

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03963

研究課題名(和文)新規単一粒子測定法による蓄電システム用二次電池電極の特性評価技術に関する研究

研究課題名(英文) A Study on Characterization Method of Secondary Battery Electrodes for Energy Storage Systems by Novel Single Particle Measurement

研究代表者

櫻井 庸司 (SAKURAI, Yoji)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80452217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、独自の単一粒子/集電体一体型微小電極を用いた密閉測定セルにより、これまでの測定法では困難であった各種電解液依存性・環境温度依存性・長期充放電測定等を含む多種多様な電気化学特性評価の連続測定が可能となり、粒子形態が大きく異なる種々の電極材料の電極特性支配因子の解明につながる多くの知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, new single particle measurement system was established by using the particle/ current collector integrated microelectrode enclosed in a closed three-electrode flange cell. This system enabled consecutive electrochemical measurements on a single electrode particle, in order to evaluate various electrochemical properties such as the electrolyte dependency, the temperature dependency and long-term cyclability. As a result, many findings which lead to the clarification of reaction mechanism of various electrode materials were obtained.

研究分野：電気化学エネルギーデバイス

キーワード：二次電池 リチウムイオン電池 特性評価技術 単一粒子測定

1. 研究開始当初の背景

近年、太陽光・風力発電など不規則変動する自然エネルギーの高度利用に不可欠なエネルギーバッファ（蓄電システム）や負荷平準化・スマートグリッド用分散型電源、先進環境対応車用電源として、環境負荷が小さく高エネルギー密度かつ負荷特性に優れた長寿命・高安全・低コストな二次電池（充電可能な電池）の開発が必要とされている。

一方で、現在の代表的二次電池であるリチウムイオン電池はエネルギー密度の向上が頭打ちになっており、10年先以降も見据えると、材料革新を伴った次世代型リチウムイオン電池とともにリチウムイオン電池とは異なる新たな二次電池の創製が求められている。

この様に、次世代型リチウムイオン電池およびこれを超越するポスト・リチウムイオン電池がクリーンエネルギー電源等さまざまな分野で期待されているが、これら二次電池を創製・実用化するには特に、格段に高いエネルギー密度に加えて、優れた負荷特性（電流レート特性、入出力特性）と長寿命性が必須要件として要求される。しかしながらこれまでの電池開発においては一般に、これらの特性最適化は経験的なパラメータ（電極活物質粒径、導電剤・結着剤含有電極組成、電極密度、極板厚さなど）のマトリックス試験によって“長期間にわたる実験的最適化”が行われてきており、“本質的最適化”を目指して、電極材料本来のポテンシャルを短期間で把握可能とする電池材料特性評価法・寿命評価法の確立が望まれていた。

2. 研究の目的

上記の社会的要請・科学技術上の要請に応え得る電池材料評価法として、導電剤・結着剤の影響を排した電極活物質粒子1個のみの特性を計測できる単一粒子測定法がある。従来この測定法では、図1に概略を示すように、顕微鏡下に電池構成要素（対極[リチウム箔など]、電解液を含浸させた多孔性ガラスマット、散布された電極活物質粉末）が入った上部開口ガラスセルが配置され、マイクロマニピュレーターの可動腕先端に固定されたガラス被覆Pt細線電極（ $\phi 10 \sim 20 \mu\text{m}$ ）をマイクロマニピュレーター操作により物理的に球状活物質粒子に接触させて、その電気化学特性が評価されていた。このため、(1)顕微鏡下での単一粒子 - Pt細線電極の物理的接触にかなりのスキルが必要、(2)特性評価対象粒子サイズの制限（ $> 10 \mu\text{m}$ ）、(3)繊維状・平板状など異形材料に対する評価の難しさ、(4)測定電池が開放系となることから測定系全体をグローブボックス内に格納する必要があることなど、材料評価面でかなりの制限があった。

我々はこれまで、従来法の(1)の課題を克服すべく図2のような独自の単一粒子/集電体一体型微小電極[集束イオンビーム加工装

置(FIB)内で評価対象単一粒子を集電プローブ先端にPtデポジションで予め固着]を新たに考案し、単一粒子測定に適用してきた。

本研究では、粒径・形態・電位の異なる種々の電池用電極活物質の本質的な諸特性を明らかにするため、独自の単一粒子/集電体一体型微小電極を用いつつ測定セルの密閉化を行うことで、これまでの測定法では困難であった各種電解液依存性・環境温度依存性・長期充放電測定等を含む多種多様な電気化学特性評価を行い、粒子形態が大きく異なる種々の電極材料の電極特性支配因子の解明につなげることにした。

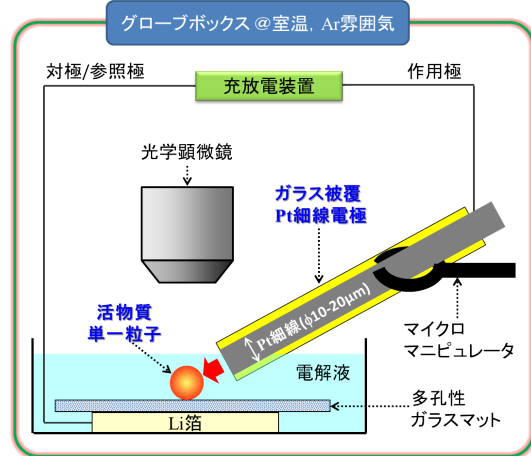


図1 従来の単一粒子測定系

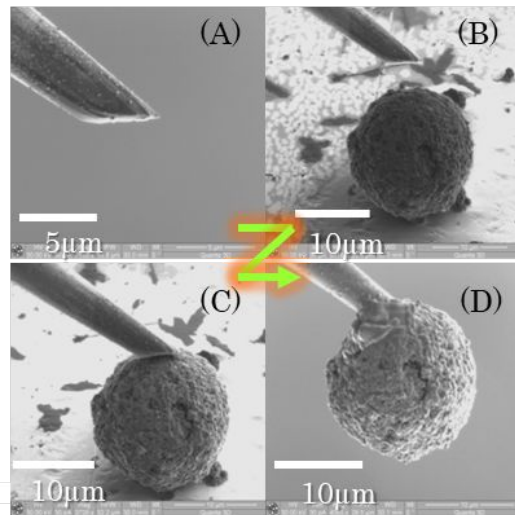


図2 単一粒子/集電体一体型微小電極

3. 研究の方法

これまで我々は、単一粒子/集電体一体型微小電極を用いた実験においても、粒子が確実に電解液中に浸漬されていることを顕微鏡により念のため確認してから測定を行っていたが、既に粒子/集電プローブが一体化されており、本質的には顕微鏡が不要となる。この特徴を活かして本研究では、グローブボックス、顕微鏡のような大掛かりな機材を排して、一度に複数の試料を並行して測定可能な、一段進化した単一粒子測定技術の開発を

進めた。具体的には、密閉型三電極ガラスフランジセルを設計・試作し、環境温度を適宜制御した恒温槽内に複数セル配置して、各々個別にプログラムされた種々の電気化学特性を多チャンネル同時連続測定可能とした。なお、単一粒子の電気化学応答は nA オーダーと微弱で外乱の影響を受け易いが、恒温槽を接地しファラデーケージ化することにより、測定ノイズ耐性強化を図った。

測定対象の二次電池用電極活物質粒子として、リチウムイオン電池用の各種正極・負極材料を複数種類選択し、粒子形態・仕様の異なる市販多結晶粉末あるいは溶融塩合成法・水熱合成法により内製した単結晶粉末を用いた。

密閉型三電極ガラスフランジセルの電極としては、単一粒子/集電体一体型微小電極を作用極とし、金属リチウムを対極および参照極に使用した。電解液は 1M-LiTFSI/EC+PC(1:1 in vol.) を標準品として、各種溶媒依存性も評価した。電気化学特性評価としては、定電流充放電試験、放電/充電電流レート特性評価、サイクリックボルタンメトリー(CV)、電気化学インピーダンス測定を環境温度 10 から 40 の範囲内で行った。

以下では、本研究で得られた代表的な成果の概要について報告する。

4. 研究成果

(1) 単一粒子/集電体一体型微小電極を用いた特性評価用密閉型測定セルの開発

耐湿性に優れた O-リングを採用し、図 3 に概略図を示す三電極ガラスフランジセルを設計・試作し、測定セルの密閉化を図った。これにより、これまでの測定法では困難であった各種電解液依存性・環境温度依存性・長期充放電測定等を含む多種多様な電気化学特性評価を行うことが可能となった。

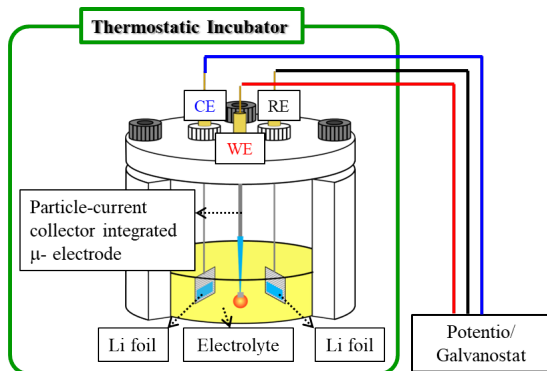


図 3 密閉型三電極ガラスフランジセルおよび測定系の概略図

(2) 密閉セルを用いた電極材料単一粒子/集電体一体型微小電極の電気化学特性評価

代表例として、負極材料としての $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 市販粉末の評価結果について述べる。10 μm 級球状単一粒子(粒子形態は、

図 2 中の粒子参照)を SEM/SIM 観察下で選別し、FIB 装置内で単一粒子/集電体一体型微小電極を作製した。この電極を作用極とする上記三電極密閉セルを構成して恒温槽内に設置し、実際に CV や定電流充放電などの各種電気化学特性を測定した結果、nA オーダーの電気化学応答が外乱ノイズの影響を受けずにしかも連続して長期間計測できることを確認した。

標準電解液を用いた場合の 20 における LTO 単一粒子の CV 特性ならびに放電/充電レート特性の温度依存性を連続測定した結果を、各々図 4, 図 5 に示す。LTO においては、充電 (Li^+ イオン挿入) に比して放電 (Li^+ イオン脱離) の方がいずれの温度においても優れていることが分かる。

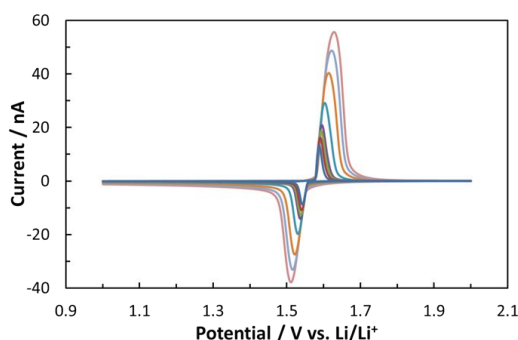


図 4 LTO 単一粒子の CV 特性@20

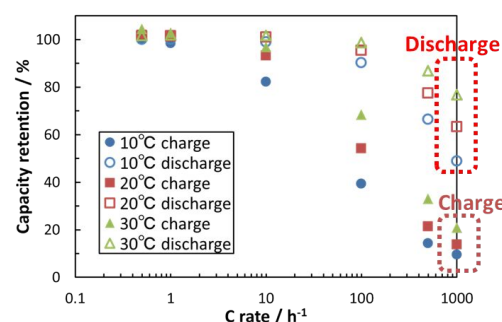


図 5 LTO 単一粒子における放電/充電電流レート特性の温度依存性

(3) 粒子形態の異なる電極活物質単結晶の合成および表面修飾

溶融塩合成法や水熱合成法により、合成条件を工夫することで各種電極材料の粒子形態制御が可能であることを確認した。特に前者の溶融塩合成では、特定結晶面で囲まれた LiMn_2O_4 (LMO) 正極材料(図 6 (a)) や LTO 負極材料(図 6 (b)) の 3 次元的多面体結晶合成に成功し、これら材料の単一粒子電気化学特性を明確化した。一方で、水熱合成法によって合成した 2 次元的平板状形態のオリビン型 LiMnPO_4 (LMP) (図 6 (c)), LiFePO_4 (LFP) (図 6 (d)) においては、そのままの状態では材料の本質的低電子伝導性が災いして電気化学的活性に乏しかった。

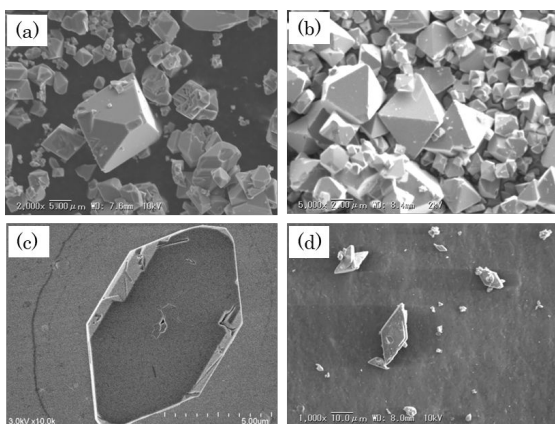


図6 合成した各種電極材料単結晶

(4) 電極特性支配因子解明に向けた単一粒子測定

市販 LTO 粒子を用いて電解液交換を挟んで種々の電気化学特性を連続測定したところ、電解液の種類によっては反応により表面被膜が生成し、その影響が Ar ガス雰囲気下での電極リンス/電解液交換の度に蓄積することで特性劣化する現象が見られた。そのため、同等粒子径の市販 LTO 別粒子を用いて電解液溶媒依存性を評価した。その結果、LTO の電流レート特性は電解液特性に左右され、電解液溶媒としてモノグリムを用いた場合に電流取得特性が向上することが分かった(図7)。この要因として、電解液のイオン伝導性および粒子/電解液界面の電荷移動抵抗が考えられた。

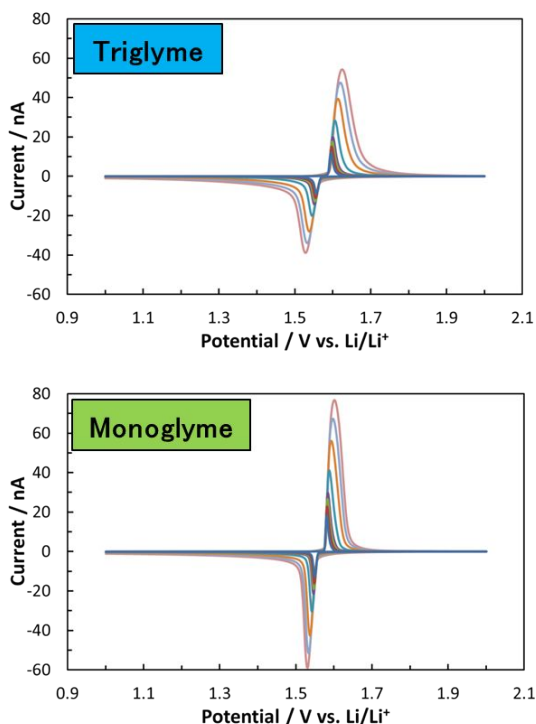


図7 LTO 単一粒子における CV 特性の電解液溶媒依存性@20

水熱法で合成した2次元菱形平板状形態(およそ長径15 μm 、短径5 μm 、厚さ3 μm)のLFPにおいては、そのままの状態では電気化学的な電極材料利用率が5%程度と極めて低かった。このように特性が制限された理由としては、LFPの電子伝導性およびリチウムイオン伝導性の低さが考えられるが、いずれが主たる特性支配因子であるかを明らかにするための因子切り分け実験を行った。具体的には、FIBのカーボン蒸着機能を利用して粒子表面に炭素皮膜形成した粒子と、FIBによって平板粒子の厚さを0.5 μm まで切削した粒子を各々作製し、それらの単一粒子測定を行った。その結果、前者による電子伝導性向上効果は限定的であったが、後者によるリチウムイオン拡散パス低減により著しい特性向上が得られた。これらの結果から、LFPにおいてはそのリチウムイオン伝導性が主たる特性支配因子であることが明らかになった。また、これまでの検討で得られた市販LTO負極材料粒子の優れた電流レート特性は、リチウムイオン拡散に有利なサブミクロン一次粒子が凝集した二次粒子形態にあることを、一次粒子径・比表面積の異なる種々のLTO単一粒子特性の比較から明確化した。

(5) 電極材料の加速寿命評価

市販LTO粒子の長期サイクル性を検証するために、20 $^{\circ}\text{C}$ の環境温度において、30C(2分で放電または充電が完了する電流レート)での電極加速寿命評価を行った。その結果、LTOは3万回の充放電後もほとんど特性劣化が見られず、極めて優れた長期サイクル性を有していることが分かった(図8)。また、次世代型負極材料 TiNb_2O_7 の単一粒子特性評価も行い、この材料もLTOと同様にレート特性に優れ、2000サイクル後の容量劣化がほとんどない有望な電極材料であることが明らかとなった。

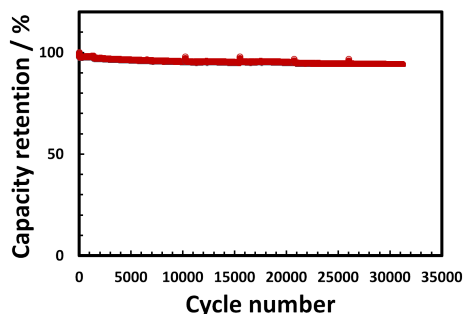


図8 LTO 単一粒子の長期充放電測定@20

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)

[学会発表](計13件)

Yoji Sakurai, Mizuki Kadowaki, Takao Tsuda, Syun Miyachi, Natsu Mizowaki, Tomohiro Tojo,

Ryoji Inada, "Evaluation of Particle Morphology Dependence in Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Particle-Current Collector Integrated Microelectrodes", 69th Annual ISE Meeting (2018).

Ryoji Inada, Rei Kumasaka, Shuto Inabe, Tomoya Mori, Tomohiro Tojo, Yoji Sakurai, "Li⁺ Insertion/Extraction Properties for TiNb_2O_7 Single Particle Characterized by a Particle-Current Collector Integrated Microelectrode", IMLB2018 Meeting (2018).

門脇 瑞樹, 宮内 駿, 溝脇 名津, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "集電体一体型微小電極を用いたチタン酸リチウムの形状・形態依存特性評価", 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2017).

宮内 駿, 門脇 瑞樹, 溝脇 名津, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "オリビン系正極活物質単一粒子の電気化学特性における電気伝導性の影響", 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2017).

熊坂 玲衣, 森 友也, 稲邊 秀斗, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "粒子-集電体一体型微小電極による TiNb_2O_7 単一粒子の電気化学特性評価", 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2017).

熊坂 玲衣, 森 友也, 稲邊 秀斗, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "単一粒子測定によるチタン-ニオブ複酸化物負極材料の電気化学特性評価", 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム (2017).

Ryoji Inada, Rei Kumasaka, Tomoya Mori, Tomohiro Tojo, Yoji Sakurai, "Electrochemical Characterization of TiNb_2O_7 Single Particle Using a Particle-Current Collector Integrated Microelectrode", IBA 2017 Meeting (2017).

津田 貴郎, 門脇 瑞樹, 宮内 駿, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "集電体一体型微小電極を用いた単一粒子測定法による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電気化学特性評価", 第57回電池討論会 (2016).

熊坂 玲衣, 森 友也, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "単一粒子測定によるチタン-ニオブ複酸化物負極材料の電気化学特性評価", 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2016).

門脇 瑞樹, 津田 貴郎, 宮内 駿, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "チタン酸リチウムの合成及び集電体一体型微小電極を用いた単一粒子の電気化学特性評価", 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2016).

Yoji Sakurai, Masahiro Utagawa, Takao Tsuda, Mizuki Kadowaki, Shinpei Yamaguchi, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, "Single Crystal Growth of Mn-Spinel and Its Electrochemical Characterization by the Current Collector Integrated Microelectrode", 67th Annual ISE Meeting (2016).

歌川 正博, 津田 貴郎, 門脇 瑞樹, 山口 慎

平, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司, "集電体一体型微小電極による LiMn_2O_4 単一粒子の電気化学特性評価", 第56回電池討論会 (2015).

Yoji Sakurai, Shuhei Kawashiri, Masahiro Utagawa, Takao Tsuda, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, "Electrochemical Characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Single Particle Measurements Using a Particle - Current Collector Integrated Microelectrode", 228th ECS Meeting (2015).

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.cec.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 庸司 (SAKURAI, Yoji)
豊橋技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号: 80452217