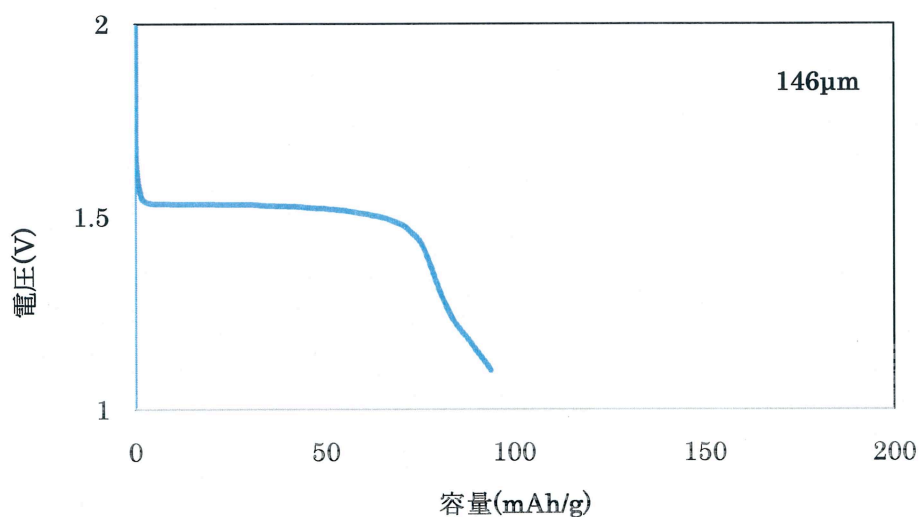


Fig. 4-3-2 電極厚さ $146\mu\text{m}$ の場合の充放電結果

4. 電極へのリチウム挿入

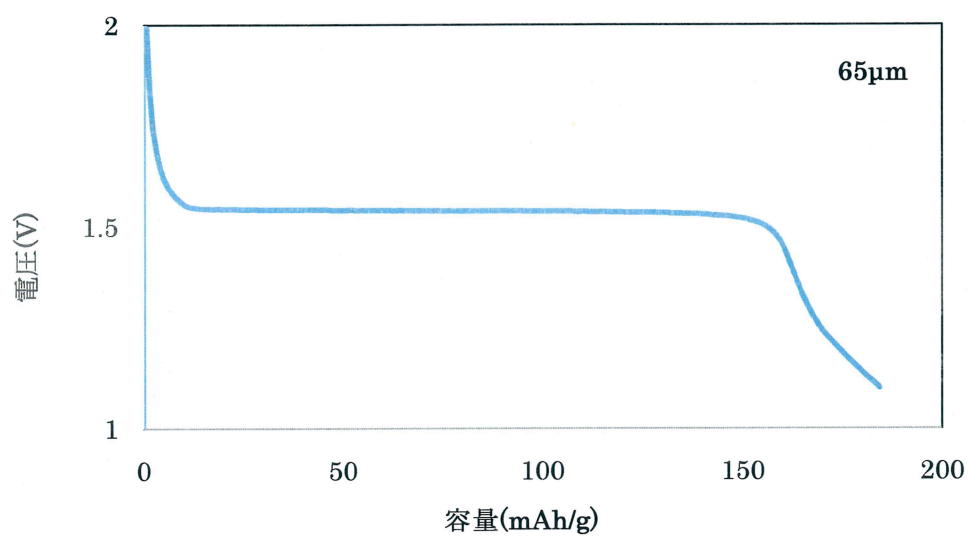


Fig. 4-3-3 電極厚さ 65 μm の場合の充放電結果

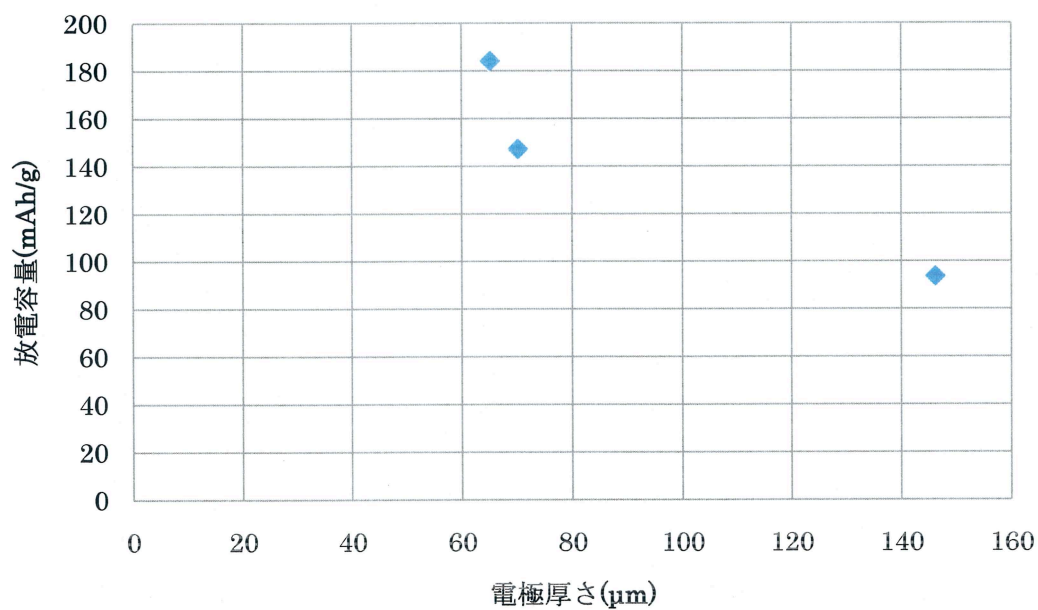


Fig. 4-3-4 放電容量の電極厚さ依存性

4. 電極へのリチウム挿入

電極の厚さが $150\ \mu\text{m}$ 程度まで厚くなると、放電容量が低下してしまう (Fig. 4-3-4)。電極厚さが増すことで、SUS mesh と活物質の電子伝導パスがうまくとれなくなったためであると考えられる。そのため、放電容量が理論容量分でないような厚さは使用することは出来ないと考えられる。今後は、 $146\ \mu\text{m}$ 以下の電極を作成することとした。以上の結果より、導電補助剤が無い場合でも、電極の厚さや加圧の条件次第では十分に理論容量に近い容量が得られると判断出来る。

5. 測定方法

5. 測定方法

5-1 四極式の電子ブロッキング法

電極反応では、リチウムイオン移動が起こっているのではなく、同時に電子の移動という酸化還元反応も伴ってしまう。本研究では電極内のリチウムイオン移動の抵抗のみを突き止めたいが、従来の負極/電解質/正極というセル構成では、電子の移動も同時に観測されてしまうので、本研究には望ましくない。そのため、リチウム金属/PEO 固体電解質/LTO/PEO 固体電解質/リチウム金属という電子ブロッキングセルで測定を行なった。この電子ブロッキング法を用いると PEO 固体電解質/LTO 電極でリチウムイオンが移動する際に、LTO 電極材料の酸化還元反応が起こらないため、LTO 電極内のリチウムイオン移動のみを調べることが出来るため非常に有益である。また、この測定では Li/PEO 界面の影響を除くために四極式セルを電子ブロッキング法と組み合わせて測定を行った。本研究では、四極式の電子ブロッキング法を次の二つの測定に用いた。

①交流インピーダンス法(四端子法)

②直流四端子法

①交流インピーダンス法による測定

この四極式セルを用いた電子ブロッキング法で、交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定を行った理由は、セル内の内部抵抗を各過程の抵抗成分に周波数に分けて分離出来ると考えられるからである。

②直流四端子法による測定

交流インピーダンス法とは異なり、各抵抗成分に分離することは出来ない。しかし、交流インピーダンス測定により、セル内の抵抗をうまく分離し帰属出来なかった際に有効となる場合がある。電圧変化を観測している間の各抵抗値の和は算出できるため、交流インピーダンスでは測定しきれなかった抵抗も観測することが出来るため、有効である。

6. 抵抗値の算出

6. 抵抗値の算出

6-1 四極式の交流インピーダンス測定

Li/PEO/LTO/PEO/Li のセル構成で交流インピーダンス法を用いて、測定を行った。この測定方法では四端子法を用いているため、PEO/LTO/PEO の過程の電圧変化を読み取っている。そのため、インピーダンススペクトルに表れる抵抗成分として、PEO バルク抵抗、PEO/LTO 界面、LTO バルク抵抗と考えられる。四端子法を用いることで、Li/PEO 界面の成分が取り除かれるため、今回の解析には非常に有効である。60℃においての結果を示す。(Fig.6-1-1, Fig.6-1-2)

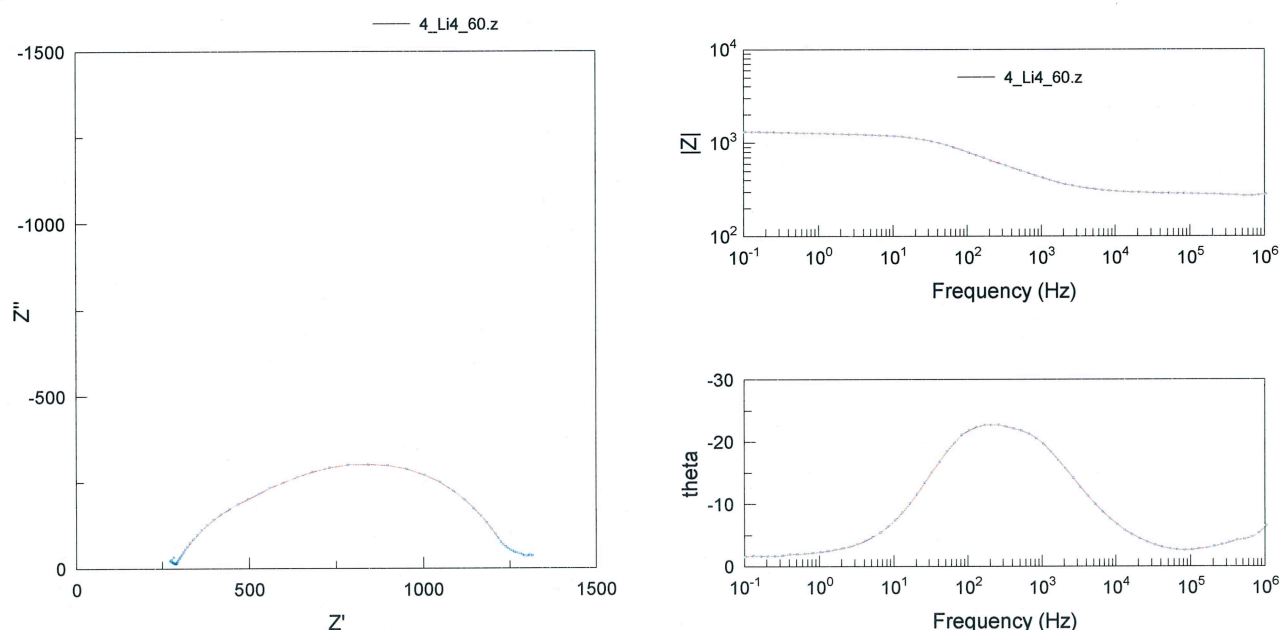


Fig.6-1-1 四極式セルによるコールコールプロット Fig.6-1-2 ボード線図

このインピーダンススペクトルから、半円が一つしか現れていないと考えられる。スペクトルが現れるまでの半円成分が表れるまでが PEO のバルク抵抗であると考えられる。それ以降の半円成分は一つしか見られない。本来出現してくる可能性のある抵抗成分として①PEO/LTO 界面抵抗、②LTO のバルク抵抗の二つが考えられる。しかし、この測定では半円は一つしか得られなかった。そのため、①と②の抵抗を分離することが出来ない。可能性としては、 10^3 - 10^2 Hz に現れている半円成分の中に①と②が同時に現れている可能性と、どちらかの成分が 10^{-1} Hz 以降に現れている可能性とが考えられる。そのため、交流インピーダンス法だけでは、判断することが出来ないと考えられる。そこで、今後は直四端子法により抵抗値を測定することとした。

6-2 直流四端子法による抵抗値測定

直流四端子法による測定をすることで、①PEO/LTO 界面抵抗、②LTO のバルク抵抗、③PEO のバルク抵抗の全ての和を得ることが出来る。ラミネートセル(5 極式)を作製し $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のリチウム挿入前の状態を StageA とする。まず挿入前の StageA の状態の 60°C における四端子の直流抵抗を求めた。条件は、 $10\mu\text{A}$ - $50\mu\text{A}$ の間で 5point 変化させて、その時の PEO/LTO/PEO 間の電圧変化を調べることで、抵抗値を算出した。定電流 $40\mu\text{A}$ 電流を流した 300s 間の PEO/LTO/PEO 間の電圧変化の記録と、定電流を止めた後の 300min 間の OCV を記録したので、その結果を示す。(Fig.6-2-1)

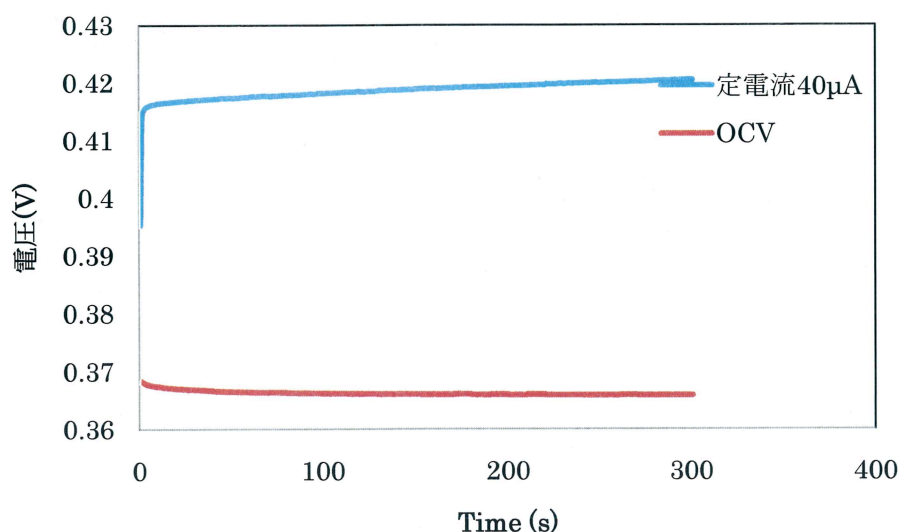


Fig.6-2-1 60°C における四端子の直流抵抗測定の結果($40\mu\text{A}$)

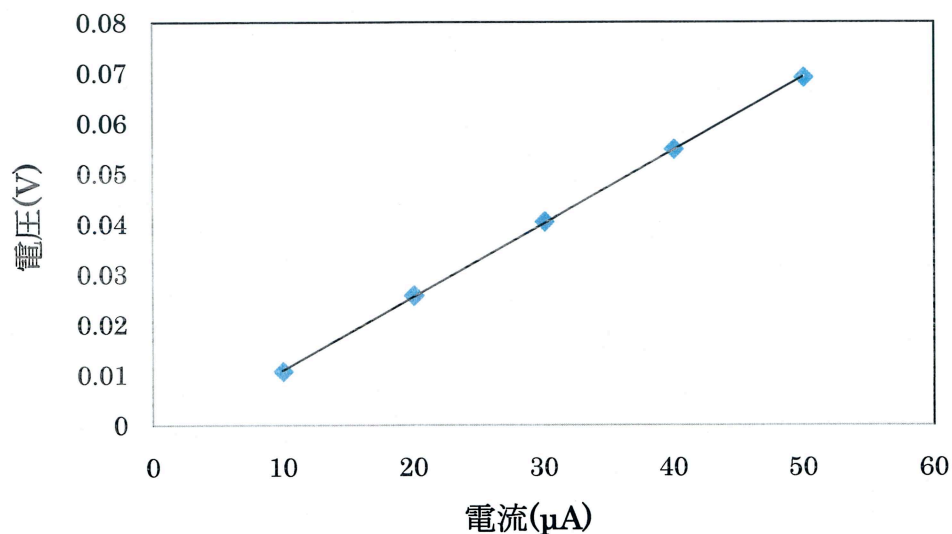


Fig. 6-2-2 StageA 直流四端子法による V-I グラフ(60°C)

6. 抵抗値の算出

③PEO のバルク抵抗を直流抵抗の結果から差し引けば、①と②の抵抗の和が算出できると考えられる。①と②を分離することは不可能であるため、今後は①と②を足し合わせた「LTO 電極に関する全抵抗値 R 」を考えることとする。

この四端子の直流抵抗測定から得られた値より、交流インピーダンス測定により得られた PEO のバルク抵抗を差し引くと、①PEO/LTO 界面抵抗、②LTO のバルク抵抗の和が算出出来る。これを LTO 電極に関する抵抗値と呼ぶことにする。

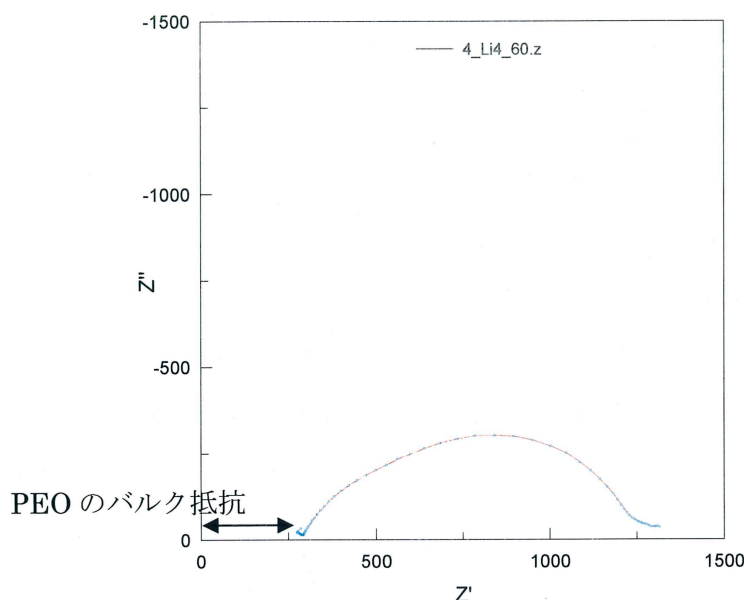


Fig.6-2-3 四極式セルによる cole-cole plot

この四端子の直流抵抗測定の結果より得られた傾きが、PEO/LTO/PEO 間の抵抗値である。傾きを計算すると、 1457Ω とわかる。また、 60°C における PEO のバルク抵抗を求めると 286Ω となり、LTO 電極に関する抵抗値は 1171Ω と算出できる。LTO が StageA の状態 ($x=4$ in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) では、LTO は電子伝導性が非常に悪く絶縁体に近い状態であると知られている。しかし、電気化学的挿入により LTO にリチウムが挿入され、還元されると、LTO に電子伝導性が発現する。その際にリチウムイオン導電が良くなるのか、非常に興味があるところである。それを知るために、電気化学的挿入により LTO へリチウムを順次挿入していき、それに伴い LTO 電極に関する抵抗値がどのように変わるのかを調べることとした。StageA の状態からリチウムを挿入していき StageB ($x=4.9$ in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、StageC ($x=5.5$ in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、StageD ($x=6.1$ in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) と変えた(Fig.6-2-4)。その際に LTO に関する抵抗値 R の変化がどのように変わっていくかを調べた。

6. 抵抗値の算出

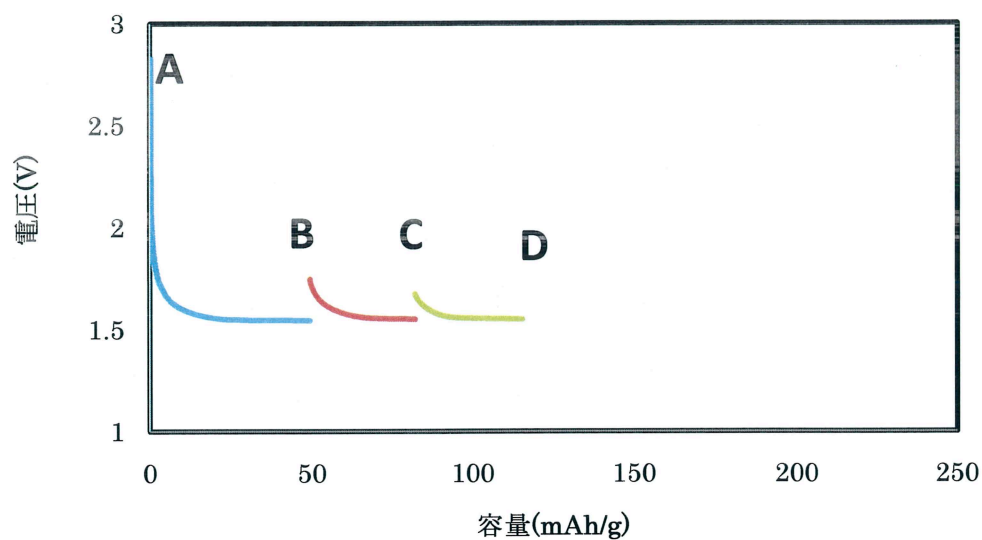


Fig.6-2-4 定電流放電曲線(1/10C)

リチウム挿入量が $x=4$ から $x=4.9$ 、 5.5 、 6.1 と変化するにつれてどのように変化するかを同様に調べた。Table.6-2 に示す。

Table.6-2 リチウム量の違いによる抵抗値の変化

	StageA	StageB	StageC	StageD
X in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	4.0	4.9	5.5	6.1
R (Ω)	1171	1099	945	849

6. 抵抗値の算出

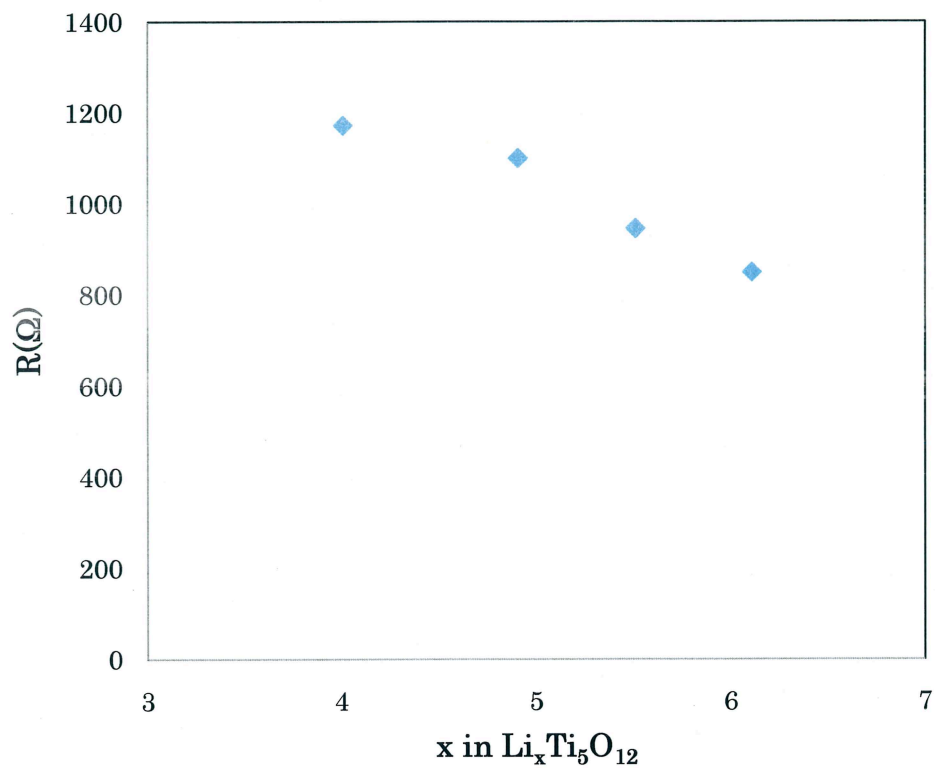


Fig.6-2-5 リチウム量変化に伴う R の変化

以上の結果より、LTO の抵抗値はリチウム挿入量増加に伴い減少していくことが示せた。

6-3 各 Stage での活性化エネルギーの算出

StageA から StageD へのリチウム量が増加する際の活性化エネルギーがどう変化していくのかを調べる為に、抵抗値の温度依存性を調べ、リチウムイオン導電率に変換し活性化エネルギーを算出することを行った。StageA($x=4$ in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)の場合のアレニウス・プロット(50-70℃、5℃間隔で 5point)を取り、傾きより活性化エネルギーを算出した。

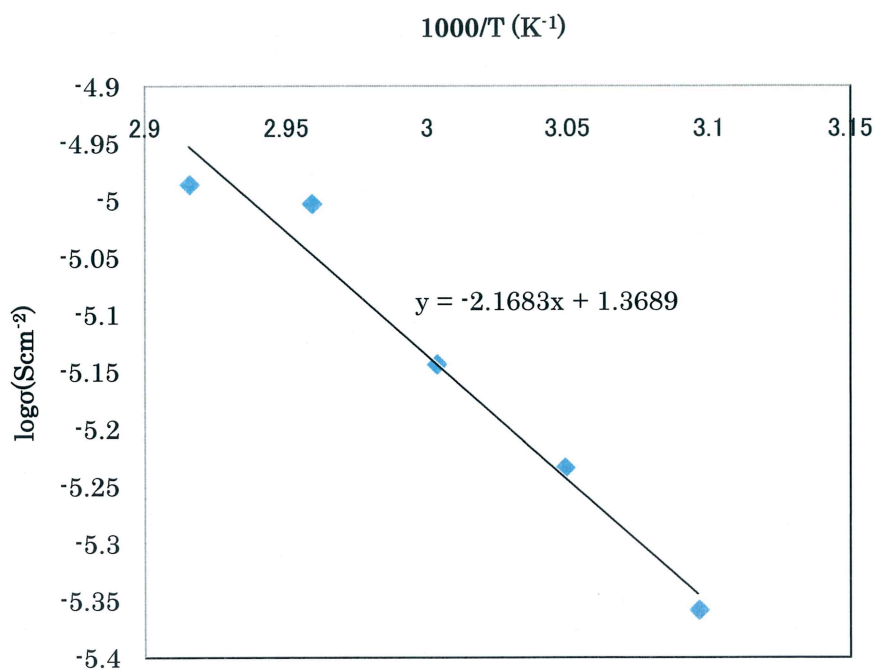


Fig.6-3 StageA におけるアレニウス・プロット

StageA では、活性化エネルギーは 41.5 kJ/mol と算出できた。他のリチウム量についても同様にアレニウス・プロットをとり活性化エネルギーを算出し、下の Table.6-3 にまとめた。

6. 抵抗値の算出

Table.6-3 リチウム量の違いによる E_a の値

	StageA	StageB	StageC	StageD
X in $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	4.0	4.9	5.5	6.1
$E_a(\text{kJ/mol})$	41.5	37.1	52.6	48.7

リチウム量によらず活性化エネルギーの変化は大きく変わらないことがわかった。

7. 結論

7. 結論

- ・導電補助剤が無くても、PEO 固体電解質を用いても良好な充放電特性が得られた。

- ・電極内のリチウムイオン移動に伴う抵抗と PEO 固体電解質/LTO 電極界面の抵抗こと 2 つの抵抗の分離は出来なかった。

- ・界面の抵抗と電極内の抵抗を合わせたものは、算出できた。
その値は、リチウム量の増加に伴い減少していくという結果になった。LTO 内のリチウム量が増加に伴い、リチウムイオンが動き易くなっていると考えられる。

- ・活性化エネルギーは、LTO のリチウム量によらずほぼ一定の値を示すことがわかった。

8. 参考文献

- [1]黒木 誠、三重大学卒業論文 (平成 19 年度)
- [2]田中 輝之、三重大学修士論文 (平成 19 年度)
- [3]草河 孝一、三重大学修士論文 (平成 21 年度)
- [4] LiFePO_4/C 複合電極を用いた全固体ポリマーリチウム電池に関する研究
花井一真、内山隆司、今西誠之、平野敦、武田保雄、山本治
- [5] リチウム二次電池 小久見善八 編著 株式会社オーム社
- [6] 次世代自動車用リチウムイオン電池の材料開発 金村聖志 監修
株式会社シーエムシー出版
- [7] ウェスト固体化学入門 A.R.West 著 武田保雄 ほか訳 株式会社講談社
- [8] 新規二次電池材料の最新技術 株式会社シーエムシー
- [9] 二次電池材料の開発 吉野 彰 監修 株式会社シーエムシー出版
- [10] A.Kuhn, R.Amandi, F.Garcia-Alvarado, J.Power Sources, 92, 221-227 (2001)
- [11] T.Ohzuku, A.Ueda, N.Yamamoto, J.Electrochem.Soc., 142, 1431-1435 (1995)
- [12] S.Scharner, W.Weppner, P.Schmid-Beurmann, J.Electrochem.Soc., 146, 857-861 (1999)
- [13]宮田 昌時、三重大学卒業論文 (平成 16 年度)