

環境・エネルギー問題の解決に役立つ
リチウムイオン電池の開発に向けて
— ハイレート化のために —

Lithium-ion-batteries of Next Generation
Contributing to Continuous Developments
— Focusing on Enhancement of Their Rate-performance —

小久見 善八*

Zempachi Ogumi

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

Abstract

Higher performance is required for lithium-ion-batteries in order to be applied to HEV and other field. It is important to clarify the slowest step of battery reactions and to enhance its rate. An interfacial lithium-ion transfer process is a candidate of rate determining step of the batteries. Activation energy of charge transfer reaction across the interface of $\text{LiCoO}_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ was estimated from AC impedance measurements and was ca. 60 kJ mol^{-1} . The value is larger than the values for diffusion and migration of lithium ion. Comparative studies changing the interface employing different kinds of electrolytes conductive for lithium ion such as $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$, $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$, $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$ (LLT), and OHARA glass revealed that the activation energy was ascribed to the lithium-ion transfer through the interface. This meant that a process of lattice rearrangement following the redox reactions of the host was fast for LiCoO_2 . The lithium-ion transfer across the interfaces, solid inorganic electrolyte/liquid electrolyte and solid inorganic electrolyte/polymer electrolyte, gave activation energy of ca. 60 kJ mol^{-1} and ca. 90 kJ mol^{-1} , respectively. This comparison shows that polymer electrolyte has a demerit of slow interfacial lithium-ion transfer, while polymer electrolyte has some merits on safety issues over liquid electrolyte. Commercially available lithium-ion-batteries show internal resistance of the value as small as less than $100 \text{ m}\Omega$, which is much smaller than the value obtained for interface of $\text{LiCoO}_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$. Extremely large interfacial area introduced by composite electrode using fine powders of active materials suppresses the explicit contribution of the impedance of interfacial-lithium-ion transfer to total impedance of commercial lithium-ion-batteries.

* 京都大学大学院 工学研究科 教授

1 はじめに

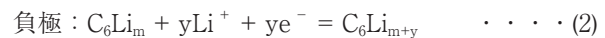
我が国の石油消費の20%を占める自動車の燃費の改善をはかることを目的に、固体高分子形燃料電池(PEFC)の自動車への利用を目指して、国を挙げての研究開発が進められている。自動車のWell-to-Wheel効率が14~15%と低い現状から、これを2倍の28~30%に上げることができれば、石油消費の10%の節減になり、それに対応するCO₂の放出も削減できる。これが現実となれば、COP-3の約束の達成を容易にするばかりでなく、都市環境の改善にも大きく貢献する。しかし、燃料電池自動車の開発には、PEFCの耐久性やコスト、燃料水素の製造・輸送・貯蔵などの課題が残されており、その本格的導入は2020年以降と目されている。このような状況にあって、自動車のWell-to-Wheel効率を高くする方法としてハイブリッド自動車(HEV)がある。トヨタの新形プリウスは10-15 mode 燃費は32%を達成している。これはガソリンエンジンを使うハイブリッド車であるが、主駆動源が燃料電池であろうとガソリンエンジンやディーゼルエンジンであろうと、二次電池を用いてハイブリッド化することは、主駆動源の作動を最適化出来るので、燃費の大幅な向上が期待されるとともに、排ガス処理の負担を軽減する。HEVは自動車による社会が直面する燃料資源の消費の削減と環境負荷の低減のために私たちが当面とりうる最も実現性の高い方法の一つである。

主駆動源の運転を最適条件に平準化するためには、負荷変動を二次電池が担わなければならない。したがって、HEV用の二次電池は過酷な使われ方をする。すなわち、HEVに用いる二次電池には、電気自動車用の電池と比較しても遙かに高い入出力密度と浅い充放電ではあるが極めて長いサイクル寿命が要求される。現行のHEVにはニッケル・水素蓄電池(Ni-MH蓄電池)が用いられている。しかし、Ni-MH蓄電池は技術の成熟度が高く、今後の大幅な入出力密度の向上と低コスト化には限界がある。一方、現行のリチウムイオン電池は安全性の点で大きな課題を抱えるが、極めて多様性に富み、その技術の飛躍的發展を今後も期待することが出来る。

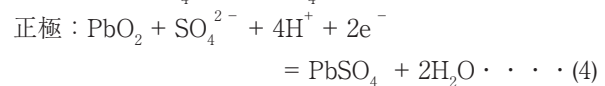
ここでは、HEVなどの高出力を要求する用途に適合するリチウムイオン電池のレート特性を向上させるために必要な、リチウムイオン電池の反応速度を律する界面イオン移動について筆者らの研究を例にとって解説する。

2 リチウムイオン電池の反応ステップ

グラファイトを負極に、LiCoO₂を正極に用いるリチウムイオン電池を例にとって放電反応を示すとFig.1のようになる。すなわち、正極では酸化物中のリチウムイオンが電解液に出て行く、あるいは、電解液から挿入される反応となる。一方、負極ではグラファイトへのリチウムイオンの挿入・脱離反応である。このように、リチウムイオン電池の充放電反応はイオン伝導相を介してリチウムイオンが正極と負極の間で移動する反応である。



一方、古い歴史を持つ鉛蓄電池の反応はFig.2に示すように、負極では固相のPbと固相のPbSO₄の間の変換反応、正極では固相のPbO₂と固相のPbSO₄との間の変換反応となり、充放電反応には結合の解裂と生成が含まれる。



ニカド電池でも、負極の反応はCdとCd(OH)₂の反応となり、やはり結合の解裂と生成を含む。一方正極の反応はNiOOHとNi(OH)₂との変換反応であり、H⁺の挿入・脱離と見なすことができる。リチウム電池の

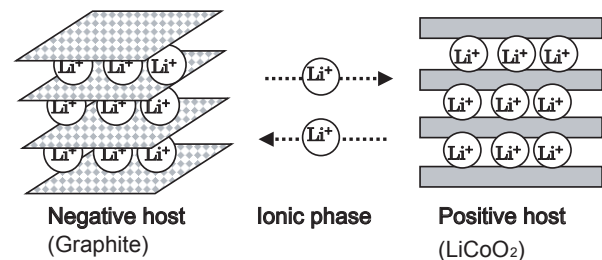


Fig. 1 Schematic reactions of lithium-ion batteries composed of graphite and LiCoO₂.

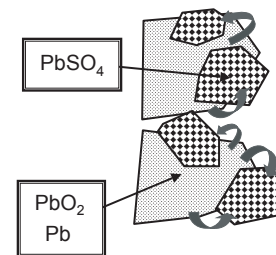


Fig. 2 Reactions in lead-acid batteries.

活物質の反応と似て、簡単なトポクテック反応となる。

リチウムイオン電池では、正極活物質、負極活物質、イオン伝導体相のすべての相でリチウム種は Li^+ である。それにも拘わらず、グラファイト- LiCoO_2 の系では約3.6 Vの起電力を示す。これは、 Li^+ の化学ポテンシャルが正極相と負極相で大きく異なるからである。すなわち、

$$(\phi^+ - \phi^-)F = \mu^+ - \mu^- \quad (5)$$

リチウム電池の中で放電反応が進行するときに、リチウムイオンが移動する過程を見てみよう。Fig. 3に示すように、

- (i) 負極グラファイト中の Li^+ が拡散して表面に到達する。
 - (ii) 表面に到達した Li^+ が電解液中へジャンプする。
 - (iii) 電気的中性を保つために e^- が負極集電体へ移動する。
 - (iv) グラファイトを構成する格子が荷電状態の変化によって再配列する。
 - (v) 電解液中を Li^+ がグラファイト側から LiCoO_2 側へ泳動する。
 - (vi) 表面に到達した Li^+ が LiCoO_2 中へジャンプする。
 - (vii) LiCoO_2 中を Li^+ が内部へ拡散する。
 - (viii) 電気的中性を保つために e^- が正極集電体から供給される。
 - (ix) LiCoO_2 格子が荷電状態の変化によって再配列する。
- これらのステップの中で(i)と(vii)のリチウムイオンの拡散は拡散パスを短くする、すなわち、粒子を小さくしたり、活物質層を薄くすることによって克服できる。(v)は電解質の導電率を上げたり、その厚さを薄くすることによって寄与を小さくできる。(iii)と(viii)はSchottky Barrierであるが、これは小さい

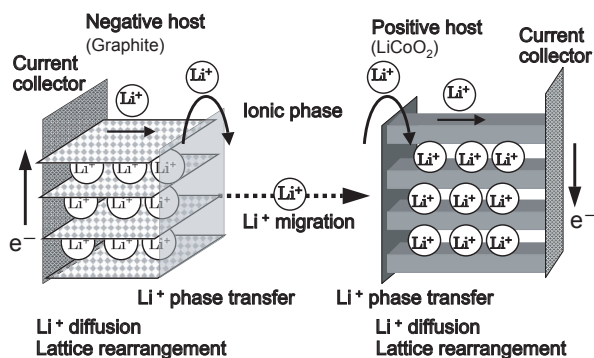


Fig. 3 Reaction steps of discharge of lithium-ion batteries composed of graphite and LiCoO_2 .

と考えられる。したがって、(ii)(vii)と(iv)(ix)の過程の速度が遅い可能性がある。

3 界面イオン移動

上述のように、界面を横切るイオンの移動とホストの酸化還元に伴う格子原子の再配列の二つの過程が電池反応の律速過程となる可能性、すなわち、電池の充放電レート特性を律する可能性がある。

3.1 酸化物活物質 / 電解液界面における電荷移動

現行のリチウムイオン電池の活物質として使われている LiCoO_2 を電極として選び、導電剤の添加による複雑さと電位分布による活性面積の曖昧さを防ぐために $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜電極を作製し、液体電解質と LiCoO_2 の電荷移動のインピーダンスを測定した。その結果電解液に $1 \text{ M LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ を用いた場合にFig. 4に示すような界面インピーダンスの電位依存性を示した。 Li^+ の挿入脱離が起こらない、すなわち、 LiCoO_2 の充放電反応が起こらない低電位ではインピーダンスが非常に大きい、充放電が進行する電位ではインピーダンスが小さくなる。しかし、その値は $1 \text{ k}\Omega$ 以上と大きくなる(電極面積は約 1.3 cm^2)。この値は市販リチウムイオン電池の内部抵抗が数十 $\text{m}\Omega$ であるのと比べると著しく高い値となる。これは、市販電池が $10 \mu\text{m}$ 程度の微粒子状の活物質を使用してこれを合剤電極とし、電池反応に関わる活性な表面積を著しく大きくしている、界面インピーダンスが内部抵抗として現れてこないからである。しかし、薄膜電池や電極合剤層を非常に薄くしたHEV用の高出入力電池では、幾何投影面積に対する活性表面積の比率が下がり、この界面電荷移動のインピーダンスが他のインピーダンス成分と比較して無視できない値になってくると考えられる。

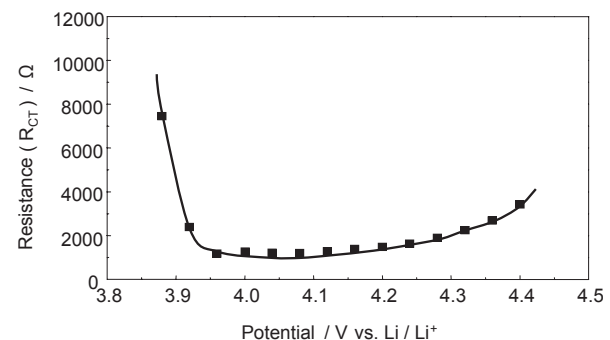


Fig. 4 Interfacial impedance at the interface between thin film of LiCoO_2 and $1 \text{ M LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$.

3.2 固体電解質 / 電解液界面におけるイオン移動

上述の $\text{LiCoO}_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ 界面の電荷移動インピーダンスは電解液中の LiCF_3SO_3 の濃度に依存するが、このことはここで測定されたインピーダンスが溶液中の化学種の関わる反応に起因することを強く示唆する。しかし、ホスト格子の再編過程に帰属される可能性も残る。このインピーダンスがリチウムイオンの界面移動に帰属されることを明らかにするために、格子の再編を伴わない界面イオン移動系を構築し、その界面イオンインピーダンスを測定した。 LiCF_3SO_3 を含むポリエチレンオキシド電解質 ($\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$) と高いリチウムイオン導電性を示すことが知られている無機固体結晶である $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$ (LLT) を用いて Fig. 5 に示すような電気化学系を構築した。この系では $\text{Li}/\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ と $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3/\text{LLT}$ の界面に加えて、 $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ と LLT のイオン導電に対する抵抗が含まれる。この系で Li 金属の背後に密着させた SUS 集電体間のインピーダンスを交流法で測定すると、Fig. 6 に示す結果が得られた。この二つの半円からなるインピーダンススペクトルを詳細に検討し、測定系のインピーダンス要素を二つの半円に振り分けた。その結果、 $\text{Li}/\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ 界面インピーダンス、 $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ と LLT のイオン移動抵抗に基づくインピーダンスはすべて高周波数側の半円弧に含まれることが明らかとなった。したがって、大きい半円が $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3/\text{LLT}$ の界面インピーダンスに帰属されることになる。このインピーダンスの値は $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 程度と非常に大きな値となり、Fig. 4 に示す $\text{LiCoO}_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ 界面のリチウムイオン移動のインピーダンスと同程度となる。この結果は、 $\text{LiCoO}_2/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ の系で測定した界面電荷移動の

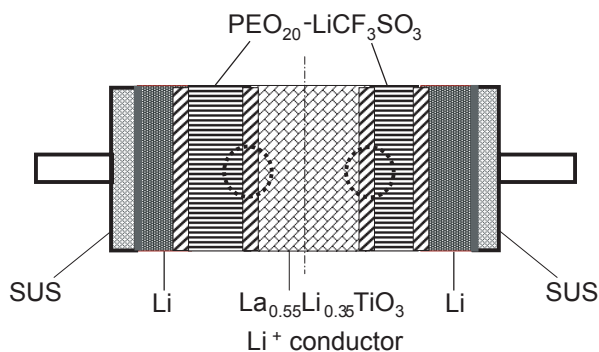


Fig. 5 Model interface composed of $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ and $\text{PEO}_{20}\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$.

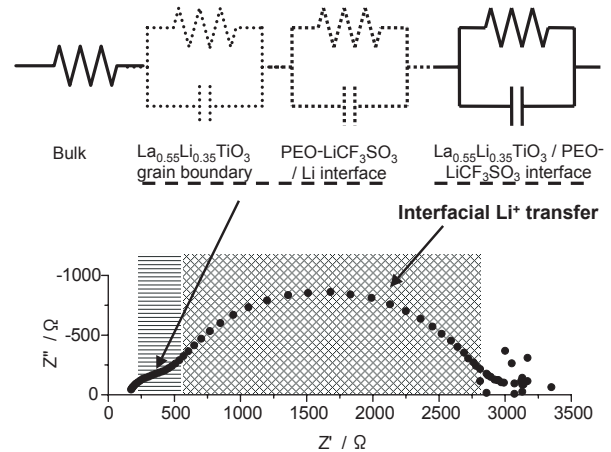


Fig. 6 Assignment of electrochemical impedance spectrum for the system of Fig. 5.

インピーダンスがこの界面を横切る Li^+ の移動過程、すなわち、リチウムイオンの相間移動過程に帰属されることを示している。

4 界面リチウムイオン移動反応のエネルギー障壁

上述の二つの系におけるリチウムイオンの界面を横切る過程のインピーダンスが大きく、リチウムイオン電池においてリチウムイオンの相間移動が電池の内部抵抗の大きな要因となる可能性が示された。リチウムイオン電池のレート特性を向上させるためには、リチウムイオンの相間移動過程のエネルギー障壁となる素過程を明らかにし、その素過程のエネルギー障壁を低くすることが望まれる。そこで、リチウムイオンの相間移動の律速となる素過程を明らかにするために、いくつかの相関移動系を構築した。固体リチウムイオン導電体として LLT の他に高いリチウムイオン導電性を示す結晶化ガラスである OHARA 社製のガラス電解質を用いた。これらとポリマー電解質、有機電解液を組み合わせると $\text{LLT}/\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{OHARA Glass}/\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LLT}/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ 、 $\text{OHARA Glass}/\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ の 4 つの系で界面イオン移動を調べた。界面の接触面積を厳密に規定することができないので、それぞれの系における活性化エネルギーを比較した。

それぞれの系における界面導電率（界面インピーダンスの逆数）を $1/T$ に対してプロットすると Fig. 7 および Fig. 8 に示すように直線が得られ、Arrhenius

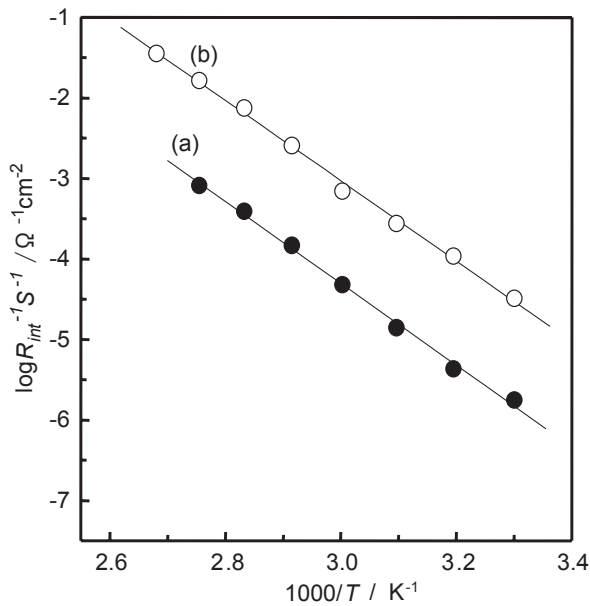


Fig. 7 Interfacial conductivities at interfaces (a) OHARA Glass / $\text{PEO}_{20}\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$ and (b) $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ / $\text{PEO}_{20}\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$.

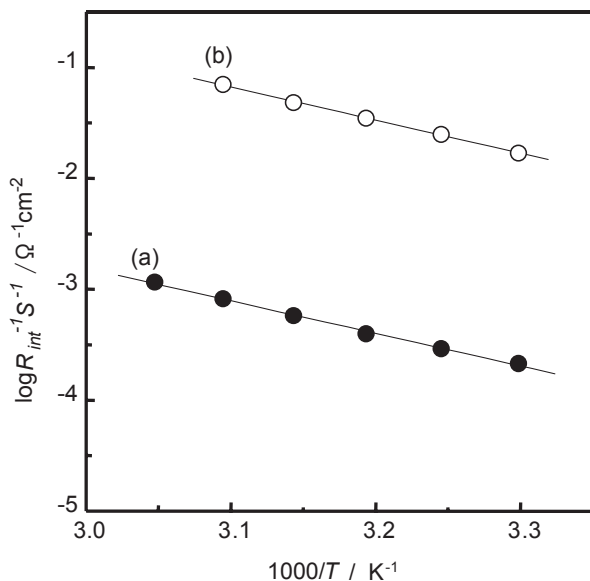


Fig. 8 Interfacial conductivities at interfaces (a): $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ / $\text{PC-LiCF}_3\text{SO}_3$ and (b): OHARA Glass / $\text{PC-LiCF}_3\text{SO}_3$.

挙動をすることが判る。その直線の勾配から界面イオン移動の活性化エネルギー、すなわち、エネルギー障壁の高さが評価される。その結果、図から明らかなよ

うに、大きな熱振動をする電解質側（ソフトな電解質側）に依存し、固体電解質側には依存しないことが判る。また、有機電解液ではいずれの固体電解質に対しても活性化エネルギーが約 55 kJ mol^{-1} となるのに対してポリマー電解液ではいずれの固体電解質に対しても約 95 kJ mol^{-1} と大きくなる。この結果はソフトな電解質側の性質に活性化エネルギー（エネルギー障壁の高さ）が依存することを示している。有機電解液を用いた詳細な検討結果、並びに、理論計算の結果から、脱溶媒和が大きなエネルギー障壁の原因となっていることが判っている。

界面イオン移動の活性化エネルギーを低下させるためにはリチウムイオンに対する溶媒和のエネルギーを低くすることが必要である。しかし、有機電解液やポリマー電解質がリチウムイオンを溶解・解離させてイオン伝導性を与えるのは主としてリチウムイオンに対する強い溶媒和に起因している。したがって、高いイオン伝導性を保持しながら、リチウムイオンの溶媒和エネルギーを低くするためには発想の転換が必要であろう。一方、イオン伝導の機構の異なるガラスや固体電解質を用いると界面イオン移動の活性化エネルギーが 30 kJ mol^{-1} となり、リチウムイオンの相間移動が速くなることが判っている。

ポリマー電解質を用いると活性化エネルギーが大きくなり、ハイレートのリチウムイオン電池とすることがより困難であることが判る。

5 おわりに

リチウムイオン電池は反応が極めてシンプルであり、すぐれた電池系である。今後も安全性に関する課題などを克服してその応用範囲を拡げていくと期待される。HEV や電動工具のようなハイレート充放電が要求される用途には、合剤層を薄くしなければならない。そのような電池では、界面イオン移動の遅れが問題となることも予想される。界面の増大と界面イオン移動の活性化障壁を低下させる工夫が今後必要となってくる。本稿がそのための指針を探るための一助となれば幸いである。

本研究の大部分は科学技術振興機構・戦略的創造研究の補助を得て行った研究の成果に基づいている。同機構に感謝する。