

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14322

研究課題名（和文）電解液構造制御に基づく水溶液系リチウムイオン二次電池正極界面反応の高速化

研究課題名（英文）Improved interfacial reaction between cathode and aqueous electrolyte in lithium-ion secondary batteries based on electrolyte structure control

研究代表者

山本 健太郎（Yamamoto, Kentaro）

京都大学・人間・環境学研究科・特定助教

研究者番号：90755456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高濃度水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池は電解液のイオン伝導度が小さいにも関わらず、高いレート特性を示すことが知られているが、その機構は明らかになっていない。本研究では高濃度水溶液系リチウムイオン二次電池の正極/電解液界面反応に関する速度論的な知見を得ることを目的とした。界面を顕在化できる薄膜モデル電極を作製し、電池反応を電極内のLi⁺拡散、界面反応、電解液バルクのLi⁺拡散の各過程に切り分け、それぞれの電気化学的なパラメータの濃度依存性を評価した。その結果、高濃度では界面におけるLi⁺の挿入脱離反応の頻度因子が大幅に向上し、それが良好なレート特性に繋がっていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では水溶液系リチウムイオン二次電池の高出力化のために、高濃度水溶液中における電池内部の正極と電解界面の反応機構の解明を行った。その結果、高濃度電解液では界面におけるLi⁺の挿入脱離反応の頻度が大幅に向上し、それによって出力特性が向上することが明らかになった。得られた高濃度電解液中における電極反応の基礎的な知見は、電気化学分野の発展に繋がるだけではなく、水溶液系リチウムイオン二次電池やその他の電池系の開発にとっても重要なものである。

研究成果の概要（英文）：Lithium-ion secondary batteries using highly concentrated aqueous electrolytes exhibit high rate characteristics in spite of the low ionic conductivity of the electrolyte. However, the mechanism of this behavior is not clearly understood. The purpose of this study is to understand electrochemical parameter of the reaction at the interface between cathode and electrolyte in a highly concentrated aqueous lithium-ion battery. The cathode reaction was divided into lithium ion diffusion in the cathode, interfacial reaction between cathode and electrolyte by using a thin-film cathode, and lithium ion diffusion in the bulk electrolyte, and the electrolyte concentration dependency was evaluated for electrochemical parameters of each process. It was found that the frequency factor of lithium ion insertion/extraction reaction at the interface was significantly improved at high concentrations, resulting in the high rate performance.

研究分野：無機材料化学

キーワード：リチウムイオン二次電池 高濃度電解液 界面反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電解液に可燃性の有機溶媒ではなく水を使用する水溶液系リチウムイオン二次電池は、有機溶媒を用いる現行のリチウムイオン二次電池よりもコスト・安全性・環境負荷の点で優れているため、自動車や自然エネルギー貯蔵用など大型電源への応用が期待されている。水は有機溶媒に比べて酸化還元耐性が低く、使用可能な電極材料が制限されるため、電池としてのエネルギー密度が小さいことが課題となっていた。しかし近年、電解液の濃度を極端に大きくすると、水の酸化還元限界電位（電位窓）が広がるという報告がなされている (*Science* **2015**, 350, 938.)。また高濃度電解液では電極の出力特性が向上するという報告もなされている (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5039.)。電位窓の拡張についてはアニオン由来の被膜形成などが提唱されているが、高出力化に関しては具体的なメカニズムが明らかになっていない。リチウムイオン二次電池の充放電反応は電極と電解液のヘテロ界面を起点としており、このヘテロ界面におけるリチウムイオンの溶媒和・脱溶媒和過程が律速過程であると知られている。電極反応の速度を表す最も基本的なパラメータである交換電流密度 i_0 は Butler-Volmer 式より $i_0 = A(a_{\text{Li}^+(\text{aq})})^\alpha (a_{\text{Li}^+(\text{aq})})^{1-\alpha} \exp(-\Delta G^*/RT)$ (式 1)と表され(A: 頻度因子、 $(a_{\text{Li}^+(\text{aq})})^\alpha$: 電解液中の Li^+ の活量、 $(a_{\text{Li}^+(\text{aq})})^{1-\alpha}$: 電極中の Li^+ の活量、 α : 移動係数、 ΔG^* : ギブズエネルギー、R: 気体定数、T: 絶対温度)、さらに電極のポテンシャルが一定の時、 $i_0 = A(a_{\text{Li}^+(\text{aq})})^\alpha \exp(-\Delta G^*/RT)$ (式 2)と表される。しかし、この式は希薄溶液中での反応が前提であり、高濃度溶液中においてこの式が成り立つのかどうかは明らかになっていない。電解液の濃度を大きくした場合、溶媒だけではなくアニオンがリチウムイオンに配位し、その溶媒和構造が変化するため、溶媒和・脱溶媒和過程（電極反応速度）に影響を及ぼすことが予想される。しかし、高濃度のリチウムイオン溶液中における電極反応が溶媒和構造によってどのような影響を受けるかは明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は高濃度水溶液リチウムイオン二次電池における溶液構造と正極の電気化学特性との相関関係を明らかにすることである。リチウムイオン二次電池の正極材料の研究には通常、活物質（正極材料）、導電助剤、結着剤を混合した合剤電極が用いられるが、合剤電極は三次元の複雑な構造を有しているため、正極と電解液の界面反応のみの電気化学的な情報を抽出することが困難である。そこで本研究では、活物質のみからなる平滑な薄膜電極を用いて界面を単純化することで界面反応の電気化学的な情報を抽出する。さらに分光学的手法により高濃度電解液の構造を把握することで、高濃度電解液中の正極/電解液界面での電気化学パラメータと溶液構造の相関関係を明らかにする。

3. 研究の方法

水系リチウムイオン二次電池で広く研究されている正極材料 LiMn_2O_4 をパルスレーザーデポジション法により薄膜化し、高濃度の Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTfSA)水溶液と組み合わせることでモデル正極・高濃度水溶液界面を構築した。溶液構造の評価はラマン分光測定により行った。また濃度をパラメータとした際の正極のレート特性、および正極中の Li^+ 拡散係数、正極・電解液界面における交換電流密度、電解液中における Li^+ の拡散(イオン伝導度)を電気化学測定により計測し、溶液構造との関係を明らかにした。

4. 研究成果

図 1 に各濃度の LiTFSA/H₂O 電解液におけるラマン分光測定の結果を示す。図 1(a)に示す波数範囲には TFSA⁻の振動モード(S-N 変角振動、C-S 変角振動、CF₃ 伸縮振動)が現れることが知られており、この領域のラマンバンドは 740, 745, 750 cm⁻¹ の 3 つの領域で表される。これらはそれぞれ free(Li⁺と配位をしていないアニオンを指す)で存在するアニオン、Contact Ion Pair(CIP、TFSA⁻が一つの Li⁺と配位している状態を指す)で存在するアニオン、Aggregate(AGG、TFSA⁻が二つ以上の Li⁺と配位している状態を指す)で存在するアニオンと帰属される。それぞれの波数領域で Gauss 関数を用いてフィッティングを行い、面積を算出し濃度ごとに割合をプロットした結果を図 1(b)に示す。低濃度 1 mol/kg では free で存在する TFSA⁻の量が多く、濃度が大きくなるにつれて CIP で存在する量が多くなる。濃度が 10 mol/kg になると、AGG で存在する TFSA⁻が出現するようになる。15 mol/kg では CIP と AGG で存在する TFSA⁻の量がほとんど等しくなり、20 mol/kg では大多数が AGG で存在するようになる。

図 2 には LiMn₂O₄ 薄膜正極に対し、1C、10C、100C レートで放電した際の容量を濃度に対してプロットした結果を示す。1C では 1 mol/kg から 10 mol/kg まで右肩下がり放電容量は低下していくが、さらに高濃度になると放電容量は増加した。10C および 100C では、1 mol/kg から 5 mol/kg に濃度を上げると放電容量は下がるが、さらに高濃度になると増加した。この結果より、LiTFSA/H₂O 系では濃度を上げると一度、放電容量が低下するが、さらに高濃度になると放電容量が増加することが明らかとなった。この要因を調べるために、電解液中における Li⁺のイオン伝導度、正極中の Li⁺拡散係数、正極/電解液界面における交換電流密度を各種電気化学計測により算出した。電解液中の Li⁺のイオン伝導度は、1 mol/kg から 5 mol/kg にかけては大きくなるが、さらに濃度が大きくなると右肩下がりイオン伝導度が小さくなった。Potentiostatic intermittent titration technique (PITT)測定を行い、LiMn₂O₄ 中の Li⁺拡散係数を算出したところ、電解液濃度依存性は見られなかった。

式 2 のように交換電流密度 i_0 は活量と関係があると考えられるため、先行研究(Suo, L. *et al.*, *Science* **2015**, *350* (6263), 938-943.)と同様にして、サイクリックボルタンメトリーより 5 mol/kg のときの活量係数を 1 とした場合の各濃度における相対的な活量を算出した。その結果を図 3 に示す。高濃度になると活量が増加し、特に AGG 状態の TFSA⁻が存在する領域では増加量が非常に大きくなった。次に交流インピーダンスから界面抵抗を求め、 i_0 を算出し、式(2)において $\alpha=0.5$ と仮定し、相対的な活量に対して、 i_0 をプロットした結果を図 4 に示す。高濃度領域では活量増加とともに交換電流密度が大きくなる傾向が得られた。 i_0 には活性化エネルギー・頻度因子も影響するため、界面抵抗の温度依存性をとり、アレニウスプロットから活性化エネルギーおよび頻度因子を算出した。その結果を図 5 に示す。比較的低濃度の領域では活量が大きくなるにつれて、活性化エネルギーは小さくなるが、高濃度の領域においては活量が大きくなるにつれ、活性化エネルギーは増加する傾向が得られた。低濃度の領域において活量上昇により活性化エネルギーが小さくなるのは、正極から外部ヘルムホルツ面までの距離が小さくなり、Li⁺が電極により近づけるようになるため反応が起こりやすくなったためだと考えられる。高濃度領域において活量上昇により活性化エ

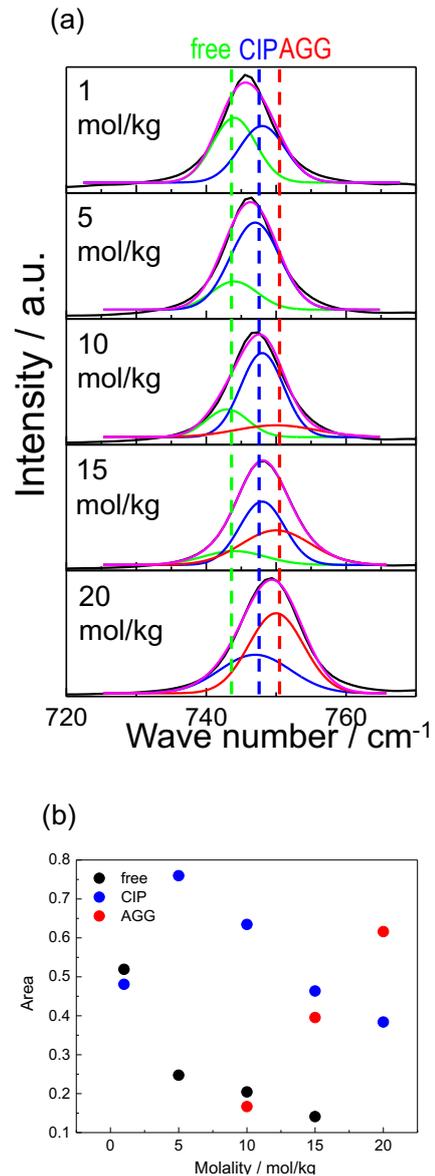


図 1. (a) LiTFSA/H₂O のラマンスペクトル濃度依存性、(b) TFSA⁻の配位状態比率の濃度依存性

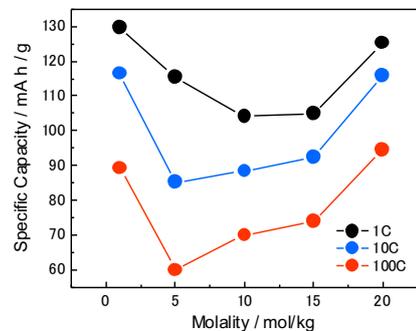


図 2 LiMn₂O₄ のレート特性の濃度依存性

エネルギーが高くなるのは Contact ion pair や Aggregate 状態の TFSA⁻が増加、すなわち TFSA⁻と配位する Li⁺の量が増加することによって、水のみと配位していたよりも Li⁺の解離に必要なエネルギーが増大したためだと考えられる。一方、頻度因子は高濃度領域において活量増加に伴い、急激に増加し、反応機会が劇的に増加していることがわかる。高濃度電解液における界面反応では活性化エネルギー的に不利だが、頻度因子が非常に有利になるため、反応速度が向上したと考えられる。以上から、高濃度電解液を用いた際に出力特性が向上する要因は界面反応における頻度因子の劇的な増加であることが明らかとなった。

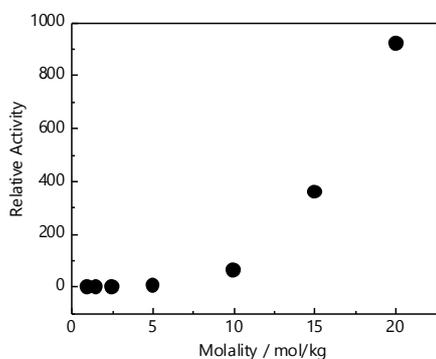


図 3 相対活量の濃度依存性

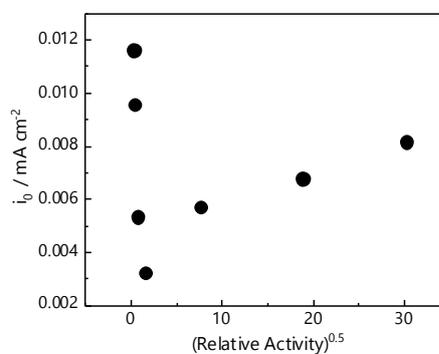


図 4 相対活量に対する交換電流密度のプロット

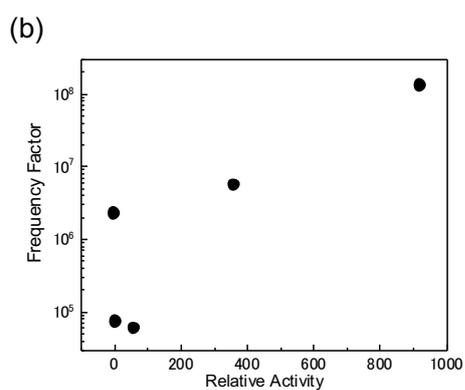
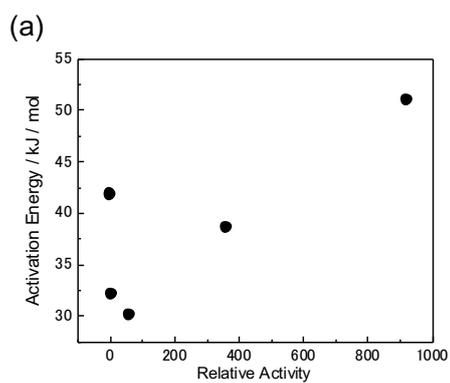


図 5 相対活量に対する交換電流密度の(a)活性化エネルギーと(b)頻度因子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----