

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23561015

研究課題名(和文) リチウムイオン二次電池における酸化反応に伴うリチウム同位体効果

研究課題名(英文) Lithium isotope effects accompanying oxidation reactions in lithium ion secondary batteries

研究代表者

大井 隆夫 (OI, Takao)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90168849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：LiCoO₂から電解質へのLi放出におけるLi同位体効果が電解質の種類に依存することがわかった。すなわち、電解質がLi⁺を含む場合⁷Liが選択的に電解質に移動し、電解質がLi⁺を含まない場合はほとんど同位体効果が観測されなかった。これは、前者の場合、同位体交換平衡反応に基づく同位体効果が起こるのに対し、後者では、単純な拡散が起こるためと考えられた。
LiMn₂O₄の場合は、⁶Liが選択的に電解質に移動した。LiCoO₂とLiMn₂O₄における同位体効果の逆転現象は、両者の結晶構造の違いに由来すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the electrochemical lithium release from a lithium cobalt oxide (LiCoO₂) cathode to ethylene carbonate-based organic electrolyte solution containing lithium ions, it was observed that the heavier isotope, ⁷Li, was preferentially transferred to the electrolyte solution. Contrary to this, no lithium isotope effects were observed when the electrolyte solution contained no lithium ions. It was induced that the kind of electrolyte solution controlled the attainment of the lithium isotope exchange equilibrium between the cathode and the electrolyte solution.
When lithium manganese oxide (LiMn₂O₄) was used as the cathode material, the lighter isotope of lithium, ⁶Li, was preferentially released to the electrolyte phase, irrespective of the kind of electrolyte solution. The great contrast in lithium isotope effects between LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathodes seemed mostly ascribable to the structural difference between the two cathode materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：リチウム同位体効果 リチウムイオン二次電池 コバルト酸リチウム マンガン酸リチウム 周期境界条件法 換算分配関数比

1. 研究開始当初の背景

石油資源の枯渇が懸念されるなか、地球温暖化問題とも関連して石油代替エネルギーの開発は急務である。長期的にはその最右翼は核融合発電であると考えられる。核融合炉が近い将来稼働する可能性は小さいものの、そこでの原料である ${}^6\text{Li}$ の安定・廉価な分離・濃縮法の開発が不可欠である。当研究代表者は、その方法としてリチウムイオン二次電池の充放電を利用するシステムを提案する。この電池内ではリチウムの酸化還元反応が起こっており、その反応において大きな同位体効果が存在すれば、原理的には低エネルギーコストの同位体分離システムの構築が可能である。

2. 研究の目的

(1) 本研究の最終目標は、リチウムイオン二次電池の充放電を利用する高効率のリチウム同位体分離システムの構築であるが、研究期間内の研究目標としては、そのための基礎研究に絞り、以下の(2)から(4)の点を達成することを目標とした。

(2) コバルト酸リチウム | EC/MEC (EC, エチレンカーボネート; MEC, エチルメチルカーボネート) 系におけるリチウムの酸化反応に伴うリチウム同位体効果の精密測定を行う。現在のところ、コバルト酸リチウムからリチウムを EC/MEC/ LiClO_4 中に放出させた際、コバルト酸リチウム側に軽い同位体を選択的に残ることは観測しているが、分離係数の測定には至っていない。電解液がリチウムを含んでおり、そこへ放出されたりチウム同位体比測定ができないためである。そこで、第一の目標は、EC/MEC/ LiClO_4 系でのより精密なリチウム同位体効果の観測に加えて、リチウムを含まない電解液を用い、電解後のコバルト酸リチウム、EC/MEC 両相の同位体比を測定して正確なリチウム同位体分離係数を求めることである。

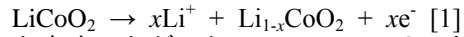
(3) 他のカソード材料におけるリチウム同位体効果の精密測定を行う。現在、リチウムイオン二次電池のカソード材として、コバルト酸リチウムの他に、ニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムなどが研究されている。これらの材料を入手あるいは自前で合成して同様の実験を行い、同位体効果を精密に測定すると共に、リチウム同位体分離に最適な材料を探索する。

(4) (2), (3)でのリチウム同位体効果の理論的解明を目指す。分子軌道計算、第一原理に基づく理論ダイナミクスあるいは半古典ダイナミクス計算により、実験で得られたリチウム同位体効果を理解・説明し、反応機構を理論的に解明することを目指す。分子軌道計算では、カソードおよび電解液中のリチウムの存在状態をモデル化し、換算分配関数比の

計算より、同位体分離係数の理論解明を目指す。さらに、理論ダイナミクスあるいは半古典ダイナミクス計算では、カソードから電解液へリチウムが放出される過程の解明を試み、動的同位体効果を含めた、より厳密な同位体効果の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) コバルト酸リチウム | EC/MECにおけるリチウムの酸化反応は



と表すことができる。ここでのリチウム同位体分離係数 S

$$S = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{電解液}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{コバルト酸リチウム}}} \quad [2]$$

を求めるためには反応後電極に残ったりチウム同位体比と、電解液に放出させたりチウム同位体比を直接正確に測定する必要がある。リチウムイオン二次電池用の電解液はリチウムを含むため、この目的には利用できない。そこで、リチウムを含まない電解液、すなわちリチウム以外のカチオンを含む電解液を探索する。最も普通に考えられるのは EC/MEC/ NaClO_4 であろう。

(2) 他の電極材料、例えばマンガン酸リチウム LiMn_2O_4 、についても(1)と同様な実験・測定を行う。電極材料の持つ特性とリチウム同位体効果の関係を解明するため、種々の条件で実験を行い分離係数を求める。

(3) 量子化学計算については、プログラムとして Gaussian を用い、結晶中での換算分配関数比の算出法を検討する。適当な方法が見つかれば、実際の計算を行い、実験結果と比較する。また、市販の計算ソフトを用いて、コバルト酸リチウムからリチウムが離脱する際のポテンシャル曲線を求め、同位体効果解明の一助とする。

4. 研究成果

(1) 図 1 のような 2 極式セルを用いて、25

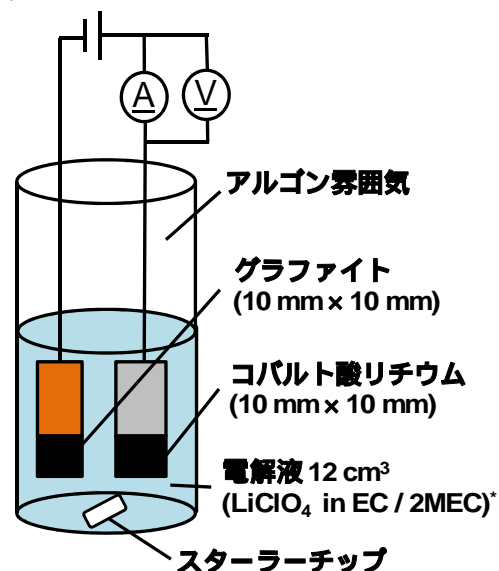


図 1 2 極式セルの概略図

においてコバルト酸リチウム電極から電解液にリチウムを放出させ、放出前後のコバルト酸リチウム電極のリチウム同位体比 (${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$) を測定した。リチウム放出の際の反応式は、[1]式のとおりである。また、同位体比測定のために、コバルト酸リチウムを 700 °C、3 時間加熱、6 M 塩酸に溶解後、陽イオン交換によりリチウムを単離した。電解液中のリチウムは、溶媒を除去した後、イオン交換により単離・精製した。単離したリチウムの同位体比測定は、表面電離法による質量分析により行った。リチウム放出（電解）は定電流-低電圧モードで行ったが、その一例を図 2 に示す。定電流状態が 5000 秒ほど続き、電位が設定値（4.2 V）に達すると電位をその値に保ったまま、電流値が徐々に減少している。電解前後におけるコバルト酸リチウム電

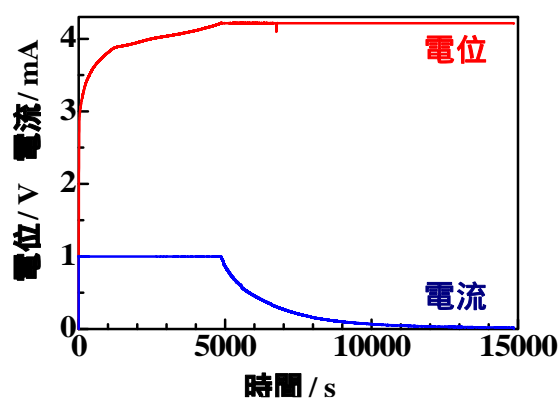


図 2 電圧、電流の経時変化

極のリチウム同位体比の比、すなわち同位体変動係数 R 、

$$R = \frac{{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}_{\text{電解前}}}{{}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}_{\text{電解後}}} \quad [3]$$

の値として 1.025 ~ 1.027 が得られた。 R 値が 1 より大きいことから、 ${}^7\text{Li}$ が選択的に電解質溶液に放出されたことがわかった。これらの値を [2] 式の分離係数に換算すると、1.045 ~ 1.059 となり、アマルガム法に匹敵する、極めて大きなリチウム同位体効果が発現していることがわかった。

(2) 電解液を EC/MEC/ NaClO_4 に変えて、(1) と同様の実験を行った。この実験系においては、分離係数 S を直接実験データから計算することができる。その結果、この系ではほとんど同位体効果が観測されず、(1) の実験系の結果と大きな対比を示すこととなった。この違いは、電極と電解液の間で同位体交換平衡が成り立っていたか否かで説明が可能である。すなわち、 LiCoO_2 | EC/MEC/ LiClO_4 系では、あらかじめ電解液中にリチウムが存在していたために、電極に残ったリチウムと電解液に放出されたリチウムの間でリチウム同位体交換平衡が成り立ち、それに基づく大きな同位体効果が観測された。一方、 LiCoO_2 | EC/MEC/ NaClO_4 系では、あらかじめ電解液中にリチウムが存在しないため、放出されたリチウムは速やかに電解液中に拡散してしまい、同位体交換平衡が成り立たず、したがっ

て、リチウム同位体効果が観測されなかったと考えられる。 LiCoO_2 粉末粒子の表面に存在していたリチウムから順次電解液に放出されるプロセスは、単純なリチウム放出であり、同位体効果を伴わないプロセスである。 LiCoO_2 | EC/MEC/ NaClO_4 系でも、リチウムの放出割合が高い場合、わずかに ${}^7\text{Li}$ が選択的に電解液に放出されるとい、小さな同位体効果が観測された。このことは、上記の推測を支持しているものとみなすことができる。すなわち、放出割合が高くなると、徐々に平衡同位体効果が関与するようになり、 ${}^7\text{Li}$ の選択的放出が観測されることとなる。

(3) 電極材料をコバルト酸リチウムからマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) に換え、(1)、(2) と同様な実験を行った。この場合のリチウムの放出反応は、



と表すことができる。なお、同位体比測定のために、マンガン酸リチウムからのリチウムの単離は、 LiMn_2O_4 を 700 °C、3 時間加熱、6 M 塩酸に溶解後、陽イオン交換により行った。図 3 には電解後のマンガン酸リチウム電極の XRD パターンを示すが、若干の不純物のピークがみられるものの、ほぼスピネル構造を保っていることがわかる。リチウム同位体比測定の結果は、 LiMn_2O_4 | EC/MEC/ LiClO_4 系、

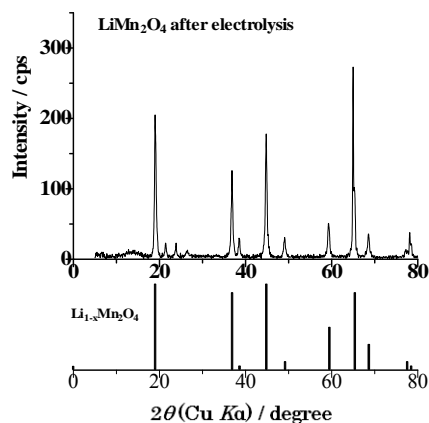


図 3 電解後の電極の XRD パターン

LiMn_2O_4 | EC/MEC/ NaClO_4 系のどちらにおいても、軽い同位体である ${}^6\text{Li}$ が、選択的に電解液に放出されるというものであり、電極材料に LiCoO_2 を用いたときとは、大いに異なる同位体濃縮の傾向が得られた。[2] 式に対応する分離係数値で表すと、 LiMn_2O_4 | EC/MEC/ LiClO_4 系で 0.971 ~ 0.982、 LiMn_2O_4 | EC/MEC/ NaClO_4 系で 0.978 ~ 0.991 であった。(1)、(2)、(3) のすべての系のリチウム同位体分離係数値をまとめて、図 4 に示す。図 4 では、 S を積算電気量（電解中に流れた総電気量）に対してプロットしている。 LiMn_2O_4 | EC/MEC/ LiClO_4 系の場合、分離係数が積算電気量にほとんど依存せずほぼ一定であるのは、 LiCoO_2 | EC/MEC/ LiClO_4 系の場合と同様、リチウム放出の始めから同位体交換平衡

が成り立っていると考えると、実験結果は説明可能である。また、 LiMn_2O_4 | EC/MEC/ NaClO_4 系で積算電気量の増加とともに観測される同位体効果が大きくなる (S

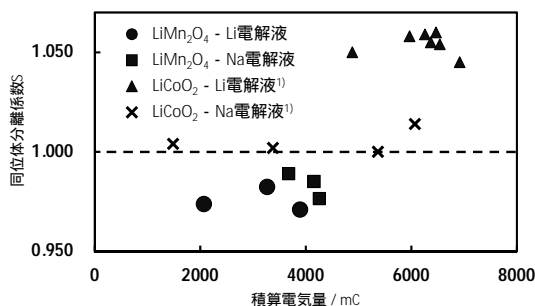


図4 積算電気量と分離係数の関係

値が小さくなる)のは、電解が進み電解液中のリチウム濃度が高くなるにしたがって、徐々に電極と電解液の間でのリチウム同位体交換平衡反応に基づく同位体効果が発現するためと考えると、これも説明可能である。すなわち、 LiCoO_2 電極の場合とほぼ同様の説明が可能である。一方で、 LiCoO_2 系と LiMn_2O_4 系で同位体効果が逆転するのは、両材料の結晶構造の違いに起因すると考えら

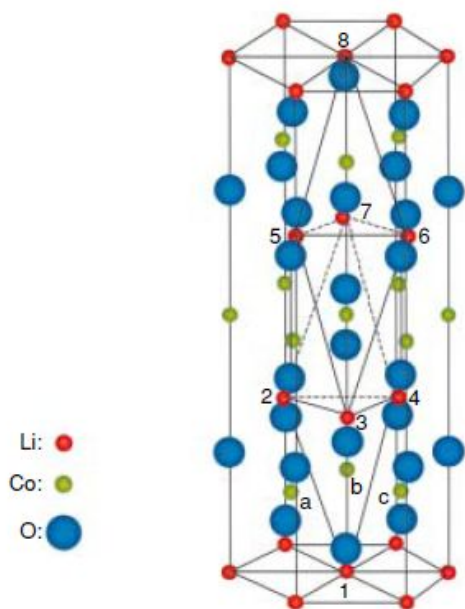


図5 コバルト酸リチウムの結晶構造

れる。コバルト酸リチウムは層状構造をしており(図5)、その中でリチウムは酸素に囲まれ、比較的緩やかに束縛され、比較的容易に層内で移動可能である。一方、マンガン酸リチウムはスピネル構造を取っており、リチウムは酸素原子が構成する四面体サイトに強く束縛されている(図6)。これらの LiCoO_2 と LiMn_2O_4 の構造の違いを考えると、リチウム同位体換算分配関数比の値は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 > \text{LiCoO}_2$ となることが予想される。現実的には、電解液中でのリチウムイオンの換算分配関数比も含めて考えると、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 > \text{電解液} > \text{LiCoO}_2$ となっていると考えられ、これにより、 LiCoO_2 系では ${}^6\text{Li}$ が電解液に濃縮し、 LiMn_2O_4

系では ${}^6\text{Li}$ が電解液に濃縮することが説明される。ただし、今後、より定量的な議論が必要である。

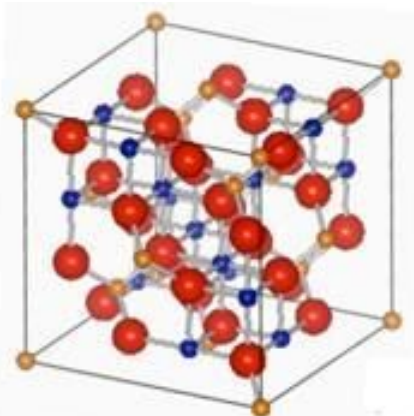


図6 マンガン酸リチウムの結晶構造

(4) 周期境界条件 (PBC) 法により、結晶中での換算分配関数の計算が可能であることが示唆された。量子計算ソフトに Gaussian 09 を用いて、HSE03/sto-3g レベルで LiCoO_2 結晶の構造最適化と、最適化構造での振動解析を行った。振動解析には、若干の工夫が必要であったが、得られた振動数に、不自然なものはみられなかった。振動解析の結果得られた振動数を用いて、リチウム同位体換算分配関数比の計算を行い、電解液中での換算分配関数比との計算結果とあわせて、 LiCoO_2 | EC/MEC/ LiClO_4 系でのリチウム同位体交換反応の平衡定数を算出することができた。その結果、25 における平衡定数値(分離係数値とみなすことができる)として 1.054 という値を得ることができ、実験値 1.045 ~ 1.059 をよく再現することができた。基底関数のレベルが低いこと、HSE03 と sto-3g 以外の組み合わせでは計算が成功していないこと、を考えると、確実な結果とはいえない。また、 LiMn_2O_4 | EC/MEC/ LiClO_4 系での計算にも成功していない。しかし、結晶中でのリチウム同位体換算分配関数比の計算に関し、その可能性を見いだすことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Koji Okano, Yuta Takami, Satoshi Yanase, Takao Oi, "Lithium isotope effects upon electrochemical release from lithium manganese oxide," *Prog. Nucl. Energy*, 投稿中

Yuta Takami, Satoshi Yanase, Takao Oi, "Lithium isotope effects upon electrochemical release from lithium cobalt oxide to non-lithium electrolyte solution," *Z. Naturforsch. A*, 査読有, **69a**, 97 - 103 (2014).

DOI:10.5560/ZNA.2013-0080

Yuta Takami, Satoshi Yanase, Takao Oi, "Observation of lithium isotope effects accompanying electrochemical release from lithium cobalt oxide," *Z. Naturforsch. A*, 査読有, **68a**, 73-78 (2013). DOI:10.5560/ZNA.2012-0122

研究者番号 : 90168849

(2)研究分担者
なし ()

研究者番号 :

〔学会発表〕(計 8 件)

岡野耕史, 高見勇太, 柳瀬聡, 大井隆夫, "リチウムイオン二次電池正極材における電気化学的酸化に伴うリチウム同位体効果" 同位体科学会 2014年2月28日, 東京

(3)連携研究者
なし ()

研究者番号 :

Koji OKANO, Yuta TAKAMI, Satoshi YANASE, Takao OI, "Lithium isotope effects upon electrochemical release from lithium manganese oxide", The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, Nov. 8, 2013, Tokyo.

森本 宏昭, 南部 伸孝, 柳瀬 聡, 大井 隆夫, "量子化学計算によるリチウムイオン二次電池の正極におけるリチウム同位体効果の解析", 同位体科学会, 2013年3月14日, 東京

岡野耕史, 高見勇太, 柳瀬聡, 野村雅夫, 大井隆夫, "マンガン酸リチウム正極における電気化学的リチウム放出に伴う同位体効果", 同位体科学会, 2013年3月14日, 東京

高見 勇太, 柳瀬 聡, 大井 隆夫, "リチウムイオン二次電池用正極材における電気化学的酸化に伴うリチウム同位体効果", 同位体科学会, 2012年3月8日, 東京

佐藤 邦彦, 柳瀬 聡, 大井 隆夫, "密度汎関数法によるリチウムイオン二次電池の負極におけるリチウム同位体効果の計算化学的研究", 同位体科学会, 2012年3月8日, 東京

廣瀬 義大, 高見 勇太, 柳瀬 聡, 大井 隆夫, "イオン液体を電解液に利用した電気化学的還元反応に伴うリチウム同位体効果," 同位体科学会, 2012年3月8日, 東京

高見 勇太, 柳瀬 聡, 大井 隆夫, "コバルト酸リチウムからの電気化学的放出におけるリチウム同位体効果", 日本原子力学会, 2011年9月19日, 北九州

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大井 隆夫 (OI Takao)

上智大学・理工学部・教授