

多孔性電極内の内部抵抗 —電荷移動抵抗とイオン輸送抵抗を中心に—

Internal resistances in composite electrode : focusing on charge transfer resistances and ion transport resistances

安部 武志*

Takeshi Abe

Graduate School of Engineering, Kyoto University

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) have been used as power sources in electric vehicles (EVs) for these 10 years. To popularize EV, the increase of energy densities, longer cycle lives, and safety are required for LIB. In addition, rapid charge of LIB has been a key issue. To enhance the rate capability of LIB, the internal resistances of LIB must be decreased. Among the internal resistances, charge transfer resistances and ion transport resistances inside composite electrodes are dominant over other resistances. This review reports what are responsible for charge transfer resistances and ion transport resistances.

Key words : lithium-ion batteries, rapid charge, charge transfer resistance, ion transport resistance

1 はじめに

リチウムイオン電池は小型携帯機器用から電気自動車用電源、また、最近では再生可能エネルギーのための蓄電デバイスとして幅広く使用されている。黒鉛負極とリチウム含有遷移金属酸化物正極を用いたリチウムイオン電池のエネルギー密度は 300 Wh kg^{-1} に近い値を示す。電気自動車用電源としてのリチウムイオン電池をより高性能化するためには、さらなるエネルギー

密度の向上に加えて、急速充電性能の向上が求められている。リチウムイオン電池のレート特性を向上させるためには内部抵抗の低減が必要であるが、電極の内部抵抗については未知な点が多い。

リチウムイオン電池の合剤電極は活物質、粘結剤、導電助剤からなり、電極密度を向上させることにより電池容量を向上させてきた。この合剤電極中の内部抵抗は、電子移動抵抗とイオン輸送抵抗に大別される(図1)。前者は、①集電体と電極間と②電極内の電子移動抵抗に分けることができ、後者については、③合剤電極中の(溶媒和)リチウムイオンとアニオンの輸送

* 京都大学大学院工学研究科

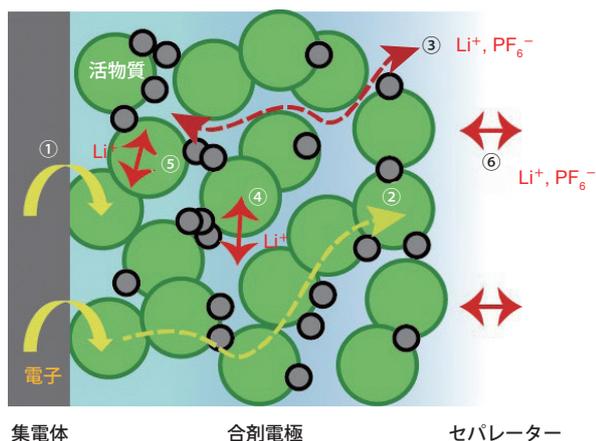


図1 合剤電極中のイオンと電子の移動抵抗。

抵抗、④活物質に挿入脱離するときのリチウムイオン移動抵抗、⑤活物質粒子内のリチウムイオンの拡散抵抗、⑥セパレータ中の（溶媒和）リチウムイオンとアニオンの輸送抵抗に分けることができる。電子移動抵抗はイオン移動抵抗と比較すると小さい。また、活物質の表面や集電体に炭素をコートすることなどにより電子移動抵抗の低減をはかっている。イオン移動抵抗のうち、活物質粒子内の拡散抵抗については多様な方法で活物質中のリチウムイオンの拡散定数が報告されているが、測定手法に大きく依存し、その値は数桁の幅があり、どの値が信頼できるかの判断が難しい。粒子内のリチウムイオンの移動速度をもっとも良く理解できる手法として単粒子測定がある。東北大学の内田らによりリチウムイオン電池の活物質に初めて適用¹⁾された。この単粒子を用いた充放電測定から、黒鉛²⁾では1000Cの、 LiCoO_2 ³⁾では300Cの放電反応が可能であることが示されており、リチウムイオン電池で用いられている活物質中のリチウムイオン拡散は十分に速いことが分かる。また、セパレータ中のイオン輸送抵抗については、セパレータの多孔性と厚みに依存し、近年では非常に薄いセパレータを利用することにより、イオン輸送抵抗の低減がはかられている。残った内部抵抗の③と④については、以下で基礎的に検討した結果について、主に我々の成果を中心に記載する。

2 電荷移動抵抗

2.1 活性化エネルギー

リチウムイオンは硬いルイス酸であるため、電解液中では炭酸エチレン (EC) などのルイス塩基の溶媒に溶媒和されている状態にある。この溶媒和されている

状態から活物質にリチウムイオンが挿入するときには脱溶媒和過程が必要であり、我々は脱溶媒和に起因する活性化障壁があることを明確にしてきた。その模式図を図2に示した。

黒鉛にリチウムイオンが電気化学的に挿入する場合、脱溶媒和反応以外に黒鉛層間が広がるためのエネルギーを考慮する必要がある。そこで、黒鉛電極にリチウムイオンのみが挿入する場合と溶媒和リチウムイオンが挿入する場合を比較し、交流インピーダンス法を用いて活性化エネルギーを調べた結果、脱溶媒和過程を経る場合では活性化エネルギーは50–60 kJ mol^{-1} の値を取るのに対して、溶媒和リチウムイオンの挿入のような脱溶媒和反応が進行しない場合は25 kJ mol^{-1} 程度の値を示すことがわかった⁴⁾。この活性化エネルギーの差は25～30 kJ mol^{-1} となり非常に大きい。また、リチウムイオンのみが挿入する場合、黒鉛層間の距離は0.335 nmから0.370 nmとなり10%ほど広がるのに対し、溶媒和リチウムイオン（溶媒には1,2-ジメトキシエタンおよびジメチルスホキシドを用いた）が挿入する場合は0.335 nmから1.12 nmとなる。このことを考えると、黒鉛層間が広がるエネルギーが活性化エネルギーに寄与しているとは考えにくく、脱溶媒和起因による活性化エネルギーであることがわかる。

黒鉛負極では表面皮膜 (SEI) の影響を受けるため、モデル界面を用いることにより、活性化エネルギーの詳細について調べた。モデル界面はリチウムイオン伝導性固体電解質である $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ (LLTO) などを用い、4電極式セルにより固体電解質 | 電解液のモデル界面を構築した。電解液に用いる溶媒をECと炭酸ジメチル (DMC) とし、これらの体積混合比を変えることにより溶媒の影響を検討した。その結果、活性

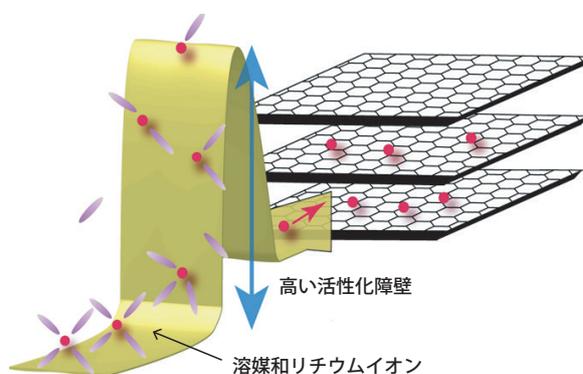


図2 黒鉛電極へ脱溶媒和過程を経てリチウムイオンが挿入する模式図。

化エネルギーは電解液中のルイス塩基性のより強い溶媒である EC に依存することが明らかとなり、また、最後の脱溶媒和反応が活性化障壁を決定することも明確にした⁵⁾ (図3)。

以上の結果から、EC系電解液中での活物質へのリチウムイオン移動抵抗に起因する活性化エネルギーは EC の最後の脱溶媒和により決まることが分かった。活性化エネルギーに対する SEI の影響の詳細については、これまで調べてきた⁶⁾ が、特に合剤電極ではエイジングの条件により SEI の質が変わるため、より詳細に検討する必要がある。

2.2. 反応サイト数

黒鉛へのリチウムイオン移動（電荷移動）抵抗を R_{ct} とすると、

$$1/R_{ct} = A \exp(-E_a/RT) \quad (i)$$

と記載できる。ここで、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。電荷移動抵抗の低減をはかるためには A を増加させるか E_a を低減することが必要である。上述の議論から EC系電解液中では E_a の低減は難しいことがわかる。そこで、反応サイト数に関連する A についての知見を得るために、次の測定を行った⁷⁾。

モデル電極として高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) の基底（ベール）面を用いた。このベール面に対して、ヘキサアンミンルテニウムイオン ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) を用いて、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ の電子移動速度をサイクリッ

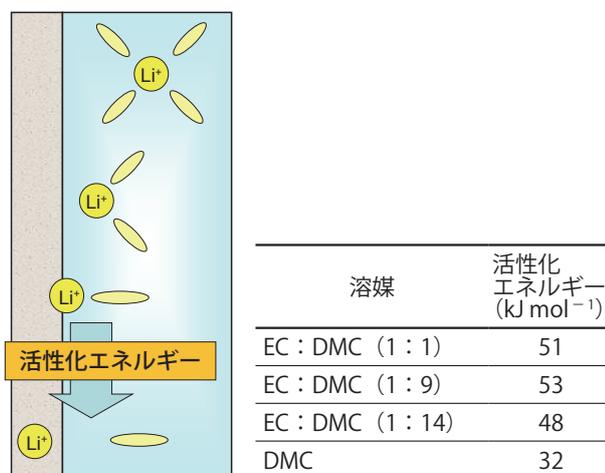


図3 固体電解質と電解液界面でのリチウムイオン移動の模式図と EC + DMC の混合溶媒系電解液中の活性化エネルギー。

クボルタンメトリーにより評価した。なお、この反応は外圏反応である。また、同様の測定を研磨したグラッシカーボンにより行った。研磨したグラッシカーボン上ではエッジ面だけが露わになっていると仮定して、この値を純エッジ面での測定値 k_{edge}^0 とした。グレードの異なる HOPG を用いる、もしくは HOPG のベール面を劈開することによりエッジの量は変化する。図4にサイクリックボルタモグラムの実測とシミュレーションによるフィッティング結果を示す。また、図中の数値は速度定数 k^0 を表し、 $k^0 = f_{edge} k_{edge}^0$ により、エッジ面の存在割合 f_{edge} を求めた。その値も図中に示している。これらの値は過去の報告^{8,9)} とも良い一致を示す。HOPG のベール面上でのエッジの割合に対して、交流インピーダンス法により求めた電荷移動抵抗 R_{ct} をプロットしたものを図5に示した。

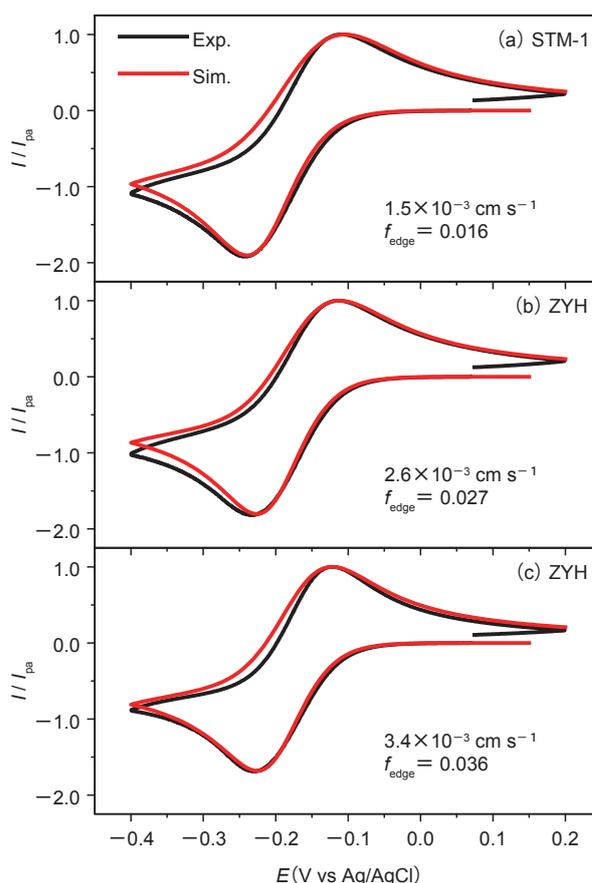


図4 $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ を含む $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ 水溶液中における高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) ベール面電極のサイクリックボルタモグラム。掃引速度 100 mV s^{-1} 、赤線はシミュレーションによるフィッティングを示す。STM-1、ZYH は HOPG のグレードを示し、STM-1 グレードは ZYH グレードよりもエッジ面が少ない。

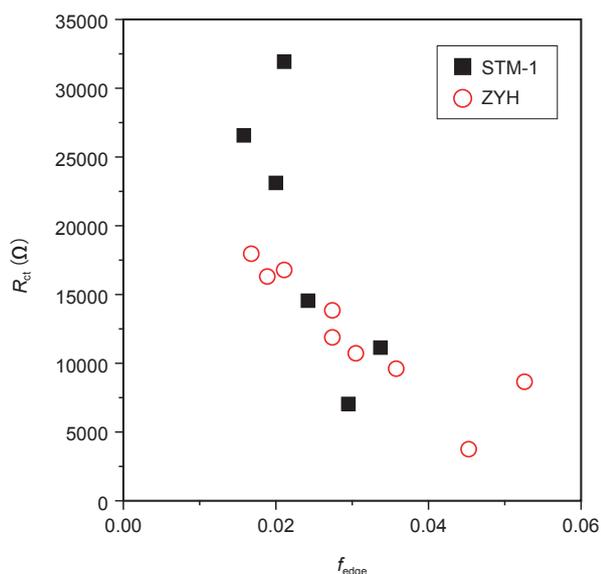


図5 高配向性熱分解黒鉛(HOPG)ベーサル面におけるエッジ面存在割合(f_{edge})とリチウムイオン挿入反応の電荷移動抵抗(R_{ct})の関係。

反比例の関係にあることがわかり、式(i)に従っていることがわかる。これより、黒鉛表面に存在するエッジ面量が頻度因子を決定することがわかった。また、ベーサル面の幾何学的な面積から、エッジ面の抵抗を求めた結果、約 $200 \Omega \text{cm}^2$ であることがわかった(ただし、この R_{ct} はLi金属基準で0.2Vの値のものである)。この手法を合剤電極に適用できれば、合剤電極の R_{ct} を予測することが可能となるが、エッジ面が大量に存在する合剤電極では使用することができない。そのため、 f_{edge} と相関性のある電気二重層容量を測定するなど、別の手法でエッジ面を定量することが必要となるがここでは割愛する。

3 多孔性電極中のイオン輸送抵抗

合剤電極はマクロ孔(50–1000 nm)、メソ孔(2–50 nm)、ミクロ孔(0.2–2 nm)からなる多孔性電極であり、その階層構造による影響を明確に調べることは容易ではなく、合剤内イオン輸送挙動を詳細に調べることは難しい。また、合剤中のイオン輸送については、粘結剤、導電助剤および活物質表面の物性にも影響を受ける。これまで合剤電極内部におけるイオン輸送挙動を直接観察する手法は確立されておらず、合剤電極内のイオン伝導度を屈曲度や多孔度、Bruggeman指数などと電解液バルクの比イオン伝導度から幾何学的に求める方法がとられている。この方法では細孔内

でも電解液の比イオン伝導度はバルクと変わらないという前提があるため、未知因子を構造平均パラメータに押しつけているに過ぎず、実際に合剤内イオン輸送挙動を測定できているとは言い難い。そこで、ここでは均一な多孔性材料を用いて、細孔径とイオン伝導度の相関性について調べた結果を紹介する¹⁰⁾。

一次元貫通孔をもつモデル材料として、均一な細孔が規則的に配列した陽極酸化ナノポーラスアルミナ(APA)膜を作製した。なお、作製方法については益田らの過去の論文¹¹⁾を参考にした。純度99.999%のアルミニウム板を電解研磨後、 0.3 mol dm^{-3} のシュウ酸中で2段階の陽極酸化を行った後、化学エッチングによりアルミニウム層とバリアー層を除去することにより自立したAPA膜を得た。得られたAPA膜の表面と裏面のFE-SEM像からは規則的なハニカム構造が得られており、細孔径は約60 nm、膜厚は110 μm であり、厚い合剤電極層を想定したものが得られた(図6)。さらに、得られたAPA膜に原子層堆積(ALD)法により細孔内にアルミナを被覆することにより小孔径化、化学エッチングにより大孔径化を行い、様々な細孔径を有するAPA膜を得た。これらのAPA膜を用いて、図7のようなセルを構築し、交流インピーダンス測定を行った。

図8に細孔径60 nmのAPA膜のナイキストプロットを示す。高周波数側に伸びた円弧成分が見られた。このような挙動はAPA膜を用いた場合のみ見られたことから、細孔内をイオンが通過するときの抵抗に起因するものとした。APA膜は細孔が規則配列しており、幾何学的に細孔内のみ存在する電解液の比イオン伝導度を計算した。すなわち、細孔径と孔間距離、厚みが分かると計算ができる。得られた比イオン伝導度と濃淡電池測定から得たリチウムイオン輸率を表1に示す。比イオン伝導度は細孔径によらず一定の値を示した。さらに、電解液バルクの比イオン伝導度を調べた結果、 7.6 mS cm^{-1} であったことから、細孔内で比イオン伝導度が1桁以上低下していることが明らかとなった。一方、リチウムイオン輸率はいずれも0.34程度であり、電解液バルクの値とほぼ同程度であった。これらの結果を検討するために、溶媒やリチウム塩を変えたところ、同様の結果を示した。さらに濃度を $0.01 \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$ に変えた電解液で比イオン伝導度を求めたところ、いずれも電解液バルクに対して1桁以上低下した。また、活性化エネルギーに関しては電解液バルクとほぼ同じ値であった。濃度や細孔径によらずAPA膜の細孔内でのイオン輸送機構は電解液バ

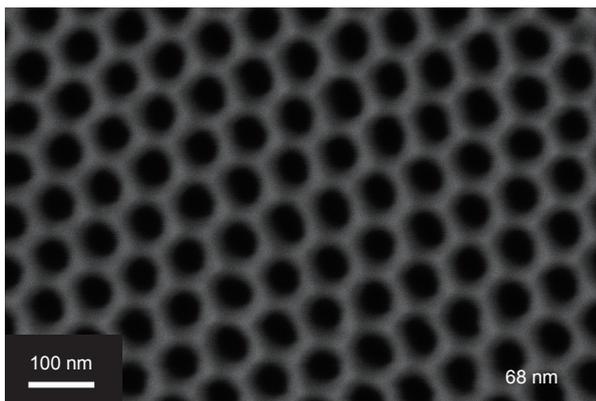


図6 APA膜のSEM像.

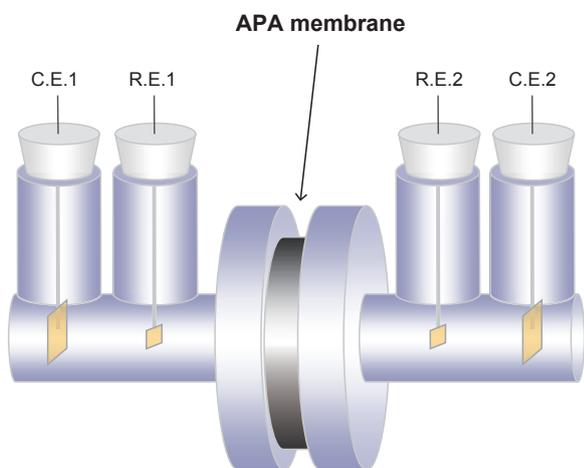


図7 APA膜をはさんだ四電極式セル. C.E.とR.E.はそれぞれ対極, 参照極を示す.

ルクと同様であると考え、この比イオン伝導度の低下はメソ～マクロ細孔内でイオン輸送可能な領域が何らかの要因で低減していることが示唆された。

次に比較的大きな細孔径を有するAPA膜を作製(135 nm, 185 nm, 250 nm)し、イオン輸送挙動を調べた結果、比イオン伝導度が低下しない細孔径が約150-200 nm程度であることが分かった。また、APA膜の壁面に酸化スズをALD法によりコートした結果、イオン伝導性が向上することも明確となった。これらのことから、合剤電極中のイオン輸送抵抗を低減するためには、細孔径の制御および表面コートが有効であることが示唆された。今後、このAPA膜を用いた測定手法により、合剤電極中のバインダーや導電助剤の影響についても調べる予定である。

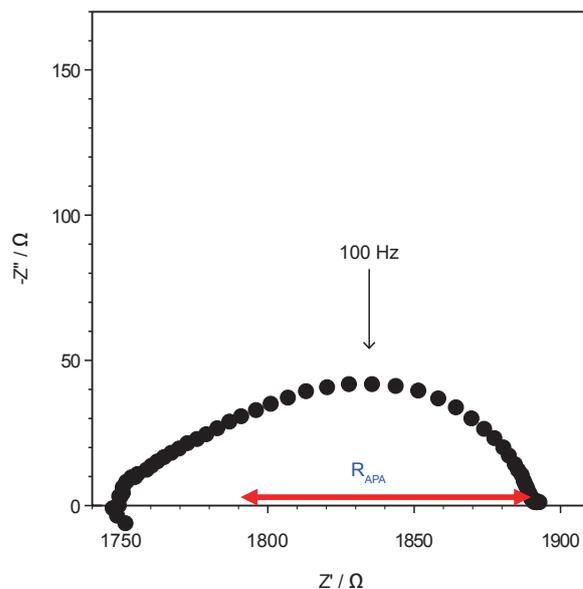


図8 細孔径60 nmのAPA膜の四電極式セルのナイキストプロット.

表1 細孔径と比イオン伝導度, リチウムイオン輸率.

Pore size / nm	κ / mS cm^{-1}	t_{Li^+}
68	0.48	0.34
60	0.55	0.34
35	0.46	0.34
27	0.44	0.33

4 おわりに

合剤電極内の内部抵抗について基礎的に調べた結果を紹介した。電荷移動抵抗については活性化エネルギーの大幅な低減をはかることは難しいため、抵抗低減のためには頻度因子項を増加させる必要がある。なお、脱溶媒和過程が不要な全固体電池では、黒鉛電極へのリチウムイオン移動抵抗に起因する活性化エネルギーは 30 kJmol^{-1} 程度となり、頻度因子が同程度であれば液系よりもレート性能を向上させることが可能であろう。合剤電極中のイオン輸送抵抗については、細孔径をどの程度にすればバルクのイオン伝導性と同等になるかは明らかとなったが、メソ孔、ミクロ孔中のイオン輸送抵抗を向上させる設計指針はまだ明確には得られていない。今後のより詳細な検討が必要である。

謝 辞

本研究の内容の一部は JST, CREST (多孔性電極中のイオン輸送現象の解明と高出力電池への展開: 研究代表者 安部武志) の支援を受けたものである。

参考文献

1. I. Uchida, H. Fujiyoshi, and S. Waki, *J. Power Sources*, **68**, 139–144 (1997)
2. K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, and K. Kanamura, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8646–8650 (2010)
3. K. Dokko, N. Nakata, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **189**, 783–785 (2009)
4. T. Abe, H. Fukuda, M. Inaba, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120–A1123 (2004)
5. Y. Yamada, F. Sagane, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14528–14532 (2009)
6. Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Langmuir*, **25**, 12766–12770 (2009)
7. Y. Yamada, K. Miyazaki, and T. Abe, *Langmuir*, **26**, 14990–14994 (2010)
8. H. Chang and A. J. Bard, *Langmuir*, **7**, 1143–1153 (1991)
9. M. T. McDermott and R. L. McCreery, *Langmuir*, **10**, 4307–4314 (1994)
10. T. Fukutsuka, K. Koyamada, S. Maruyama, K. Miyazaki, and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **199**, 380–11.
11. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466–1468(1995)