

平成 22 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20750154

研究課題名 (和文) リチウム二次電池材料の分極測定に関する研究

研究課題名 (英文) Polarization measurements of lithium insertion materials
for advanced lithium-ion batteries

研究代表者

有吉 欽吾 (ARIYOSHI KINGO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80381979

研究成果の概要 (和文)：本研究では、リチウム二次電池用電極材料の分極測定を目的として、新たな分極測定用電気化学セルの考案ならびにリチウム二次電池材料の分極挙動を描き出すことが可能な電気化学測定手法を確立した。さらにこの分極測定法を用いて種々のリチウム二次電池材料の定常分極測定を行い、リチウム二次電池材料の分極では抵抗分極のみがみられることを明らかにし、またこれら単極の分極挙動からリチウム二次電池の入出力特性を予測することが可能であることを実証した。さらに、リチウム二次電池材料の入出力特性において、材料の結晶性が重要な因子であり、高結晶化させることで優れた入出力特性が得られることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：Polarization behavior of lithium insertion materials for advanced lithium-ion batteries are examined. Steady-state polarization measurements revealed that polarization behavior of lithium insertion electrodes consists of resistance polarization only, i.e., linear relation between applied voltage and observed current. From the results obtained by polarization measurements of lithium insertion materials, one can estimate input- and output power for lithium-ion batteries. Steady-state polarization measurements also indicate that highly-crystallized materials shows superior property to the poorly-crystallized samples.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電池

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池は高エネルギー密度電池であることから、携帯電話などの小型携帯電子機器用電源として広く用いられている。近年では、電気自動車用電源などの用途としても期待されており、これにともなってリチウム二次電池に要求される特性も、従来の「高エネルギー密度」に加え、「高入出力」が重要視されるようになってきている。

電池の入出力は「電流」と「電圧」の積であらわされるため、電流を流した時の電圧の低下、すなわち分極が小さい程、電池の出力も大きい。つまり電池の高出力化を達成するためには、電池の分極を低減させることが重要となる。電池の分極は様々な分極現象から構成されているが、そのなかでも電極材料に起因する分極が大きな割合を占めていることから、リチウム二次電池の高出力化にとって、電極材料の低分極化は最も重要な課題の一つとなっている。しかしながら、リチウム二次電池材料の分極現象を測定する事は難しく、その分極挙動についても未解明である。

2. 研究の目的

リチウム二次電池の高入出力化には、それに用いられる電池機能材料の分極を低減することが重要であり、そのためには電池機能材料の分極挙動を明らかにすることが必要不可欠である。本研究は、新たな分極測定用電気化学セルの考案ならびにリチウム二次電池材料の分極挙動を描き出すことが可能な電気化学測定手法を確立することを目的として行った。さらにこの分極測定法により種々のリチウム二次電池材料の分極測定を行うことで、リチウム二次電池材料の入出力特性に関わる因子について検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、リチウム二次電池材料の分極測定法を確立するため、(1) 分極測定用電気化学セルの考案、ならびに (2) 分極試験に適した電気化学測定手法について検討した。

(1) 分極測定用電気化学セルの作成

通常に分極測定用電気化学セルには、参照電極を備えた三電極式セルを用いるのが一般的であるが、リチウム二次電池材料の分極測定に適用することは難しい。そこで本研究では、リチウム二次電池材料の分極測定用電気化学セルとして、「対称セル」を考案した。この対称セルとは、同種のリチウム二次電池材料を用いて、電極重量および電極厚みが等

しい2枚の等価な電極をセル内で対称に配置したものである。リチウム二次電池負極材料であるリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$: LTO) および正極材料であるリチウムアルミニウム酸化物 ($\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$: LAMO) を用いて対称セルを作成し、定電流充放電試験を行った結果を図1に示す。2枚の等価な電極を用いているので作動電圧は0Vで充放電曲線も対称な形となっていることがわかる。このセルを半分の容量まで充電を行った状態(図中の矢印の地点)では、2枚の電極の組成が等しくなる事から、この状態での分極挙動は単極をちょうど2倍したものと等しいと考えられる。従って、対称セルを用いる事で、通常参照電極を備えた三電極式電気化学セルを用いる事でしか測定できなかった単極の分極現象を測定することが可能となった。

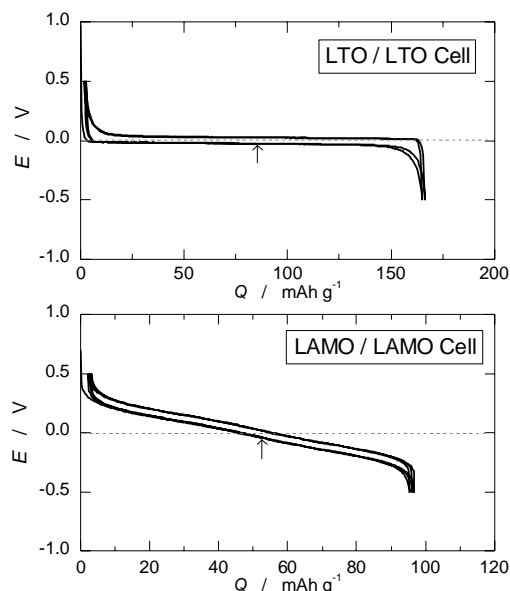


図1 対称セル (LTO/LTO 対称セルおよび LAMO/LAMO 対称セル) の定電流充放電試験。電流値を 0.17 mA cm^{-2} とし、 -0.5 V から $+0.5 \text{ V}$ の電圧範囲で測定を行った。

(2) 分極試験に適した電気化学測定手法

対称セルを用いた分極試験を行うにあたっては、対称セルの開回路電圧に正弦波電圧を重畳させ、その時の応答電流を測定する、「高電圧振幅正弦波重畳法」を適用した。この測定法では、正弦波電圧を電気化学セルに印加することで充電・放電が交互に繰り返されるため、電極材料の組成変動を最小限に抑えながら、幅広い電圧領域にわたる電圧と電流の関係を知ることができ、また応答電流の大きさから、材料の入出力特性を定量的に評

価することができる。図2には、リチウムチタン酸化物の対称セル (LTO/LTO セル) に、電圧振幅 1 V、周波数 0.1 Hz の正弦波電圧を印加したときの応答電流を示す。この測定では、充電・放電を交互に行うため、測定中の材料の組成変動が無視できるほど少なく、さらに交流電圧を繰り返し印加するため、定常的な電流応答を観測する事が出来る。このことから、高電圧振幅正弦波重畳法を適用する事で、リチウム二次電池材料の分極挙動を測定することが可能となった。

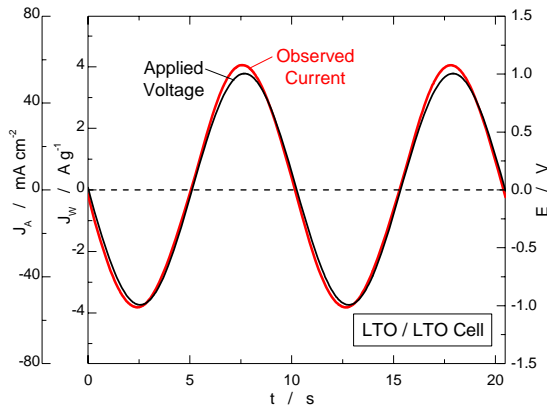


図2 対称セルを用いた分極試験。LTO/LTO 対称セルの開回路電圧に振幅 1 V、周波数 0.1 Hz の正弦波電圧を重畳させたときの電流応答。縦軸は電極の単位面積あたりの電流密度および電池活性物質の単位重量あたりの電流密度。

4. 研究成果

(1) リチウム二次電池材料の分極現象

対称セルを用いた高電圧振幅正弦波重畳法により種々のリチウム二次電池材料の定常分極測定を行った。測定は、正極材料としてリチウムアルミニウムマンガン酸化物 (LAMO) およびリチウムニッケルマンガン酸化物 ($\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$: LiNiMO) を、また負極材料としてリチウムチタン酸化物 (LTO) および黒鉛層間化合物について行った。得られた結果を図3に示す。いずれの試料においても、印加電圧と応答電流との間には、幅広い電圧範囲で線形関係がみられ、指数関数的依存性は見られなかった。また、これら定常分極曲線の傾きを材料の入出力に関するパラメータとして表すことで、それぞれの材料における入出力特性の比較・検討を行ったところ、序列は黒鉛材料 > LTO > LAMO > LiNiMO となり、酸化物系正極材料よりも負極材料のほうが入出力特性に優れているとの結果が得られた。

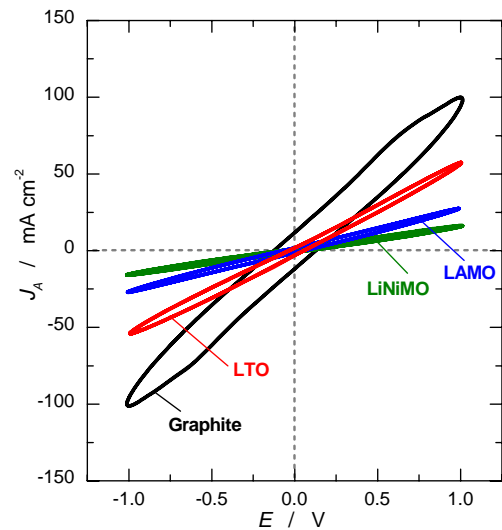


図3 種々のリチウム二次電池材料の定常分極曲線。いずれも対称セルを用いて、電圧振幅 1 V、周波数 0.1 Hz の実験条件で測定を行った。

(2) リチウム二次電池の入出力特性

リチウム二次電池材料単極の分極挙動から、リチウム二次電池を構成したときの入出力特性が予測可能かどうかについて検討した。図4には、正極に LAMO 電極を、負極に LTO 電極をもちいた LTO/LAMO 電池の分極挙動の結果を示す。分極曲線は、電池でもやはり単極の場合と同じく直線となった。図中の直線は、LTO および LAMO 電極の分極式から計算した電池の分極であり、計算により求めた分極と実測された分極とが一致していることがわかる。以上の結果から、

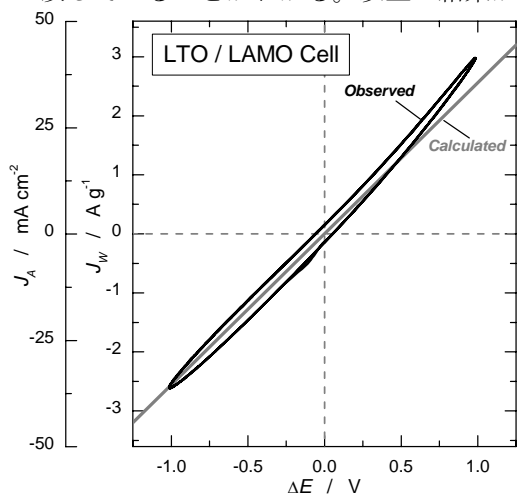


図4 リチウム二次電池 (正極 : LAMO、負極 : LTO) の定常分極曲線。実線は、図4の LTO および LAMO の分極曲線から計算した LTO/LAMO 電池の分極。

本研究で確立した分極測定法の適用により、種々のリチウムインサージョン材料の入出力特性のみならず、リチウム二次電池構成としたときの入出力特性を予測することが可能であることを明らかにした。

(3) リチウム二次電池材料の分極に関わる因子

リチウム二次電池材料の分極に関わる因子を明らかにするために、高電圧正極材料である LiNiMO を種々の温度で合成し、分極測定を行った (図 5)。材料の結晶性と入出力特性との間に明確な相関関係がみられ、特に、スピネル型構造に特有の正八面体の晶癖がみられるほど高結晶化した材料は、結晶性の低いものと比較して、低分極で優れた入出力特性を示した。このことから、リチウム二次電池材料の入出力特性において、材料の結晶性が重要な因子であり、高結晶化させることで高い入出力特性が得られることを明らかにした。

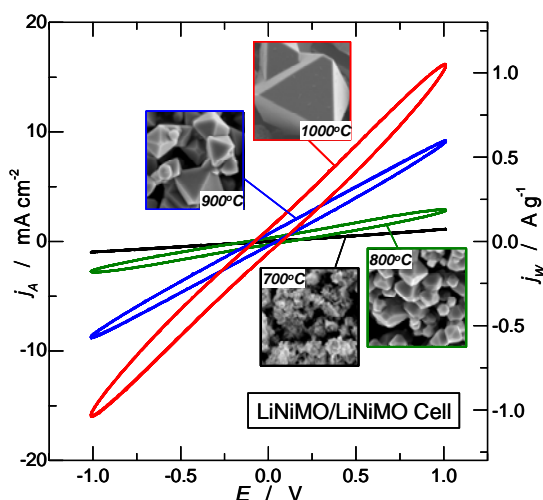


図5 種々の温度で合成した LiNiMO の定常分極曲線。定常分極測定は対称セルを用いて振幅 1 V、周波数 0.1 Hz の正弦波電圧を印加して行った。図には、種々の LiNiMO の粒子形態も併せて示してある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 有吉 欽吾、小槻 勉、Second Generation of 12 V Lead-free Batteries Consisting of Insertion Materials、「ヒューマンアダプティブ・マテリアルの開拓」第 5 回シンポジウム論文集、査読無し、2010、pp. 37-40

- ② 有吉 欽吾、小槻 勉、Polarization Measurements of Five-volt Lithium Insertion Material of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 、「ヒューマンアダプティブ・マテリアルの開拓」第 4 回シンポジウム論文集、査読無し、2009、pp. 158-161

[学会発表] (計 4 件)

- ① 有吉 欽吾、5V 級リチウムイオン蓄電池に関する基礎研究、第 50 回電池討論会、2009 年 11 月 31 日、京都国際会議場
- ② 有吉 欽吾、Steady-State Polarization Measurements of Lithium-Graphite Electrodes、214th meeting of electrochemical society、2008 年 10 月 16 日、ハワイ (米国)
- ③ 有吉 欽吾、Polarization measurements of five-volt lithium insertion material of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 、2008 International Meeting on Lithium Batteries、2008 年 6 月 26 日、天津 (中国)
- ④ 有吉 欽吾、Polarization and impedance measurements of lithium insertion materials for high-power application、2008 International Meeting of Lithium Batteries、2008 年 6 月 24 日、天津 (中国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有吉 欽吾 (ARIYOSHI KINGO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80381979