AC インピーダンス法によるリチウムイオン電池 電極反応の素過程解析

中山 将 伸

名古屋工業大学大学院工学研究科 ☎ 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

(2011 年 9 月 29 日受付 ; 2011 年 11 月 29 日掲載決定)

Understanding Elemental Reactions at Electrode | Electrolyte Interface in Rechargeable Li Ion Battery by Using Electrochemical AC Impedance Spectroscopy

Masanobu NAKAYAMA

Nagoya Institute of Technology
Gokiso, Showa-ku, Nagoya, Aichi 466-8555

(Received September 29, 2011 ; Accepted November 29, 2011)

AC impedance spectroscopy is a powerful and convenient technique to investigate the elemental reaction at electrode | electrolyte interface in rechargeable lithium ion battery. This paper describes fitting procedure of impedance plots and assignment of each separated resistance to elemental reaction. In particular, the elemental reaction occurred at A-site deficient perovskite, $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$, electrode is focused in this paper, since no significant side-reaction was observed due to mild voltage range from 2 to 1 V vs. Li^+/Li . The results indicated two elemental reactions at the interface of electrode | electrolyte corresponding to higher and lower frequency region in AC impedance spectra, and attempts has been made to be described in terms of an 'adatom model'.

KEYWORDS : lithium ion battery, impedance spectroscopy, adatom model, charge-transfer reaction

1. は じ め に

リチウムイオン電池は 1991 年に実用化されて以来、携帯電話・ノートパソコン等の携帯機器電源として急速に市場を拡大してきた。近年では、環境・エネルギー問題の観点で電気自動車用電源や再生エネルギーのための定置電池の研究開発が盛んである。このような社会的な需要を背景に、毎年、二次電池を構成する電極材料についての膨大な研究成果が学術論文や特許として報告されている。

その注目すべき点は、研究の多様性であり、基礎と応用、物理と化学、金属、セラミックスと高分子材料、実験と計算など様々な専門分野からのアプローチが試みられる学際性に富んだ研究領域を形成している。著者らは、この多岐にわたる研究の興味の源泉は、単に社会的

な需要のみならず、電池反応自体の持つ学問的な魅力にあると考えている。その魅力については後述することとし、まず電池反応についての概要を紹介する。現在、実用化されているリチウム二次電池の電池反応機構は Fig. 1 に示すとおりであり、正極活物質には LiCoO_2 などの遷移金属酸化物が、負極活物質には黒鉛などの炭素材料が、電解質は有機溶媒に Li 塩を溶かした非水溶液が使用されている。充電時には正極材の結晶構造内にあるリチウムイオンが引き抜かれ、電解質を経由して負極材のカーボンのグラファイト層間へ挿入される。一方、電気的中性を維持するため外部回路を経由して電子が正極から負極へと移動する。放電時にはこの逆反応が進行し、負極材から正極材へとリチウムイオンと電子の移動が起きる。

現行の電池の特徴は、リチウムイオンが電極を出入りする過程でホスト構造の結晶構造が保たれる「インターカレーション反応¹⁾」を利用している点である。インタ

Fig. 1. Schematic figure of charge-discharge reaction in Li ion battery driven by intercalation mechanism.

ーカレーション反応は電池のサイクル寿命を延ばすという商品としての長所があると同時に、化学反応として極めてシンプルであるという研究上の利点もある。固体の化学反応を理解するためには、反応前後の結晶構造の再配列まで考慮すると極めて複雑であり、一連の現象に対する理論化には困難が伴う。その意味で、(1) ホスト構造を保ちながらリチウムイオンの出入りだけに単純化された反応系であること、加えて(2) 電気化学反応は先述の外部回路に電流電圧計を接続するだけで反応に関わる物質質量やギブス関数などの熱力学量を直接計測することが可能であることを考えると、固体の化学反応を理解するためのモデル反応と言っても過言ではない。実際に、これまで反応に伴う結晶構造変化や、固体内でのイオン移動など、様々な観点から研究が進められてきた。本稿では、その中でも正極の遷移金属酸化物と電解質が構成する界面でのイオン・電子移動反応について解説する。界面の反応には後述するように多くの素過程から構成されるため、それぞれの素過程に由来する抵抗成分の分離が重要である。また、商用電池の開発の観点でも、電極内部でのリチウムイオン拡散による抵抗を低減するため、電極のナノ粒子化により拡散長低減が進められてきたが、界面でのイオン交換反応の抵抗はナノ粒子化によってむしろ顕著になると考えられている。以上の観点で、基礎・実用研究どちらにとっても界面反応の素過程解析は重要であり、その手法として、広く用いられているのがACインピーダンス法である。また、電池内部の反応は、一般的に封印された缶体の中で行われるため、分光学的手法などで直接見るのが難しい。その意味でもACインピーダンス法は、簡便かつ半ばリアルタイムで電池内部の状況を診断できる有力なツールである。以上を踏まえ、著者が行ってきたACインピーダンス法による $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 電極の反応解析例²⁾を題材に、特にインピーダンスプロットのフィッティング法と、得られた結果

Fig. 2. Crystal structure of A-site deficient type perovskite, $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$.

を解釈していく過程に焦点を当てながら紹介していく。

2. ペロブスカイト型 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ 電極

2.1 材料と実験環境

Fig. 2に示したのはペロブスカイト型 $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ の結晶構造である^{3,4)}。この材料は、ペロブスカイト A サイトの 1/3 を La が占有し、残り 2/3 が空孔になるため、リチウムイオンが空孔サイトに可逆的に挿入することが知られている。この電極にリチウムイオンを挿入する反応式は以下のように記述される⁵⁻⁸⁾。

先にも述べたようにリチウムイオンはペロブスカイトの空孔サイトに挿入し、あわせて電子は、Nb(V)を還元しNb(IV)を生成する。

ただし、本稿で取り上げるこの材料は、実用的な価値が現時点では低いと思われる。構成元素が重いためエネルギー密度が低いことと、電位が2-1 V (Li 金属電極基準) しかないため正極・負極どちらにしても中途半端であることが原因である。しかし、反応電位が電解液との副反応を生じない電位域にあるため、基礎研究には有利である。

$\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ を作用極とし、Li 金属を参照極、対極とした三端子の電池を作成した。三端子法としたのは、対極の界面反応の内部抵抗を複素インピーダンスプロットから除去するためである。電解質には LiClO_4 塩を溶かしたエーテル系有機溶媒エチレンカーボネートとジエチルカーボネート (EC:DEC) 混合溶液あるいはプロピレンカーボネート (PC) 溶液を用いた。水の混入は電極の腐食、副反応の要因となるため、Ar 雰囲気グローブボックス中で電池組み立てを行い、ステンレス製の気密容器中に電池をいれて、外気から遮断した。容器をグローブボックスから恒温相内に移し替え、温度制御をしながら、電気化学反応およびACインピーダンス測定を行った。なお全てのACインピーダンス測定は、十分に

Fig. 3. Charge-discharge profile for $\text{Li}_x \text{La}_{1/3} \text{NbO}_3$ compounds (solid line), and open circuit voltages (solid circle) as a function of composition x in $\text{Li}_x \text{La}_{1/3} \text{NbO}_3$.

平衡電位に緩和（1 mV/h 以内の変動電位）した電極に対して 10 mV の交流振幅、 10^{-2} – 10^5 Hz の周波範囲で行った。機器には Solartron 1287 ポテンシオガルバナスタットと 1255B 周波数発生装置を用いている。

2.2 インピーダンスプロットのフィッティング

Fig. 3 は、 $\text{La}_{1/3} \text{NbO}_3$ の充放電曲線（放電：Li 脱離，充電：Li 挿入）であり，放電（充電）時のリチウム挿入（脱離）量が横軸，縦軸が対応する電圧になっている。図より充放電量が一致していることから不可逆容量（副反応等による）がないことがわかる。また，黒塗りの丸プロットは緩和後の平衡電位を表しており，放電曲線とほぼ一致していることから，比較的過電圧の低い系であることがわかる。

Fig. 4 に示された白抜き丸プロットは Li を 0.2 mol 挿入した $\text{Li}_{0.2} \text{La}_{1/3} \text{NbO}_3$ に対して測定した複素インピーダンスプロットである。高周波端は 40 Ω 程度であり， $\text{Li} | \text{電解液} | \text{Li}$ 対称セルで行った電解液抵抗に一致したことや，Li 組成 x に対して一定であったことから，電解液の溶液抵抗であると判断される。一方，5000–150 Hz，150–0.5 Hz の間に二つの円弧が表れている（それぞれ円弧 A，B とする）。これらの円弧の抵抗は，電解液の濃度の平方根に対して，抵抗の逆数（交換電流密度に対応）と比例関係にあることから，典型的な Butler-Volmer 型の電荷移動反応過程であることがわかった。0.5 Hz より低周波にあらわれたスパイクは，ワールブルグ・インピーダンスとも称される電極内リチウムイオン拡散に由来するものと考えられる。本稿では，主に界面における電子・イオン交換反応に注目しているため，円弧 A，B が示す抵抗について検討を行った。

インピーダンスプロットに現れた円弧は，その直径が電池内部の抵抗（分極または過電圧）に対応する。しか

Fig. 4. Complex impedance plots for the cell, $\text{Li} | \text{LiClO}_4$ in $\text{EC} + \text{DEC} | \text{Li}_{0.2} \text{La}_{1/3} \text{NbO}_3$. Two semicircles (A and B) are observed in the frequency range from 0.5 to 5000 Hz. Open circle and solid line indicates observed and fitted spectra, respectively.

し，円弧の直径を目分量で計測することは多くの場合難しい。これは，**Fig. 4** に示されるように，（1）二つの円弧が一定の周波数範囲で重なっていること，（2）円弧は真円ではなく潰れた形状になっていること，などに起因する。実際，**Fig. 4** で現れている複素インピーダンスプロットも円弧の分離が不十分であり，さらに真円に対して潰れた円弧であるという特徴がある。これは，多くのリチウムイオン電池系でみられる特徴である。したがって，定量的に抵抗成分を解釈するためには，等価回路を用いたフィッティングが必須の要件となる。

フィッティングのモデル構築法については，優れた邦書があるので文献⁹⁾を参照されたい。本稿では著者が留意しているポイントについて概要のみを述べる。

円弧を表わす回路は，一般に RC 並列回路を円弧の数だけ直列接続する。周波数範囲を限定して目視で円弧領域だけをフィッティングしようとするケースもあるが，目視だけではわからない（対象とする周波数レンジ）前後のインピーダンスが干渉しているケースが多い。あまりフィッティングの程度（後述）がよくない場合には，注目する周波数領域の前後を含めた回路全体のモデルを採用した場合についても比較検討すべきである。2–3 倍程度，抵抗値が変化することもあるので注意を要する。特に低周波側のイオン拡散に伴うワールブルグ・インピーダンスは，電荷移動に由来する RC 回路の円弧と干渉する場合があるため，（低周波側）RC 並列回路の R 側にワールブルグ・インピーダンスを追加するとよい（実際に， $\text{La}_{1/3} \text{NbO}_3$ のケースでも追加した）。次に，潰れた円弧成分については，一般的なコンデンサー（キャパシター成分）を回路に組み込んでも，フィットがよくなることは稀である。対応法としては，CPE（Constant Phase Element）と呼ばれる成分を導入するとよい。CPE

Fig. 5. Equivalent circuit used for complex non linear least square fitting for observed spectra in Fig. 4.

は、 $Z_{CPE}^* = A(j\omega)^{-\alpha}$ で表わされるインピーダンスで、 A と α が可変変数となる。 (j, ω) は虚数単位、各周波数にそれぞれ対応)。 A はほぼキャパシタンスの値に対応し、 α が RC 回路における円弧の潰れ程度に対応する。等価回路による経験的フィッティング法に対して厳密な物理的意味づけを与えることは困難であるが、CPE を導入する意味は、(1) 電極の表面粗さによって発生する電気力線の変化によるもの (単純な C 回路の場合、平板平行電極を仮定している)、(2) 一つの円弧の中に、緩和時間が (わずかに) 異なる二つ以上の抵抗成分が存在していることなどが、あげられる。以上を勘案して Fig. 4 のインピーダンスプロットに適用した等価回路が Fig. 5 である。CPE_A、CPE_B は円弧 A、B の RC 回路中のコンデンサーを CPE で置き換えたものである。また CPE_w は低周波側に現れるワールブルグ・インピーダンスを CPE の式で代用したものである (後述)。フィッティングにおいては、CPE を導入するとフィッティング変数が増えるため、当然フィッティング精度が向上する。特に CPE はフレキシブルな関数なので、見た目のフィッティングはよくても物理的に意味のない値に収束する可能性も否めなく、ある種の「もろ刃の剣」に相当する危険性もある。したがって、フィッティングの各パラメーター初期値の選定時点で、経験に即した値を選ぶことが重要である。

筆者の場合、最初に周波数範囲を絞って、それぞれの円弧を個別に RC 回路の関数でフィットし、得られた抵抗値を R 、キャパシタンスの値を、CPE における A として初期設定している。CPE の α に対応するパラメーターは、0-1 の範囲で割り振られ、1 の時に RC 並列回路は真円のインピーダンスプロットを与える。値が低下すると徐々に潰れた円となるが、0.7-0.8 程度の値を初期値としている。ワールブルグ・インピーダンスの代用として用いている CPE_w の α 値については、0.5 の時に複素インピーダンス平面の実数軸・虚数軸に対して 45 deg. の直線をなすため、初期値を 0.5 付近の値としている。このようにして得られた等価回路のパラメーターに

ついて、全周波数範囲をシミュレーションによって再現し、パラメーターの微調整を行う。この際、いわゆる実部抵抗と虚部抵抗からなる複素インピーダンスプロット (コール・コール・プロット、ナイキスト・プロットとも称する) だけに注目するのではなく、Bode 線図 (周波数を横軸とし、縦軸に実部抵抗、虚部抵抗としたプロット) でのシミュレーションとの適合度にも必ず気を配らなければならない。このようなプロセスを経て、相当度、シミュレーションと実験で得られたプロットが一致した状態で非線形最小二乗フィッティングを行う。収束後のパラメーターとして、半円の潰れ具合に対応した CPE の α 値が 0.5 より極端に小さい場合、あるいはワールブルグ・インピーダンスに対応する CPE の α 値が 0.5 より極端に大きくなる場合には、経験上、再度検討したほうがよいと思われる (筆者は、このような結果が間違いであると断言することはできない)。このような点に留意しながら得られたフィッティング結果を Fig. 4 に示す。実験で得られたプロットと、等価回路を用いたプロットがほぼ一致していることが目視からわかる。また、掲載していないが Bode 線図でもほぼ完全な一致を得ることができた。

定量的なフィッティングの精度良し悪しは、非線形関数でフィットしているため、一般には残差二乗の重みづけ和として判断できる (Goodness of fit; ふつう、 χ^2 で表わされる)。用いる式やデータ点数によって値が変動するが、筆者の場合には 10^{-3} - 10^{-4} 台にすることを目安にしている。このような複素関数の非線形最小二乗フィッティングの具体的な記述は Macdonald の論文¹⁰⁾に詳しい。

2.3 インピーダンスプロットの解釈 1

フィッティングの詳細についての記述が長くなってしまったが、複雑な等価回路を使えばいかようにもフィッティングが可能であるため、現実的かつシンプルなモデルでフィッティングすることが最も重要である。

室温下におけるインピーダンスのリチウム組成に対する変化を Fig. 6 に示した。電解液の抵抗とした $R_{\text{electrolyte}}$ は、リチウム組成にかかわらず一定である。電解液の成分自体は電気化学反応に対して変化しないはずであるため、改めて電解液抵抗と帰属した当初の仮定の適切性が追証された。一方、高周波側に現れる円弧の抵抗 R_A は Li 組成 x に対して低下、逆に低周波側に現れる抵抗 R_B は増加する傾向がみられた。したがって、抵抗成分 R_A 、 R_B は電極 $\text{Li}_x\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ が関与する現象に起因すると考えられる。先述したように、電解塩濃度にも依存する抵抗であることから電極 | 電解質界面が関与する抵抗であると帰属できる。

これらの抵抗の違いについて、より明確な物理現象の

Fig. 6. Variation of the each resistance obtained by fitting procedure shown in Fig. 4 and 5 as a function of composition x in $\text{Li}_x\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$.

イメージを得るために、電解液の溶媒を変化させた系でインピーダンスの計測を行った。このような比較測定での難点の一つに、リチウムイオン電池の電極材料のように、活物質以外に集電体やバインダーを組み合わせたコンポジットの場合では実効電極表面積を再現することが困難な点である。そのため、二つの実験系で抵抗値が変化したとしても、(1) 材料系の本質的な構造変化によるものか、(2) 単に電極表面積が変化したためか、という点で結論を下すことが難しい。そこで、表面積が関与しない活性化エネルギー測定を実施した。具体的には、測定系の温度を変化させ、アレニウス形式で抵抗の逆数を対数プロットし、得られた直線の傾きから活性化エネルギーを導出している。

Fig. 7 (a) に示したアレニウスプロットは、高周波側の抵抗成分 R_A について検討したものであり、EC+DEC を溶媒としたときに活性化エネルギーが 29 kJ/mol と PC を溶媒としたものでは 39 kJ/mol となり、活性化エネルギーに有意差が観測される。一方、低周波側の抵抗成分 R_B についても **Fig. 7 (b)** に同様に示されている。その活性化エネルギーは EC+DEC の時に 54 kJ/mol, PC では 58 kJ/mol であり、両者に差はないと考えられる。以上から、高周波側の抵抗成分は電解液（特に溶媒）の性質に大きく依拠し、低周波側のそれは電解液よりも電極の性質に関連することが示唆された。

2.4 インピーダンスプロットの解釈 2

リチウムイオン電池の電極 | 電解質界面反応の素過程について、Bruce らは 1992 年に “adatom model” と名づけられる反応機構を提案している。このモデルでは、(1) 反応の初期に溶液中で溶媒和したリチウムイオンが電極表面に吸着・脱溶媒和 (adsorption, desolvation) し、(2) つづいて電極表面にあるリチウムイオンが表面サイトを移動し、固体内部に侵入する (lattice incor-

Fig. 7. Plots of interfacial resistance as a function of temperature in the form of Arrhenius manner. Panel (a) and (b) shows evolution of inverse resistance observed at higher and lower frequency regions, or semicircle A and B, respectively.

poration) というモデルである。本稿で紹介した $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ の電極反応を、この二つのステップからなるモデルに当てはめるとすれば、抵抗成分 R_A は電解液依存性が現れると考えられる脱溶媒和過程、抵抗成分 R_B はリチウムイオンが固体表面から内部に侵入する素過程に対応するものと考えられる。実際に脱溶媒和については Abe らがさまざまな電極に対して系統的な研究を報告している¹²⁾。一方、電極表面から内部に侵入する過程で現れる抵抗については、いまだ直接的な実験的検証例がない。しかし筆者らは、たとえば計算科学との連携によって定量的に議論することが可能であると考えている。たとえば Wang らがオリビン型酸化物電極について電極表面近傍でのリチウムの化学ポテンシャルを第一原理計算によって計算することを行っている^{13,14)}が、この結果を実験結果で得た活性化エネルギーと対比することが可能であると考えている。

以上、インピーダンスプロットのフィッティングから、電極 | 電解質界面での反応素過程を解釈する一連の作業について詳述したが、最後にインピーダンス解析は典型的な現象論解析であることを強調しておく。つまり、インピーダンス測定を一回行うだけで、素過程を帰属できることは不可能であり、さまざまな系の環境を設定し、インピーダンスプロットの変化から論理的推論を重ねていかなければならない。また、等価回路モデルによるフィッティングも明確な物理的意味を背景にしているわけではなく、現象を再現するように電気回路の理論式を適用しているにすぎない。したがって、フィッティング精度を複雑な回路モデルで向上させるよりも、できる限りシンプルな回路でスペクトル全体を説明できるようにすべきである。また、可能であれば直接的検証（電子顕微鏡や分光スペクトル、あるいは計算機シミュレーションなど）も併用して、抵抗成分の帰属を行うことが

Fig. 8. Schematic diagram of the lithium insertion reaction at electrode|electrolyte interface based on adatom model.¹¹⁾

必要であると考えられる。

3. ま と め

本稿では、リチウムイオン電池の電極反応解析という観点で、インピーダンス法が具体的にどのように適用されているかについて詳述した。リチウムイオン電池のように大気中の水分に敏感な系では、セルを分解することなく簡便かつほぼリアルタイム計測できるインピーダンス法は、反応解析の点で非常に強力なツールである。しかし、現象論的な方法であるため、具体的な物理的イメージを直接与えることはできず、研究者個人の創意工夫により帰納的推論を深めていく必要があることを述べた。

本稿で紹介した基礎研究だけではなく、インピーダンス法は非破壊の技術であることから、データを蓄積することによって電池内部の劣化・性能診断にも活用することができると考えられる。

以上のように、基礎・実用にわたって非常に重要な技

術であるインピーダンス法であるが、経験的な技術である側面も否めなく、長らく和書としては（筆者の知る限り）電気化学の教科書の一節に取り扱われる程度であった。その意味で、電気化学インピーダンス法について体系的かつわかりやすくまとめた和書⁹⁾が最近出版されたことは非常に意義深い。基盤知識の構築と応用研究への活用のサイクルによって、今後ますますインピーダンス法の重要性が高まることは間違いないであろう。

文 献

- 1) M.S. Wittingham : Science **192**, 1126 (1976).
- 2) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto and M. Wakihara : J. Phys. Chem. **B 107**, 10603 (2003).
- 3) P.N. Iyer and A.J. Smith : Acta Crystallogr. **23**, 740 (1967).
- 4) R.A. Dilanian, A. Yamamoto, F. Izumi and T. Kamiyama : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **341**, 225 (2000).
- 5) A. Nadiri, G. Le Flem and C. Delmas : J. Solid State Chem. **73**, 338 (1988).
- 6) M. Nakayama, K. Imaki, H. Ikuta, Y. Uchimoto and M. Wakihara : J. Phys. Chem. **B 106**, 6437 (2002).
- 7) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Y. Terada, T. Miyanaga and I. Watanabe : J. Phys. Chem. **B 107**, 10715 (2003).
- 8) M. Nakayama, K. Imaki, W. Ra, H. Ikuta, Y. Uchimoto and M. Wakihara : Chem. Mater **15**, 1728 (2003).
- 9) 板垣昌幸：“電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析” (丸善, 2008).
- 10) J.R. Macdonald : J. Electroanal. Chem. **307**, 1 (1991).
- 11) P.G. Bruce and M.Y. Saidi : J. Electroanal. Chem. **322**, 93 (1992).
- 12) T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama and Z. Ogumi : J. Electrochem. Soc. **151**, A1120 (2004).
- 13) L. Wang, F. Zhou and G. Ceder : Electrochem. Solid-State Lett. **11**, A94 (2008).
- 14) L. Wang, F. Zhou, Y.S. Meng and G. Ceder : Phys. Rev. **B 76**, 16435 (2007).