高速充放電リチウムイオン電池に向けた強誘電体－活物質複合正極

Ferroelectrics-active material composite cathodes for Li ion batteries with high rate capability

°吉川 祐未，寺西 貴志，林 秀考，岸本 昭（岡大院自然）
°Yumi Yoshikawa, Takashi Teranishi, Hayashi Hidetaka, Akira Kishimoto (Okayama Univ.)
E-mail: terani-t@cc.okayama-u.ac.jp

近年，ハイブリッド自動車(HEV)や EV に向けた車載用高速充放電二次電池の需要が急速に高まっている. 現在の Li イオン電池用正極材料のベンチマークであるコバルト酸リチウム $LiCoO_2$ (LC)はその化学的安定性と良好なサイクル特性，高い作動電圧を持つ．一方，LC においては充放電の繰り返しによる副生成物である固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)が粒子表面に約 5nm の厚さで形成され，これが高速充放電時の容量劣化の一因となっている. Scott らは LC 粒子表面に厚さ数Åの Al_2O_3 極薄膜を人工的な SEI として被覆することにより，7.8C という非常に高いレートにおいて優れた容量特性が得られることを報告している[1]．我々はこうした人工 SEI の厚さではなく電池充放電中 DC 電界下で生じる SEI 層の誘電分極の効果に着目した．これまでに強誘電体 $BaTiO_3$ (BT)からなる人工 SEI を活物質粒子表面に担持させた複合正極を作製し，高速充放電特性の飛躍的な向上を目的として研究を進めている[2, 3].

本研究では強誘電体 BT ナノ粒子をゾルゲル法により LC 表面に担持させた．まず BT 担持量を対 LC 10mol%に固定とし熱処理温度の最適化を行った．続いて，最適化した温度において BT 担持量依存性を調査した．電池評価は，対極を Li とした 2032 型コインセルを用い 3.3V－4.5V の電位範囲において充放電試験を行った．充放電レートは 0.1C から 10C (1C = 160 mA/g)の範囲において，各レート 5 サイクルずつ段階的に速度を引き上げていき計 35 サイクル行なった．結果，最適熱処理温度は 600℃であることが分かった．図 1 に放電容量における BT 担持量依存性を示す．低レートでは BT 担持量増大に伴い，放電容量は単調減少した. これは BT 担持量増大に伴う導入活物質量の減少と不純物相の生成によるものであると解釈できる．高レートでは BT の少量担持により大幅に放電容量が改善し，BT 1mol%以上になると減少傾向に転じた．この結果は，BT の導入量増大に伴う，①LC 由来の SEI 生成の抑制，②LC/BT/電解液三重界面の増加，③Li 拡散パスの減少，④不純物 $BaCO_3$ 相の生成，といった 4 つの効果の重ね合わせにより解釈可能であると考えた．今回，BT 1mol%において 35 サイクル後(10C)において LC (62mAh/g)に対して，146 mAh/g と約 2.38 倍の改善であった．

さらに原理確認として充放電中 in-situ XAFS (X 線吸収微細構造)および ECIS(電気化学インピーダンス測定[4])を行った. これら種々の解析により，強誘電体 SEI が高速充放電特性改善に与える寄与について調査を行った．詳細な結果・考察は当日報告する．

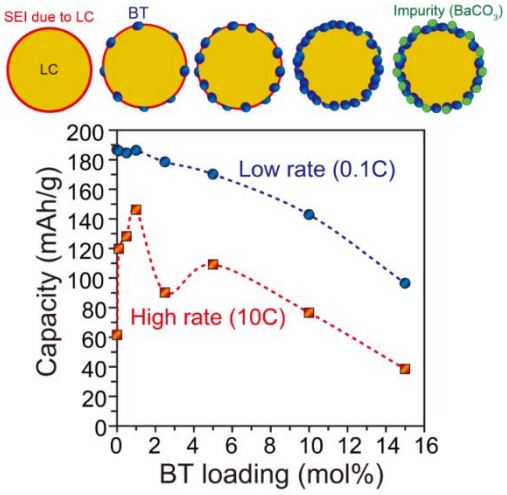

Figure 1. BT loading dependence on the initial (0.1C) and high rate (10C) capacities.

[1] I. Scott et al., *Nano Lett.*, **11**, 414 (2011).
[2] T. Teranishi, Y. Yoshikawa et al., *APL*. **105**, 143904 (2014).
[3] T. Teranishi, Y. Yoshikawa et al., *ECS Electrochem. Lett.*, **4**, A137 (2015).
[4] T. Teranishi, Y. Yoshikawa et al., *JJAP*. **54**, 10NB02 (2015).

謝辞 ECIS および XAFS 解析において，三重大学 岡村浩和氏，武田保雄教授，立命館大学 片山真祥講師，宮原良太氏にご協力をいただきました．ここに深く感謝申し上げます．

© 2016年 応用物理学会