

## 9. リチウム電池におけるイオン移動

研究代表者 京都大学 小久見善八

### 1. はじめに

高性能リチウム二次電池は約 10 年前に開発されて以来ポータブル電子機器の電源として不可欠のものとなり、その進歩はめざましい。従来の二次電池に対するイメージを塗り替えるような高いエネルギー密度が期待されるこのリチウム二次電池は、環境・資源の問題の解決にも大きな期待がもたれている。化石燃料の総合エネルギー利用効率を向上することによって資源消費と環境負荷の飛躍的低減を目指した電気自動車やハイブリッド車の駆動源として二次電池は不可欠であり、また、高性能電池を用いる電力貯蔵による電力負荷平準はエネルギー変換効率の上昇が期待される。これらの用途のためには二次電池の大型化と更なる高性能化が必要であり、大型・高性能のリチウム二次電池の開発を目指して、世界中で官民をあげて鎬を削る状況にある。

現在実用化されているリチウム二次電池は炭素材料を負極に用いるリチウムイオン電池であり、今後も大型高性能電池の中では主流となると予想され、その発展が期待されている。リチウム二次電池に関する研究・開発は、大学、研究機関による新規材料の探索と企業による製造技術の改善による高性能化がこれまで中心となってきた。その反応を中心に据えた研究は少ない。リチウムイオン電池の更なる高性能化のためには、その反応の正確な把握が不可欠であり、本研究ではリチウムイオン電池の充放電反応の本質でありながら全く見過ごされてきた界面リチウムイオン移動に着目し、界面イオン移動のダイナミクスの解明によるリチウムイオン二次電池の飛躍的進歩に資することを目的としている。

### 2. リチウム二次電池の反応

リチウムイオン電池はその原理を図 1 に示すように、電池を構成する正極、負極、電解質の各相におけるリチウム種はすべてリチウムイオンで存在する。それにも拘わらず、実用リチウムイオン電池 graphite/electrolyte/ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  系では約 4 V の起電力が得られる。これは熱力学的には

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{Li}^+}^- &= \bar{\mu}_{\text{Li}^+}^+ = \bar{\mu}_{\text{Li}^+}^0 & (1) \\ \bar{\mu}_{\text{Li}^+}^- &= \bar{\mu}_{\text{Li}^+}^+ + zF\phi & (2) \end{aligned}$$

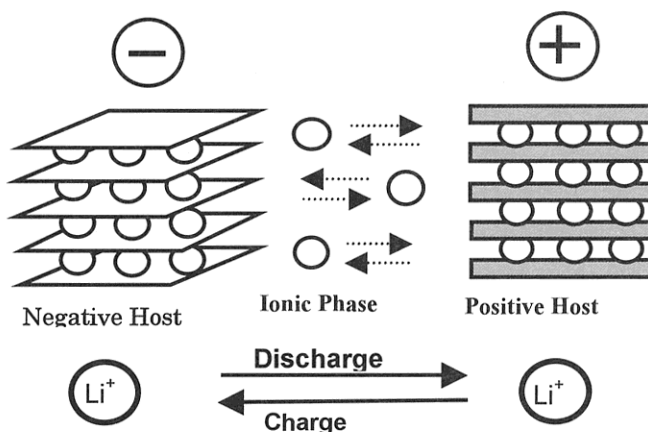


図 1 リチウムイオン電池の原理

で示されるように、各相の  $\text{Li}^+$  の化学ポテンシャル  $\bar{\mu}_{\text{Li}^+}$  の差が内部電位  $\phi$  の差を生じているためである。したがって、リチウムイオン電池の反応は、放電では電解質相を経由して負極グラファイト中の  $\text{Li}^+$  が正極  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  への移動であり、充電反応はその逆に正極  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  から負極グラファイト中への  $\text{Li}^+$  の移動である。この移動には  $\text{Li}^+$  の正極/電解質、負極/電解質界面を通

しての移動が必須である。

### 3. 界面イオン移動

リチウムイオン電池における界面イオン移動は、負極、正極中のホスト格子の酸化還元反応、すなわち、ホスト格子と集電体との間の電子授受と酸化還元反応の伝搬のための電子のホスト格子中の移動を伴う。したがって、リチウム電池の反応の進行には図2に示すように界面を横切るLi<sup>+</sup>の移動、ホスト格子の再配列とその伝搬、電子のホスト格子内での移動、Li<sup>+</sup>の層間での移動の各反応ステップが考えられる。これらのステップの中で、このような反応ステップにおける律速段階を明らかにし、界面リチウムイオン移動の寄与を明らかにするとともに、界面移動速度を向上させるための方向を明らかにすることを目指した。

#### 3. 1 リチウム二次電池の正極における界面インピーダンス

レーザーアブレーション法(PLD)でPt基板上に作製した層状酸化物であるLiCoO<sub>2</sub>と電解液との間の界面インピーダンスをAC Impedanceを用いて測定すると図3のようなスペクトルが得られる。このスペクトルには、表1に示した各ステップの中で、Metal/Oxide界面の電子移動、Oxide中の電子移動とそれに伴う結晶格子の変化、Oxide/Electrolyte界面を横切るリチウムイオン移動の寄与が大きく、その他の寄与は小さいと推定される。図3の結果が示すように、このインピーダンスは溶液中の塩の濃度に依存する事から、溶液中のイオンが関与する過程が図3に観測され

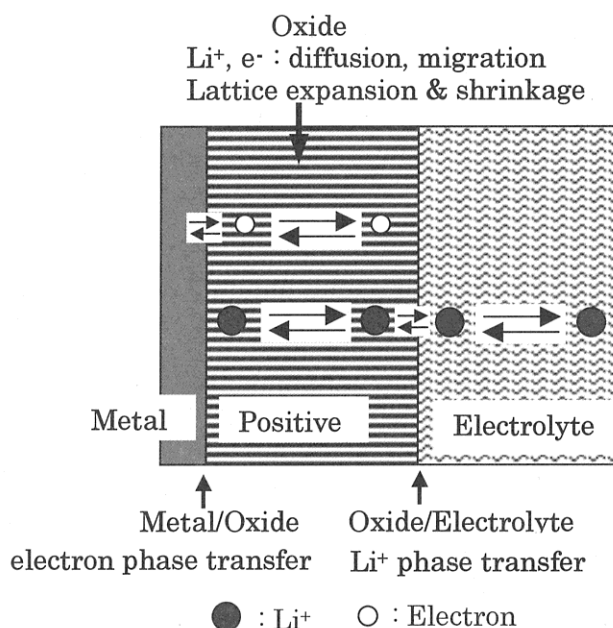


図2 層状正極酸化物の酸化還元に伴う反応

表1 リチウムイオン電池の酸化物正極における反応ステップ

1. 電解質中のLi<sup>+</sup>の移動 イオン導電率  $i\sigma_{Li}$
2. 電解質/酸化物界面Li<sup>+</sup>のイオン移動:  $PT\sigma_{Li}$
3. 酸化物中のLi<sup>+</sup>の移動 (酸化物のイオン導電率):  ${}^sD_{Li^+} (i\sigma_{Ox})$
4. 酸化物の格子の再配列:  $RO\sigma_{Lat}$
5. 酸化物中の電子の移動: 酸化物の電子導電率  $e\sigma_{Ox}$
6. 酸化物/金属集電体界面の電子移動:  $e/e\sigma_{CT}$

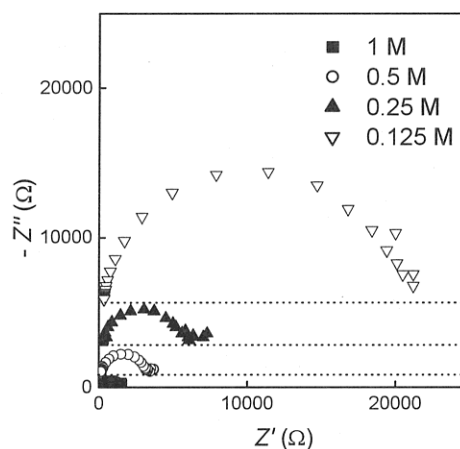


図3 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> thin film/electrolyte(PC) 界面における AC Impedance Spectra

るインピーダンスの要因となっていることを示し、Oxide/Electrolyte 界面でのイオン移動過程のインピーダンスを強く示唆する。

### 3. 2 電子移動を伴わないモデル系での界面インピーダンス

図3に示されるインピーダンスはその大きさが大きく、電池の内部抵抗の主な要因となる。そこで、このインピーダンスを生ずるステップを明らかにし、その低減の方法を開発するために、電子移動の関与しないセラミック電解質 ( $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ ) とポリマー電解質 ( $\text{PEO}\cdot\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) を用い、図4に示す電解質/電解質界面のモデルセルを構築した。この系の AC インピーダンススペクトルを図5に示す。この系では、Li/ポリマー電解質、 $\text{La}_{0.65}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ /ポリマー電解質の二つの界面インピーダンスと用いた  $\text{PEO}\cdot\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ポリマー電解質と  $\text{La}_{0.65}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$  自身のイオン伝導に関するインピーダンスが関与するが、詳細な検討の結果、約 100 Hz に特性周波数を持つ半円弧が界面インピーダンスに対応し、特性周波数 10 kHz の半円弧が他の成分に対応することが分かった。この結果を考慮すると、図3に現れる濃度に依存する半円弧は  $\text{LiCoO}_2$ /電解液界面を横切る  $\text{Li}^+$  の相間移動のインピー

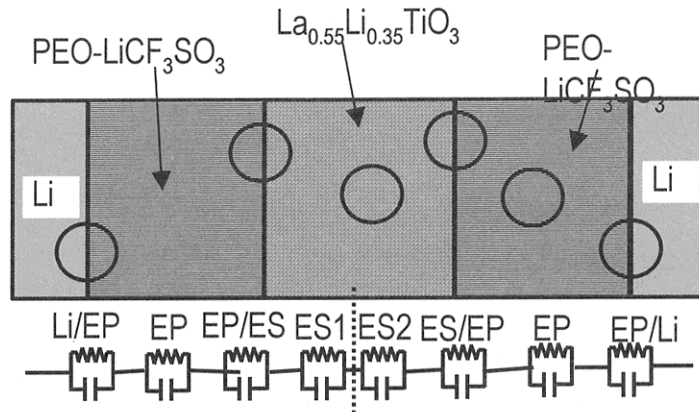


図4  $\text{La}_{0.65}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$  を用いた界面イオン移動のモデル系

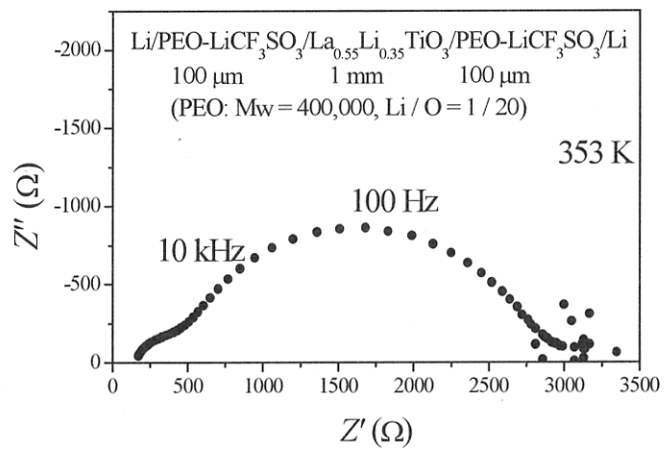


図5  $\text{Li}/\text{PEO}\cdot\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3/\text{PEO}\cdot\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Li}$  系のインピーダンススペクトル

ーダンスを表すことが明らかになった。これより、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  正極では  $\text{Li}^+$  イオンの酸化物相/電解質相の間の相間移動が遅いことが明らかとなった。リチウムイオン電池の出力特性を向上させるためにはこの反応ステップの速度の増大が不可欠である。

### 4. 界面イオン移動とそれに伴う宿主内酸化還元反応による結晶構造の変化

層状構造酸化物へのリチウムイオンの挿入に伴う宿主格子の酸化還元反応と格子の変化を検討し、酸化物/電解質界面における  $\text{Li}^+$  の移動に関する固体酸化物側の寄与を調べた。

モデル酸化物として  $\text{Li}^+$  の挿入による層間の拡大の大きい  $\text{MoO}_3$  を用いた。PLD 法で作製した

MoO<sub>3</sub>は図6に示すように、2.77 Vに Li<sup>+</sup>挿入に帰属される還元ピークが見られる。

Li<sub>0.25</sub>MoO<sub>3</sub> まで進むこの Li<sup>+</sup>挿入反応は不可逆反応であり、挿入によって隣り合う2つの層の層間が広がる。TEM のマイクログリッド上に析出させた MoO<sub>3</sub> に 2.77 V で Li<sup>+</sup> を挿入して生成する2相共存領域と考えられる Li<sub>x(-0.1)</sub>MoO<sub>3</sub> の TEM 像を図7, 8に示す。

図からつぎのことが分かる。

- ① Li<sup>+</sup>の挿入により隣接する2層が層間拡大する。
  - ② Li<sup>+</sup>の挿入が edge 面から起こるとその挿入は層を貫通するまで進む。
  - ③ 層間拡大した2層がランダムに分布する。
- ②の結果は、MoO<sub>3</sub> を用いた場合、
- 挿入された Li<sup>+</sup>の層内拡散が速い、
  - Li<sup>+</sup>挿入によるホスト格子の再配列が十分に速い

ことを示す。

さらに、この MoO<sub>3</sub> に Li<sup>+</sup> を 2.70 V までを挿入して単一相となる領域を出現させた状態で観察した TEM 像を図9に示す。図に示すように、挿入反応が図7で示すステップを経て進展するなら発生すると推定される相欠陥が多数観察され、反応の進行が図7の過程を経ることが確認された。さらに、相欠陥は 2000 Å 以上の長さで連続しており、単結晶の層方向に沿ってその全長にわたって連続していると推定される。これは、Li<sup>+</sup> の挿入に伴って進行する Li<sup>+</sup> 拡散と格子の再配列が速いことを強く支持している。これらの結果は、層状酸化物の相変化に対して新しいモデルの提案に結びつくものであり、基礎研究としても非常に興味深い。

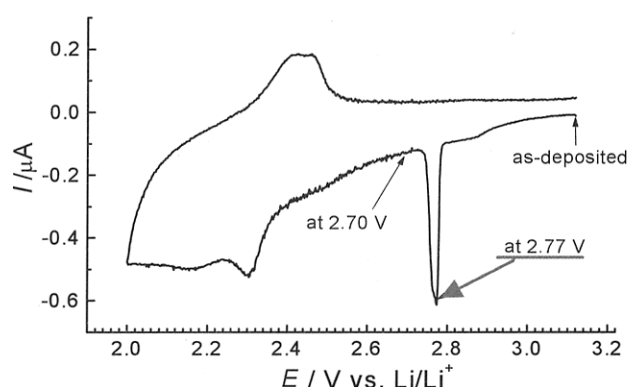


図6 PLD 法で作製した MoO<sub>3</sub> 薄膜の CV (First cycle)

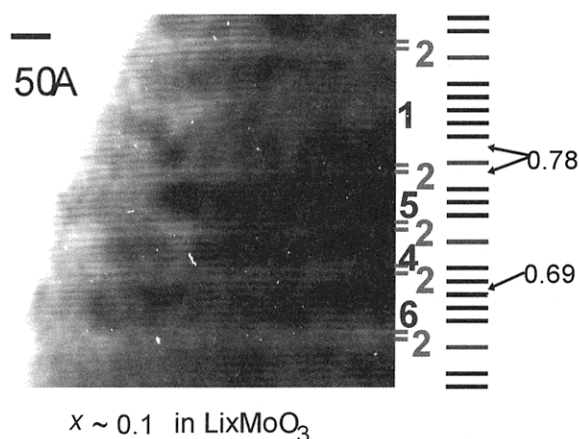


図7 リチウムを挿入した WO<sub>3</sub> の TEM 像

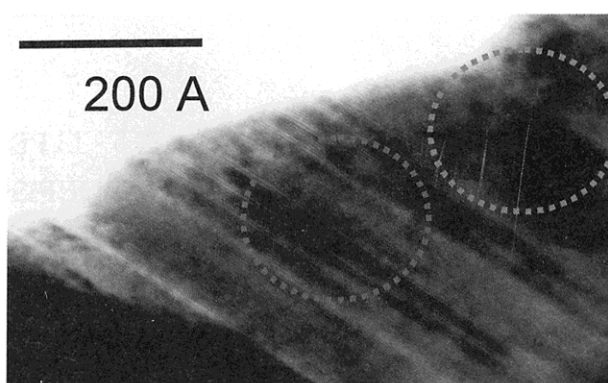


図8 リチウムを挿入した MoO<sub>3</sub> の TEM 像 (図7の拡大)

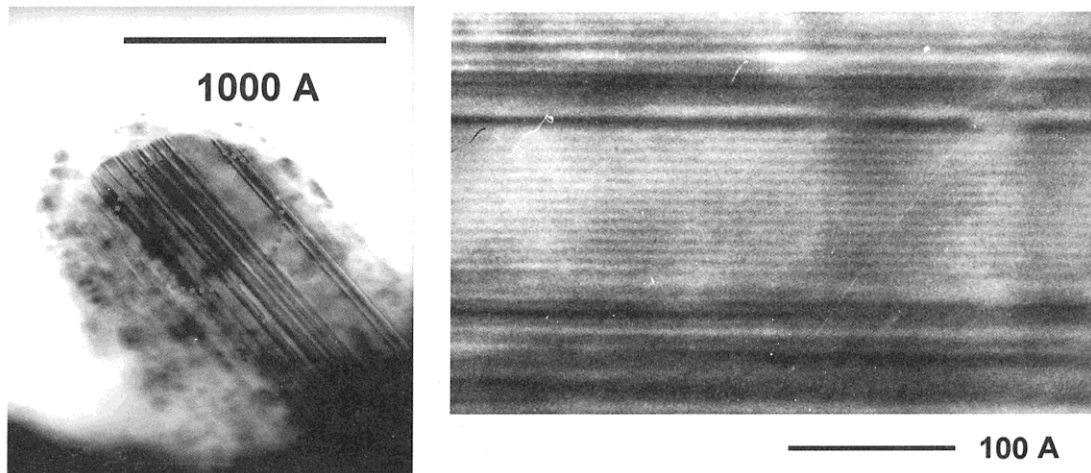


図9 2.70 VでLi<sup>+</sup>を挿入した L<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (x ~ 0.3) のTEM像

## 5. 今後の展開

MoO<sub>3</sub>をモデル酸化物とする研究の結果を対比させることによって、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>のような層状酸化物正極では格子の再配列、Li<sup>+</sup>の拡散は比較的速く、酸化物／電解質界面を横切るLi<sup>+</sup>の相間移動が律速となることが明らかとなった。グラファイトを用いる負極でも同様のLi<sup>+</sup>相間移動のダイナミクスが予測される。この成果に基づき、相間移動のエネルギー障壁を明らかにして、界面修飾などの手法によってそれを低減してリチウム二次電池のダイナミクスの向上を図るための指針を得ることを目指す。これによって、内部抵抗の小さい、大きな出・入力が可能となるリチウム二次電池の開発に結びつける。これは極端な高レート特性を要求するハイブリッド車にリチウム二次電池を利用する道を開くことになる。