

電極構造とセラミックス粉末

Electrode Structure and Ceramics Powders

右京 良雄

Yoshio UKYOU

京都大学 特定教授

Designated Professor, Kyoto University

Abstract

The electrode of Li-ion battery is a kind of porous electrode which consists of active materials, conductive carbon and binder. The performance of electrode, in other words, the performance of Li-ion battery will be controlled by micro-structure of electrode. Active materials are mainly transition metal oxides containing Li and graphite, and their powder character will be very important for producing the electrodes with high performance.

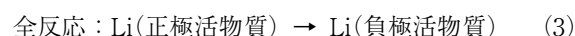
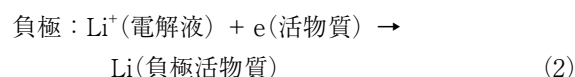
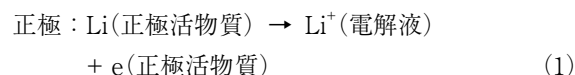
1. はじめに

リチウムイオン電池は、鉛電池やニッケル水素電池よりエネルギー密度、出力などの性能が優れているために、ハイブリッド自動車（HV）、電気自動車（EV）の動力源、あるいは定置用電源として期待されており、その一部はすでに実用化されている。リチウムイオン電池の電極材料としては、粉体状の遷移金属酸化物や炭素系材料が多く用いられている。これらの粉体が、バインダーあるいは粉末状の導電助剤などとともにアルミニウムあるいは銅箔などの集電体上にコーティングされた、いわゆる多孔体電極として用いられる。そのためにこれらの粉体特性は、電極作製時に非常に重要であり、（多孔体）電極の性能、最終的には電池の性能に大きな影響を与える。ここでは、リチウムイオン電池（電極）を、これら粉体材料の観点から考えてみる。

2. リチウムイオン電池の原理

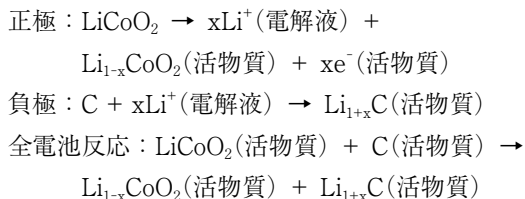
リチウムイオン電池が充電されると、正極活物質中のリチウムがリチウムイオン（Li⁺）として電解液中

に入り、電解液中を負極に向かって移動して、負極活物質中に取り込まれる。これをリチウムに着目して化学反応式のように表すと次のようになる。



すなわち、充電時には正極でLiの酸化反応、負極でLiの還元反応が生じる。全電池反応は、正極活物質中のLiが電池反応により負極活物質中に移動する、という単純な形になる。放電時には正極、負極ではこの逆の反応が生じる。(1) および (2) 式からもわかるように、(3) 式の電池反応を円滑に進めるためには、活物質内のLiと電子の移動速度を大きくすることが極めて重要である。

この反応を正極活物質がLiCoO₂、負極活物質が黒鉛という、より実際に近い形で書き表すと次のようになる。



この場合、充電によって正極活物中の Li^+ が電解液中に移動すると、充電状態（電解液中に移動するリチウムの量に対応する）に応じて LiCoO_2 の Co の価数が +3 から +4 に変化する。もっとも簡単な形では正極活物質内の Li が負極活物質に移動すると説明できるが、実際には正極活物質内の Li イオンが、負極活物質に Li イオンとして移動することになる。また、電池反応の観点からは、電解液は単に正極・負極間の Li イオンの通路となるのみである。

このように、リチウムイオン電池はリチウムイオンの酸化還元反応を利用しており、それを最も簡単な形で図 1 に示した（この図は正極のみを示してある）。この図ではアルミニウムの集電体の上に、リチウムを含む遷移金属酸化物（ LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ など）の正極活物質、さらに活物質に接触するように

その表面に可動 Li イオン (Li^+) を含む電解液が存在する。

電池が充電あるいは放電されると、(1) 式に示した Li イオンの電気化学反応（酸化還元反応）が生じる。例として充電反応を考えてみる。この時正極では (1) 式の反応が生じる。この反応が生じるためには、Li イオン (Li^+)、電子 (e)、Li が活物質あるいは電解液中を、その反応が生じる場所まで移動（拡散）する必要がある。(1) 式の反応が生じる場としては、(a) 集電体と活物質界面、(b) 活物質内、(c) 活物質と電解液界面、の 3 つが考えられるが、基本的には活物質と電解液界面で生じると考えるのが普通である。この活物質と電解液界面で生じる場合には、電子が活物質中を拡散する必要があり、さらに界面で消費されたリチウム（リチウムイオン）を補うために活物質内をリチウムが表面に向かって移動（拡散）する必要がある。すなわち、活物質内のリチウムおよび電子の移動度が電池反応に大きな影響を与えることになる。表 1 に主な活物質の Li イオンの拡散係数と電子電導度（電子の拡散速度に対応）を示した。この表に見られるように正極活物質内の電子の移動速度や Li イオンの拡散速度は、活物質にも大きく依存する。すなわち、電池反応、言い換えれば電池の性能はこれらの特性に大きく影響されることになる。

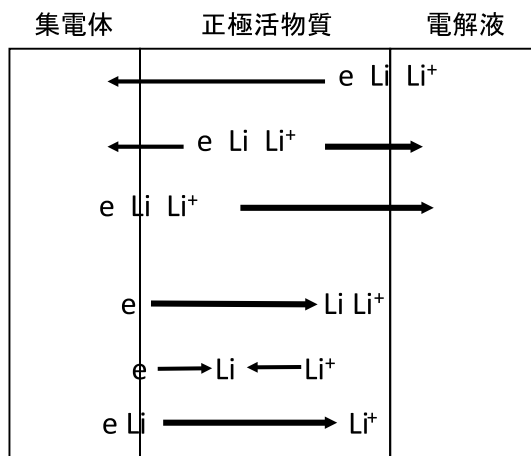


図 1 リチウムイオン電池の原理を示す模式図

表 1 代表的な活物質の拡散係数 D と電気伝導度 σ

活物質	D(cm ² /sec)	σ (S/cm)
LiCoO_2	$10^{-10} \sim 10^{-8}$	10^{-4}
LiMn_2O_4	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	10^{-6}
LiNiO_2	$10^{-9} \sim 10^{-8}$	$10^{-3} \sim 10^{-2}$
LiFePO_4	$10^{-14} \sim 10^{-15}$	10^{-9}
Graphite	$10^{-9} \sim 10^{-8}$	$10^2 \sim 10^4$

3. 電極構造

(1) 式の反応は、反応面積が大きいほど速く進む。このために、実際のリチウムイオン電池では、図 1 に示したような平板状の活物質ではなく、図 2 に示したような粒状の活物質が用いられる。この場合、集電体から離れた位置にある粒状活物質への電子の移動が問題になる。そのために、カーボンブラックなどの導電性カーボンなどを添加し、集電体から活物質へ電子の移動を促進する（図 3）。これにより集電体から活物質表面への電子の移動が容易になり、(1) 式の反応が進行するようになる。実際のリチウムイオン電池の電極の表面および断面図を図 3 および図 4 に示した。正負極ともに活物質は粒状であり、導電性カーボンあるいはバインダーがその隙間に存在する多孔体電極である。これらの電極の隙間（ポア）に浸み込む形で電解液が存在しており、酸化還元反応（電池反応）は電極活物質の表面全体で生じるようになる。これにより、反応面積が板状の活物質に比べて格段に大きくな

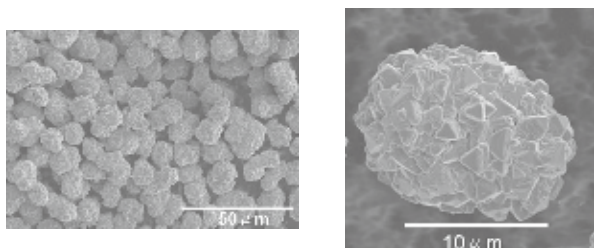


図2 活物質 (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)

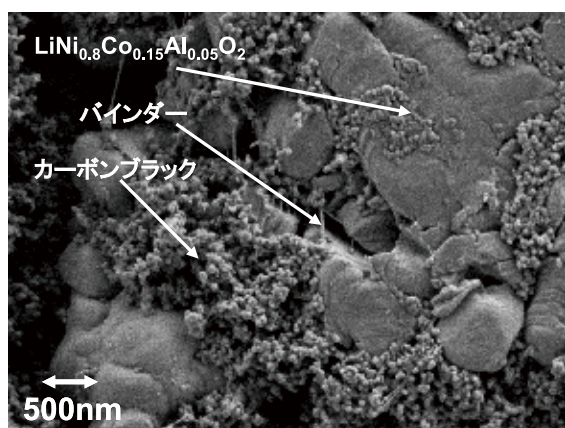


図3 SEMによる正極表面の微細構造観察

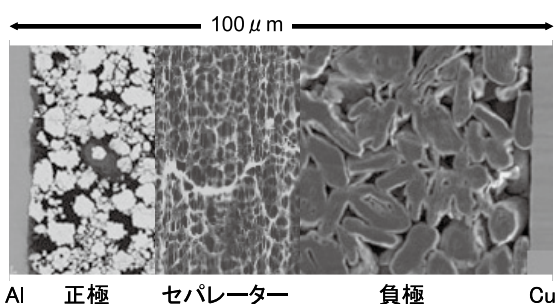


図4 リチウムイオン電池の電極断面図

る。ここで注意しなければならないことは、導電性カーボンなどの添加により集電体から活物質表面への電子の移動速度を大きくすることにより電池反応を促進し、電極内では均一に反応が生じるように工夫はしているけれども、実際の電極作成プロセスにおいては必ずしもそうはならないということである。

上述したようにリチウムイオン電池の場合、電極は種々の粒状粒子あるいはバインダーからなっており、これらを均一に分散させることが非常に難しく、電極が均一な構造にならない(なりにくい)。また、活物質も真の球状ではなく、粒径も一定でない。さらには、ポア-の大きさも不均一である。上述した電池反応は活物質内の電子電導度とリチウムの拡散速度に影響されると述べたが、実際の電極(多孔体電極)で

は、それに加えて電極そのものの電子電導とリチウムの拡散(イオン電導度)が問題となる。この特性は活物質の特性のみではなく、上述したように電極構造そのものがそれらの特性に大きな影響を与えることになる。

4. 電極構造と特性

上述したようにリチウムイオン電池の電極は、正極の場合は正極活物質、導電助剤(通常はカーボンブラックなど大きな表面積を有する)およびフッ素系のバインダーからなる。電極自体の電子電導度などはこれらの配合割合、充填密度などに大きく依存する。リチウムイオン電池のエネルギー密度は正極に含まれている活物質(リチウム)の量によって決まる。そのため、大きなエネルギー密度が必要な小型民生用電池では、活物質の割合が非常に多く、導電助剤およびバインダーの量を極力減らした、充填密度の非常に大きい(空隙率の非常に小さい)電極が用いられる(図5)。また、電極を厚くすることによってもエネルギー密度を大きくすることが可能である。一方で、エネルギー密度を大きくするためのこれらの手法は、電極自体の電

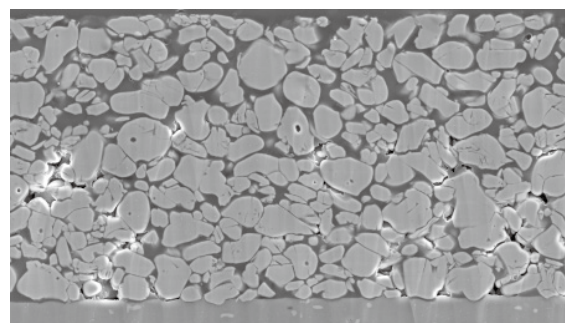


図5 高エネルギー用リチウムイオン電池の正極断面図

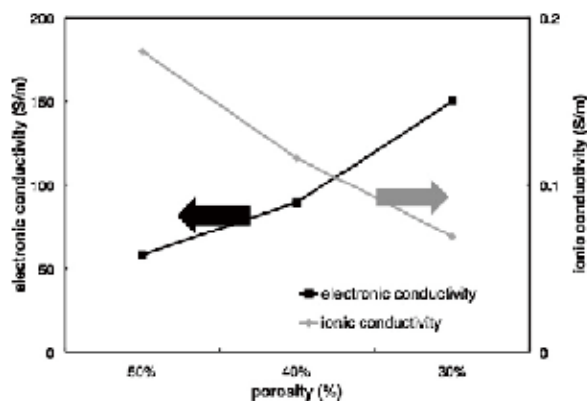


図6 電極の電子電導およびイオン電導の空隙率依存性¹⁾

子伝導を低下させる方向に作用することになり、結果として出力密度を犠牲にすることになる。図6に電極の配合組成が同じ場合の、電極の電子伝導の空隙率依存性（計算値）を示した。電極の空隙率が増加するとイオン電導度は増加するが、電子電導度は低下する。従って、多孔体電極の電池反応（ひいては電池特性）は空隙率にも大きく依存するようになる。結果的に、電池の代表的な特性である、エネルギー密度と出力密度はこのような電極の特性に大きく依存する。従って所望の性能を有するリチウムイオン電池を設計する場合には、その電極構造を詳細に検討する必要がある。また、逆にリチウムイオン電池は電極設計によりその特性を制御することができるともいえる。

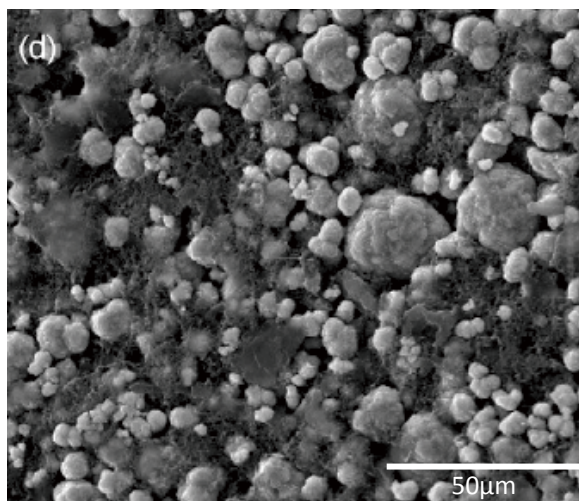


図7 導電助剤の不均一分布の例¹⁾

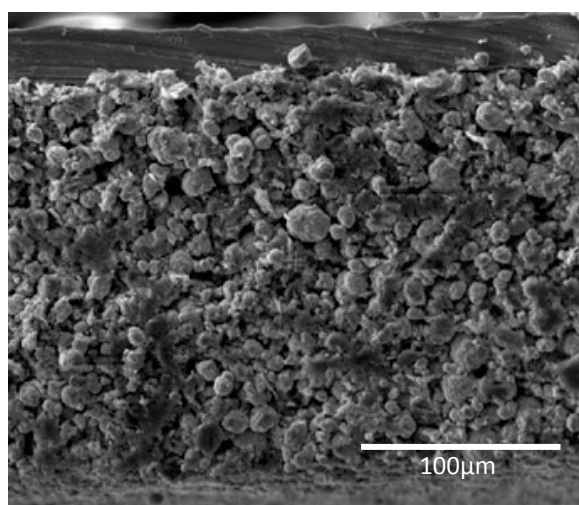


図8 空隙の不均一分布の例¹⁾

5. 電極不均一構造

上述したようにリチウムイオン電池の電極は、活物質粉末、導電助剤およびバインダーからなる多孔体電極である。この電極は、これらの材料をNMPなどの有機溶剤を用いて作製されたスラリーを塗工、乾燥、プレスすることによって作製される。このとき、活物質粉末、導電助剤あるいはバインダーが均一に分散せず、均一な電極が得られない場合がある。特に、比表面積の大きい導電助剤であるカーボンブラックなどは均一に分散しにくい傾向がある。その一例を図7に示した。また、図8に示すように電極が厚い場合にはプレス後の電極密度（空隙率）が一定ではなく、厚さ方向に分布を示す場合もある。また、乾燥時にバインダーが表面に濃縮する場合もある（この傾向は電極が厚い時に生じやすい傾向がある）。このように、電極が不均一になると、電極内での電池反応も均一に進行しなくなる恐れが生じる。その結果、電池の寿命、あるいは金属リチウムの析出などにより安全性などに悪影響を与える可能性もある。

6. 活物質粉末

リチウムイオン電池の活物質は、主として正極はリチウムを含む遷移金属酸化物であり負極は黒鉛系材料である。充放電中には、リチウムがこれらの活物質に挿入されたり引き抜かれたりするが、これらの活物質はその時に比較的大きな体積変化を示す。LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) の例を図9に示した。この図に見られるようにリチウムが正極活物質から引き抜かれる（電池の

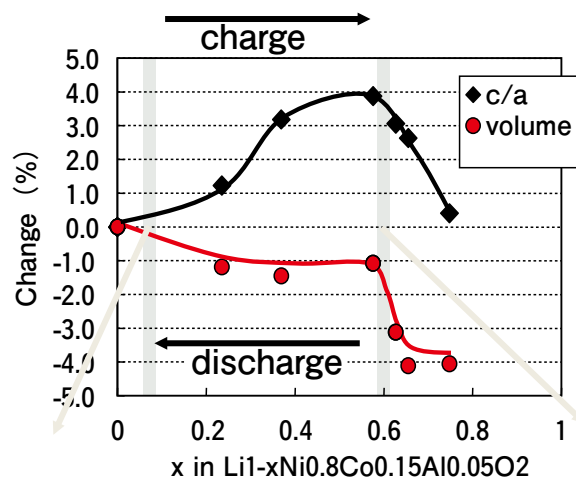


図9 リチウムの挿入脱離に伴う活物質の体積変化

充電に相当)とその引き抜き量(これは電池の電位によって制御可能である)によっては1-4%も体積が変化する可能性がある。セラミックス材料がこれだけ大きな体積変化を示すと、図10に示すように活物質が破壊され電池の寿命に悪影響を与える。また、充放電が繰り返される、すなわちリチウムの挿入脱離が繰り返されると活物質自身が不安定になり結晶構造が変化する場合もある。図11は、この活物質を高温で長期のサイクル試験を行った後のEELSによる断面の分析結果を示したものである。この活物質ではNiは放電状態では+3価であるが、サイクル後は特に表面あるいは

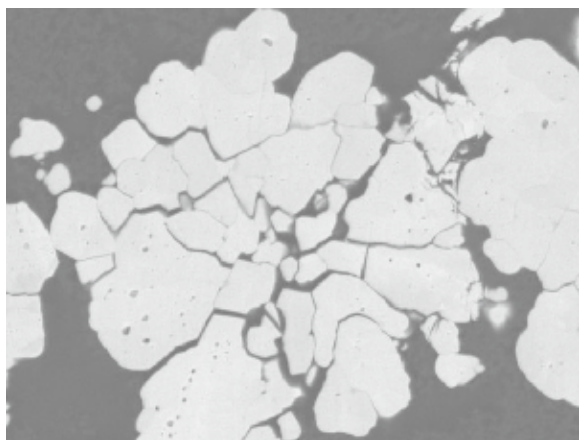


図10 充放電時の膨張収縮による正極活物質 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の破壊の例

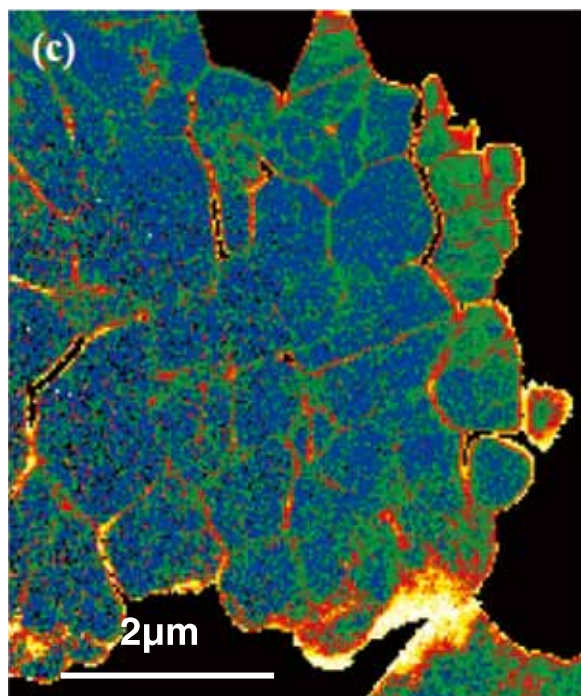


図11 長期サイクル後の正極活物質断面。黄色の部分に+2 価の Ni が存在

は粒界では+2 価になっている(図中黄色の部分)。これは、特に活物質表面で結晶構造が変化していることを示している。このような現象も電池の特性を支配する要因の一つとなる。

7. まとめ

リチウムイオン電池では活物質としてリチウムを含む遷移金属酸化物あるいは黒鉛などのセラミックス粉末が多く用いられている。これらの活物質そのものの特性がリチウムイオン電池の特性に大きな影響を与えることは言うまでもない。一方で、リチウムイオン電池の電極は複数のセラミックス粒子あるいはバインダーから構成される多孔体電極である。この多孔体電極の特性は活物質粉末の特性の影響のみならず、組成の分布あるいは密度(空隙率)などの微細構造の影響を大きく受ける。従って、より性能の優れたリチウムイオン電池にとって多孔体電極の理解は非常に重要であり、セラミックス粉末プロセス技術が活躍できる格好の場であると考えられる。

参考文献

- 1) Y. Chen et. Al., J. Power Sources, 195 (2010) p2851-2863.

Captions

- Fig. 1 Schematic diagram for principle of Li-ion battery
 - Fig. 2 Active material ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)
 - Fig. 3 SEM microstructure of positive electrode
 - Fig. 4 Cross-section of electrode of Li-ion battery
 - Fig. 5 Cross-section of electrode of high energy type Li-ion battery
 - Fig. 6 Dependence of electronic and ionic conductivity of electrode on porosity¹⁾
 - Fig. 7 Example of inhomogeneous distribution of conductive carbon¹⁾
 - Fig. 8 Example of inhomogeneous distribution of porosity¹⁾
 - Fig. 9 Volume change of active material during Li intercalation/de-intercalation
 - Fig. 10 Example of fracture of positive material ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) during charging
 - Fig. 11 Cross-section of positive active material after long cycle test. Yellow parts show the existence of Ni²⁺
- Table 1 Diffusion coefficient D and electronic conductivity σ of active materials