リチウムイオン電池における界面電荷移動反応

安部 武志・小久見 善八

京都大学大学院工学研究科 ☎ 615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

(2006 年 6 月 9 日受理)

Charge Transfer Reactions in Lithium-ion Batteries

Takeshi ABE and Zempachi OGUMI

Graduate School of Engineering, Kyoto University
Kyodaikatsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510

(Received June 9, 2006)

We have studied the charge transfer reactions at electrode/electrolyte interfaces in lithium-ion batteries and found that there exist large activation barriers at the interface for lithium-ion to insert and extract at the electrodes. By the theoretical calculation, the activation barriers were found to be correlated with the interaction between lithium-ion and solvent in electrolyte, and therefore, the activation barriers are principally due to the de-solvation process of lithium-ion in the electrolyte. These results are also confirmed by the model interface consisted of electrolyte/electrolyte. Based on these results, we discuss how the rate performance of lithium-ion batteries will be enhanced.

1. は じ め に

リチウムイオン電池は 1991 年に市販されて以来、小型携帯用機器電源として普及し、とくに携帯電話の進歩とともに、電池も年々進歩している。また、更なる高容量化を目指して、現在の電池を構成しているリチウム含有遷移金属酸化物正極、黒鉛化炭素材料負極に代わる活物質の探索など、未だに研究開発にしのぎが削られている。最近ではリチウムイオン電池はニッケル水素電池に代わるハイブリッド自動車 (HEV) 用電源としても注目を集めている。リチウムイオン電池を HEV 用途に使用する場合、安全性の向上ならびに出力特性の向上をはかることが重要となる。出力特性を向上させるためには電池の内部抵抗を低減させることが必要である。我々はリチウムイオン電池の出力特性を向上させるために、内部抵抗の主要因となるリチウムイオン輸送に着目し、特にリチウムイオン電池の電極/電解質界面での電荷 (リチウムイオン) 移動反応を調べてきた。その結果、界面でのイオン移動には大きな活性化障壁が存在することを明らかにした。活性化障壁の要因を調べるため、種々の電解質を用いて界面でのイオン移動に伴う活性化

エネルギーを得た。これらの結果と理論計算により、リチウムイオンと溶媒の相互作用が活性化エネルギーの主たる要因であることを明らかにした。ここでは、界面イオン移動について得られた最近の我々の結果を中心に述べる。

2. 黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン移動反応¹⁾

リチウムイオン電池の電極/電解質界面でホスト材料への挿入時の脱溶媒和反応が律速段階になる可能性を示唆した結果として、黒鉛電極への溶媒和リチウムイオン移動反応を紹介する。高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) を作用極とし、電解液に $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3/\text{DME}$ (ジメトキシエタン) もしくは DMSO (ジメチルスルフォキシド) を用いると DME (あるいは DMSO) に溶媒和されたリチウムイオンが可逆的に黒鉛に挿入脱離する。そこでこの反応を交流インピーダンス法により調べた結果を Fig. 1 に示す。浸漬電位では溶媒和リチウムイオンの挿入脱離反応が生じないためにプロッキング電極の挙動を示したが、黒鉛に溶媒和リチウムイオンが挿入脱離する電位より低い電位から円弧成分が認められた。この円弧の大きさが電位依存性を示し、また電解質塩濃度にも依存することにより、この円弧は電荷 (溶媒和リチウムイ

E-mail: abe@elech.kuic.kyoto-u.ac.jp

オン) 移動抵抗と帰属できる。この電荷移動抵抗の温度依存性より溶媒とリチウムイオンの挿入脱離反応に対する活性化エネルギーを求めた結果、約 25 kJ mol^{-1} の値を得た。一方、同じ HOPG を電極とし、リチウムイオンを電気化学的に挿入脱離させ、交流インピーダンス測定を行った。その結果を Fig. 2 に示す。黒鉛負極の電位を $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (1:1) の電解液中で約 3 V (OCV) から 0.2 V (Li/Li^+) まで変化させたとき (測定前にサイクリックボルタンメトリーを 0~3.0 V の範囲で行い、黒鉛負極表面には表面被膜を形成させている)、電位 0.8 V まではブロッキング電極を用いたときの挙動に類似したキャパシタンス成分しか認められないが、黒鉛電極にリチウムイオンが挿入し始める電位約 0.6 V になると、低周波数側に円弧が認められた。さきほどと同様、この円弧成分は電解液中の塩濃度にも比例して、円弧の大きさが変化することから、この円弧は電荷 (リチウムイオン) 移動反応によるものであることが明確となった。この円弧の特性周波数は 50 mHz と非常に小さい値であることがわかる。リチウムイオン移動抵抗の温度依存性より活性化エネルギーは $53 \sim 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値

Fig. 1. Nyquist plot of graphite (HOPG) in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3/\text{DME}$.

Fig. 2. Nyquist plots of graphite (HOPG) electrode in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (1:1) at various potentials (Li/Li^+).

となり、溶媒とリチウムイオンの挿入脱離反応に伴う活性化エネルギーの 2 倍以上の値となった。これらの結果より、黒鉛/電解質界面でのリチウムイオン移動反応は遅く、その主要因は脱溶媒和反応であることを見出した。

また、黒鉛電極に CF_3SO_3^- アニオンを電気化学的に挿入脱離させた場合では、約 30 kJ mol^{-1} 程度の活性化障壁を得た。電解液中のアニオンは溶媒との相互作用がカチオンよりも小さく、低い活性化エネルギーを示したことが考えられ、上述の結果と良い一致を示している。

3. 正極/電解質界面^{2~4)}

次に正極と電解質界面での電荷移動反応について述べる。負極ではモデル活物質としてブロック上の HOPG を用いることができたが、正極ではそのような材料はない。そこで、バインダーフリーな薄膜電極を作製し、電極/電解質界面でのイオン移動の議論を容易にした。市販のリチウムイオン電池で用いられている典型的な正極材料である LiCoO_2 および LiMn_2O_4 薄膜電極をレーザーアブレーション法により作製した。3 極式セルを構築し、交流インピーダンス測定を行った結果を Fig. 3 に示す。電解液には炭酸プロピレン (PC) に $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$ を溶解させたものを使用した。3.80 V 以下では LiCoO_2 からリチウムイオンがほとんど抜けていないために、円弧が認められずブロッキング電極に特徴的なスペクトルを得た。一方、3.92 V (vs. Li/Li^+) 以上の電位では円弧が 1 つ認められた。本研究で用いた LiCoO_2 の膜厚は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ と非常に薄いために電子抵抗は小さい。さらに円弧の特性周波数は 1 Hz と非常に遅く、薄膜面積が小さいことを考慮すると電子移動によるものとは考えにくい。このことから円弧成分はリチウムイオンが関与する緩和現象に対応する。この円弧成分の帰属をより明確にするために、ここで生じるインピーダンスのリチウム塩濃度依存性を調べた。Fig. 4 に結果を示す。インピ

Fig. 3. Nyquist plots for liquid electrolyte/ LiCoO_2 thin film interface.

Fig. 4. Nyquist plots for liquid electrolyte/LiCoO₂ thin film interface with various concentrations of electrolyte.

ーダンスは濃度が半分になるにつれほぼ倍となった。すなわち、このインピーダンスは溶液中のリチウムイオンが関与する反応の緩和過程であり、この円弧は電荷（リチウムイオン）移動抵抗であることを明確にした。

溶媒にプロピレンカーボネートより電子供与性の強いクラウンエーテルを添加した結果、より大きな活性化エネルギーを与えることがわかった。LiCoO₂/電解質界面の電極反応は数多くの素過程を含んでいることが考えられるが、これらの結果は、電極反応に影響を与える過程の1つとして脱溶媒和過程が存在することを示し、黒鉛電極での結果と整合性を示した。

4. 電解質/電解質界面^{5, 6)}

(1) ポリマー電解質/セラミック電解質界面

より詳細に電荷移動反応を調べるために、2種類の電解質を用いて電子移動反応を生じないモデル界面を構築し、その間のイオン移動反応について調べた。電解質にはポリエチレンオキシドから作製したポリマー電解質、ペロブスカイト型酸化物であり、高いリチウムイオン伝導性を示す La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃、リチウムイオン伝導性ガラス電解質（OHARA 社製）などである。

モデルセル Li/PEO-LiCF₃SO₃/La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PEO-LiCF₃SO₃/Li について交流インピーダンス測定を行った結果を Fig. 5 に示した。高周波数側（特性周波数：約 10 kHz）と低周波数側（特性周波数：約 100 Hz）に 2 つの円弧が認められる。この系の抵抗を考えると、1) PEO-LiCF₃SO₃ のバルク抵抗、2) La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃ のバルクおよび粒界抵抗、3) Li/PEO-LiCF₃SO₃ の界面抵抗、4) La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PEO-LiCF₃SO₃ の界面抵抗の 4 つが考えられる。そこで、Li/PEO-LiCF₃SO₃/Li、SUS（ステンレス鋼）/PEO-LiCF₃SO₃/SUS、Au/La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/Au の 3 種類のセルを構築し、同じ測定温度である 80 °C において交流インピーダンス測定を行った。その結果、PEO-LiCF₃SO₃ および La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃ のバルクの抵抗はこの周波数範囲

Fig. 5. Nyquist plot for interfaces of Li/PEO-LiCF₃SO₃/La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PEO-LiCF₃SO₃/Li.

Fig. 6. Temperature dependence of interfacial resistance for (a) La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PEO-LiCF₃SO₃, OHARA glass/PEO-LiCF₃SO₃, (b) La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PC-LiCF₃SO₃, OHARA glass/PC-LiCF₃SO₃ and OHARA glass/DMSO-LiCF₃SO₃.

では円弧成分を与えず、高周波数側の円弧成分は La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃ の粒界抵抗と Li/PEO-LiCF₃SO₃ の界面抵抗の混在したものであることを明確にした。これらの結果より、Fig. 5 の低周波数成分は La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PEO-LiCF₃SO₃ 界面でのイオン移動による抵抗であることがわかった。

La_{0.55}Li_{0.35}TiO₃/PEO-LiCF₃SO₃ 界面抵抗の温度依存を調べ活性化エネルギー 97.4 kJ mol⁻¹ を得た。この値はこのセルで用いた電解質中をリチウムイオンが伝導するときの活性化エネルギーよりも大きい。すなわち、電解質/電解質界面でのイオン移動には高い活性化障壁が存

在することがわかった。

(2) セラミック電解質/電解液界面

セラミック電解質として $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$, OHARA 社製ガラス電解質 (OHARA glass) を用い, 四電極式のセルにより, 界面イオン移動に伴う活性化エネルギーを調べた。電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3/\text{PC (or DMSO)}$ を用いた。Li 金属/電解液界面の影響を除くために, 4 極式交流インピーダンス測定を行った。測定は $30 \sim 55^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った。

$\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3/\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$, OHARA glass/PEO- LiCF_3SO_3 , $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3/\text{PC-LiCF}_3\text{SO}_3$, OHARA glass/PC- LiCF_3SO_3 界面抵抗の温度依存性を Fig. 6 (a), (b) に示した。界面イオン移動の活性化エネルギー (E_a) はセラミック電解質 ($\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$, OHARA glass) によらずほぼ一定で, PEO- LiCF_3SO_3 を用いた時に約 96 kJ mol^{-1} , PC- LiCF_3SO_3 を用いた時に約 57 kJ mol^{-1} となった。このことから界面イオン移動の活性化エネルギーはセラミック電解質の影響を受けず, 電解質の溶媒和の影響を受けることがわかった。

OHARA glass/DMSO- LiCF_3SO_3 の界面イオン移動の活性化エネルギーは OHARA glass/PC- LiCF_3SO_3 のそれと比較して, 約 14 kJ mol^{-1} ほど大きいことがわかった。密度汎関数法を用いて, リチウムイオンと PC もしくは DMSO との 1 対 1 の錯体を形成したときの生成エンタルピーを比較すると, DMSO- Li^+ イオン錯体のほうが, PC- Li^+ イオン錯体より 18.4 kJ mol^{-1} 大きいことがわかり, この値はほぼ活性化エネルギーの差と一致した。すなわち, イオン移動の活性化障壁はリチウムイオンと電解質中の溶媒とのイオン-双極子相互作用に影響を受け

ていることが明らかとなった。

5. お わ り に

リチウムイオン電池用負極/電解質, 正極/電解質, 電解質/電解質間における電荷移動反応を交流インピーダンス法により調べた結果を記載した。これらの結果より, リチウムイオン電池内の電極/電解質間の電荷移動反応は遅く, HEV 用途にリチウムイオン電池を用いるときには電荷移動反応を促進させることが重要であることが示唆された。また, 界面での電荷移動に対する高い活性化障壁は, 電解液中のイオン-溶媒間の相互作用に起因することを明確にし, すなわち, リチウムイオン電池の高出入力化を図るためには, イオン-双極子相互作用を低減させる, もしくは, 界面でのリチウムイオンの遷移状態を低減できるような界面の構築が必要であろう。

文 献

- 1) T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama and Z. Ogumi: J. Electrochem. Soc. **151**, A 1120 (2004).
- 2) Z. Ogumi, T. Abe, T. Ohkubo, I. Yamada, Y. Iriyama, and N. Inaba: Proc. 200th Electrochemical Society, Rechargeable Lithium Batteries Symposium, Phoenix, Arizona, Fall 2000 (2000) p. 388.
- 3) Z. Ogumi, T. Abe and Y. Iriyama: Solid State Ionics: Trends in the new millenium, 3 (2002).
- 4) I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama and Z. Ogumi: Electrochem. Commun. **5**, 502 (2003).
- 5) T. Abe, M. Ohtsuka, F. Sagane, Y. Iriyama and Z. Ogumi: J. Electrochem. Soc. **151**, A 1950 (2004).
- 6) T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama and Z. Ogumi: J. Electrochem. Soc. **152**, A 2151 (2005).