

# マイクロ電極法を用いた活物質粒子および合剤電極の特性比較

(LIBTEC) ○山崎昌保, 黒角翔大, 近藤正一, 中尾整, 長井龍

## Electrochemical characteristics comparison of single particles and composite electrodes for LIB by using micro-electrochemical measurement techniques

Masayasu Yamazaki, Shoudai Kurosumi, Masakazu Kondo, Sei Nakao, Ryo Nagai  
Consortium for Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center, R&D Dept.,  
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

In this work, we systematically investigate size dependence on the electrochemical properties of composite electrodes using micro-electrochemical measurement techniques. Comparing a set of rate-capacity data shows that a smaller-sized electrode exhibits a higher rate capability. Besides, lithium diffusivity in single particles is estimated to be about one order of magnitude larger than that in corresponding composites. These findings suggest that a complicated porous structure may affect lithium-ion transport, resulting in reduced cell performance. We discuss possible interpretations of the findings based on additional experimental data.

### 1. 緒言

我々は活物質そのものの特性を評価することができる単一粒子測定システムを導入し、正極・負極の各種活物質の単一粒子特性を評価してきた。単一粒子の測定では一般的に電池に用いられている合剤電極よりも優れた電気化学特性が得られる。合剤電極において単一粒子と同等の特性が得られない理由としては、合剤電極の構造に起因する電子伝導性やLiイオン伝導性の低下が挙げられる。今回、合剤電極の構造と特性について単一粒子特性と結び付けて評価する手法として、合剤電極の一部を切り出したクラスター電極をマイクロ電極法で評価する手法を開発した。

### 2. 実験方法

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$ 、負極活物質として黒鉛を用いた合剤電極について SAICAS を用いて集電体から合剤層を剥離。剥離した所定厚みの合剤層から、マイクロツールを用いて数種類のサイズの合剤層を切り出し、クラスター電極を作製した。これらのクラスター電極について、単一粒子と同様にマイクロ電極を用い、クラスター中の一部の活物質に接触させ充放電特性の評価を行った。電解液には  $1\text{M LiClO}_4$  EC/PC=1/1、および  $1\text{M LiPF}_6$  EC/PC=1/1、対極には金属 Li、活物質とのコンタクトをとる電極として、正極は Pt、負極は Pt に Cu メッキを施したマイクロ電極を用い、既報の手法に基づき測定を行った<sup>1)</sup>。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に測定セル中でクラスター電極にマイクロ電極を接触させた状態の写真を示す。クラスター電極では充放電中の活物質の様子を直接マイクロSCOPEで観察することができる。充放電の結果、クラスターサイズから見積もった容量と実際の放電容量が概ね一致し、クラスター電極全体が反応していることが確認できた。Fig.2 に  $\text{LiCoO}_2$  について単一粒子およびサイズの異なる3つのクラスター電極についての放電レート特性を測定した際の容量維持率を比較したグラフを示す。横軸に C レート、縦軸に容量維持率をプロットすると、クラスターサイズが大きくなる（構成活物質数が多くなる）に従い特性が低下する傾向が確認された。クラスターサイズの増大とともに反応に必要な Li+量が増え、電解液中の拡散距離が長くなるのがレート特性低下の大きな要因であることが推察される。

Fig.3 に合材電極および単一粒子の PITT 法による拡散定数を測定した結果を示す。両者の間では合剤電極の方が、約 1 桁拡散定数が小さい結果となった。活物質内の  $\text{Li}^+$ の拡散速度は単一粒子と合材電極では変わらないとすると、合剤電極においては層内の  $\text{Li}^+$ の拡散が律速となり見かけの拡散速度が小さくなっていると考えられる。当日は負極も含め、その他の測定結果と併せて電極特性についての報告を行う。

### 謝辞

本研究は NEDO プロジェクト「次世代蓄電池評価技術開発」の助成を受けて実施された。また、単一粒子特性の評価実施にあたり、首都大学東京 金村教授にご指導をいただいた。関係各位に謝意を表します。

### 参考文献

1) Kaoru Dokko, Natsuko Nakata, Kiyoshi Kanamura, Journal of Power Sources 189 (2009) 783

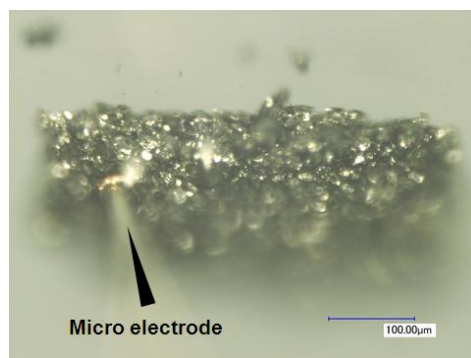


Fig.1 Microphotograph of cluster electrode in contact with a micro electrode.

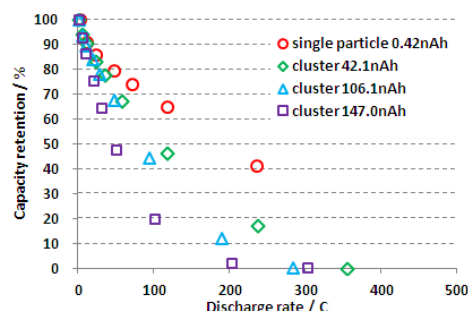


Fig.2 Rate capability of  $\text{LiCoO}_2$  single particle and cluster electrode with different size.

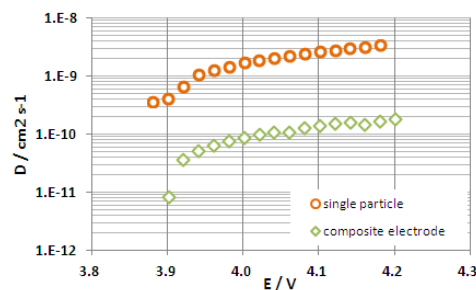


Fig.3 Diffusion coefficient of  $\text{LiCoO}_2$  single particle and composite electrode.