

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350090

研究課題名(和文) 擬全固体蓄電デバイス構築のための基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental Studies on Pseudo All Solid Rechargeable Batteries

研究代表者

安部 武志 (ABE, TAKESHI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80291988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円、(間接経費) 4,620,000円

研究成果の概要(和文)：擬全固体電池を構築するために、イオン液体/電極間でのリチウムイオン挿入・脱離反応に伴う活性化障壁を得た。その結果、1) TFSAアニオン系イオン液体を電解液として用いるとイオン液体中でリチウムイオンがTFSAアニオンと強い相互作用を示し、アニオンクラスター構造を作ることが明らかとなり、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>電極では有機溶媒を電解液として用いた場合と比べ大きな活性化エネルギーを示した。2) リチウムイオン挿入脱離反応電位が高い、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びLiCoO<sub>2</sub>電極界面においては通常の有機溶媒と同等の活性化エネルギーを示した。

研究成果の概要(英文)：To fabricate pseudo all solid rechargeable batteries, activation barriers between the active material and ionic liquids are elucidated. Since lithium-ion was surrounded by TFSA anion in the ionic liquids, it acts as an anion. As a result, activation energies between the ionic liquid and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> was higher than those in conventional organic liquid electrolytes. However, the activation energies between LiCoO<sub>2</sub> or LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ionic liquids were almost identical those in the conventional organic electrolytes.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：擬全固体 イオン液体 リチウムイオン 電池

1. 研究開始当初の背景

自動車用や定置用バックアップ電源として大型のリチウムイオン電池の研究開発に世界中で鎬がけずられている。リチウムイオン電池に限らず、大型の蓄電デバイスを構築するときには、小型携帯機器用蓄電デバイスよりも飛躍的に安全性を向上させる必要がある。現行のリチウムイオン電池では充放電を監視する保護回路などにより安全性を確保している。リチウムイオン電池の安全性を飛躍的に向上させるためには、可燃性の有機系電解液を用いず無機固体電解質を利用したリチウムイオン電池の全固体化が有効であることは言うまでもない。

リチウムイオン伝導性無機固体電解質は1967年のヨウ化リチウム(LiI)からはじまり、窒化物(Li<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>N)、サルファイド(LiI-Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 他)、酸化物(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O、Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> 他)などの多くの電解質の研究が行われてきた。その結果、最近では室温で 10<sup>-3</sup> S/cm を超える伝導性を示す材料も見出されている。有機溶媒を用いた電解質ではイオン伝導性が 10<sup>-2</sup> S/cm のオーダーであり、無機固体電解質よりも高い。しかし、市販の有機系電解液中のリチウムイオン輸率が約0.3であるのに対し、無機固体電解質のリチウムイオン輸率はほぼ1であることを考えると、リチウムイオン伝導性は有機系電解液にほぼ匹敵する。また、無機固体電解質の活性化エネルギーは概して低く、低温でもイオン伝導性の大幅な低減はない。これらの利点を考えると、無機固体電解質を利用した全固体リチウムイオン電池は理想的な蓄電デバイスといえる。

全固体リチウムイオン電池実現のための最大の課題は、電極内での電池活物質と無機固体電解質の界面が固体/固体接合になることにある。リチウムイオン電池の内部抵抗は主にイオン輸送により生じ、活物質内のイオン拡散、電解質中のイオン輸送、電解質から活物質へのイオン移動(電荷移動)に大別される。電解質中のイオン輸送は上述にあげた理由より無機固体電解質を用いても内部抵抗の低減をはかることができるが、電解質と活物質の接触が固体/固体の点接触の場合、イオン移動が可能な反応面積が激減するため、大きなイオン移動抵抗が生じ、極めて微小な電流しか流すことができない。このため、全固体リチウムイオン電池の研究ではエネルギー密度が低い薄膜型が中心であり、我々のグループも全固体薄膜リチウムイオン電池の研究を行ってきた。

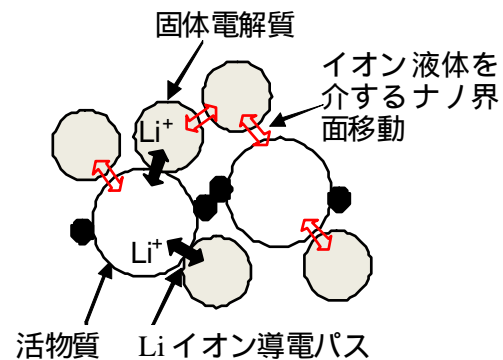
我々はリチウムイオン電池内での活物質と有機系電解質間でのイオン移動反応に着目し、リチウムイオンが電解質から活物質に挿入脱離するときの活性化障壁について数多くの系を検討してきた。それらの研究

の中で、イオン液体とリチウムイオン伝導性酸化物間でのリチウムイオンの移動に伴う活性化障壁が非常に低い系を見出した(T. Abe et al. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2151 (2005))。この結果から本研究の着想を得た。すなわち、イオン液体と固体電解質間のナノ界面間での高速イオン輸送現象を用いた擬全固体蓄電デバイスの構築である。イオン液体はリチウムイオン電池の新しい電解質として期待されているが、高い粘性と低いイオン輸率のために、イオン液体を電解質にするだけでは、高速な充放電特性を有する電池を構築することが難しい。そこで、固体電解質とイオン液体間のナノイオニクス現象を利用し、電池内の電池活物質/電解質接合界面での高速イオン輸送をはかることができれば、全固体電池における固体/固体接合界面の問題点を解決することが可能となる。

2. 研究の目的

擬全固体リチウムイオン電池の電極内を拡大した模式図を下図に示す。無機固体電解質と活物質の間には(広い電位窓を有する)イオン液体が存在し、イオン液体を介するナノ界面イオン移動により、電荷移動反応が進行する。従って、擬全固体リチウムイオン電池の可能性を調べるためには、イオン液体と固体電解質間でのイオン移動およびイオン液体と活物質間でのイオン移動の2点を明確にし、電極内で高速イオン移動をはかることができるかを明確にする必要がある。そこで、これらについて以下の点を明確にする。

1) イオン液体と固体電解質間でのイオン移動反応の検討およびその高速化



広い電位窓を有するイオン液体と無機固体電解質を用いて、それら間のイオン移動反応について交流インピーダンス法を用いることにより検討し、活性化障壁とイオン液体の構成カチオンおよびアニオンとの相関性を得る。これにより、どのようなイオン液体を用いれば、イオン液体と固体電解質間で高速イオン移動が可能かどうかを明確にする。

## 2) イオン液体と活物質間でのイオン移動反応の検討およびその高速化

上述のイオン液体と活物質間でのイオン移動反応について交流インピーダンス法を用いることにより検討し、同様に活性化障壁に関する知見を得る。また、サイクリックボルタンメトリーや充放電測定を行うことにより、ここで用いたイオン液体中での活物質の電気化学特性を検証する。負極には炭素材料、チタン酸リチウムなどを用い、正極にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウムなどの一般的な材料を検討する。

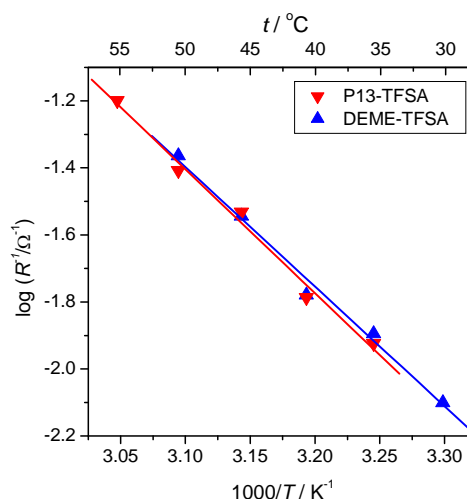
## 3. 研究の方法

擬全固体リチウムイオン電池構築の可能性を検証するために、1) イオン液体と固体電解質間でのイオン移動反応の検討およびその高速化、2) イオン液体と活物質間でのイオン移動反応の検討およびその高速化について研究を行う。具体的には、擬全固体リチウムイオン電池電極内での無機固体電解質/イオン液体、電池活物質/イオン液体界面でのイオン移動を詳細に調べるために、それらの界面をモデル化する。これにより、イオン液体と電極、イオン液体と電解質間の電荷交換反応を交流インピーダンス法で調べ、活性化障壁を得る。イオン液体の構成カチオン、アニオンが活性化障壁に与える影響、また、無機固体電解質が活性化障壁に与える影響をそれぞれ明らかにし、擬固体リチウムイオン電池構築のための設計指針とする。

## 4. 研究成果

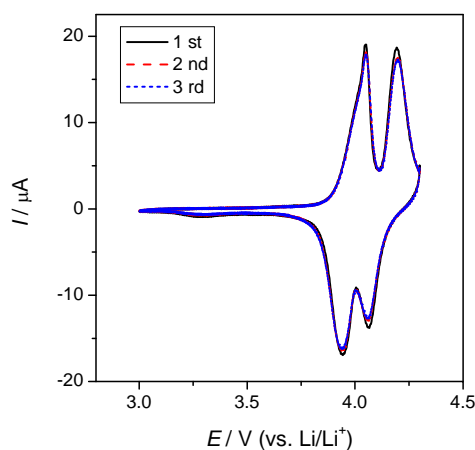
1) 4級アンモニウム系カチオンとアミド系アニオンからなるイオン液体を用い  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / イオン液体界面のリチウムイオン移動に伴う活性化エネルギーを求め、カチオン種による違いやイオン液体の粘度による影響をそれぞれ議論した。Fig.1 にその結果を示す。カチオン種の違いや粘度による影響はほとんどないが、活性化エネルギーは有機溶媒中で求めた値と比べ大きな値 ( $72\text{--}73 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) となった。またイオン液体中でのリチウムイオンの状態を調べるために、ラマン分光測定も併せて行い、本研究で用いたイオン液体中においてもリチウムイオンとアニオンのクラスター構造を形成することを確認した。これらの結果から、イオン液体中におけるリチウム移動はリチウムイオンとアニオンとの相互作用が重要な役割を果たしていることと示唆された。

2) TFSA アニオン系イオン液体中におけるカチオン種の電気化学反応は通常の有機溶媒中での反応と異なることが知られている。この要因の1つに電気二重層構造が挙げられている。またイオン液体中の電気

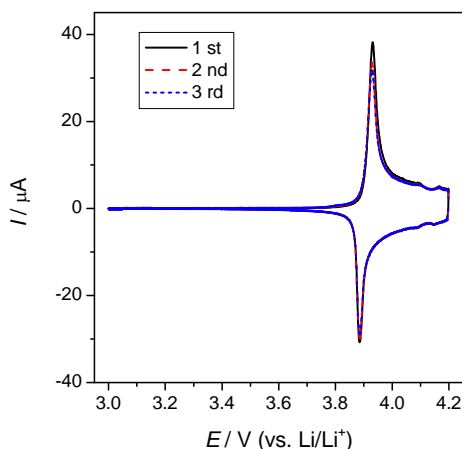


**Fig. 1.** Temperature dependences of the lithium-ion transfer resistances at the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  thin film/TFSA<sup>-</sup> anion based ionic liquids interface. The interfacial lithium-ion transfer resistances were obtained from the Nyquist plots at 1.56 V in the temperature range of 30–55 °C.

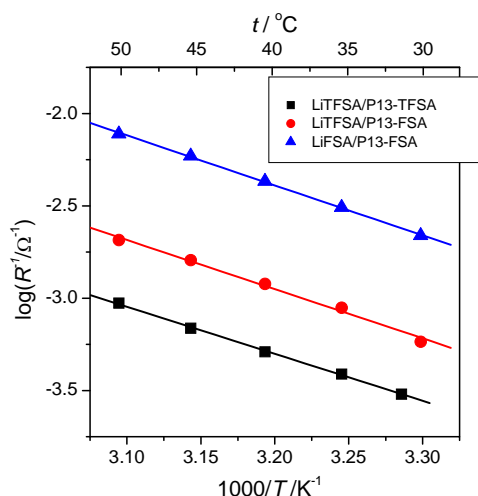
二重層構造は電極電位により大きく変化することが報告されている。つまり、電極電位の違いにより電気化学反応が異なると考えられる。そこで、電極/イオン液体界面におけるリチウムイオン移動に電極電位が与える影響を調べるため、一般的なリチウムイオン電池用正極として知られている  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及び  $\text{LiCoO}_2$  薄膜を電極として用い、界面イオン移動の活性化エネルギーを調べた。Fig.2、3 にイオン液体中で得られたサイクリックボルタモグラムを示す。



**Fig. 2** Cyclic voltammogram of the  $\text{LiCoO}_2$  thin film in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiTFSA/P13-TFSA}$ . The scan rate was set at  $1.0 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 3** Cyclic voltammogram of the  $\text{LiCoO}_2$  thin film in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiTFSA/P13-TFSA}$ . The scan rate was set at  $1.0 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 4** Temperature dependences of the lithium-ion transfer resistances at the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film/ILs interface. The interfacial lithium-ion transfer resistances were obtained from the Nyquist plots at  $3.95 \text{ V}$  in the temperature range of  $30\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Fig.4 に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に対するアレニウスプロットを示す。活性化エネルギーを  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / イオン液体界面のリチウムイオン移動に伴う活性化エネルギーと比べ、小さな値 ( $50\text{--}52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) となった。さらに、これらの値は  $\text{LiCoO}_2$  / 有機電解液界面のリチウムイオン移動の活性化エネルギーとほぼ同じ値となった。この結果から、電極 / イオン液体界面におけるリチウムイオン移動は電極電位によって影響を受けることが明らかになった。

3) 電位の影響を排除した系での本質的な界面リチウムイオン移動を調べるために電子移動反応が起こらない理想的な界面におけるリチウムイオン移動反応を調べる必

要がある。本章では理想的な界面として固体電解質 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) / イオン液体界面を構築し、界面リチウムイオン移動反応の活性化エネルギーを調べた。その結果、活性化エネルギーは  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / イオン液体界面におけるリチウムイオン移動の活性化エネルギーと同等の値となった。つまり、正極 / イオン液体界面におけるリチウムイオン移動が特異的な機構で進行し、活性化エネルギーが低くなることが示唆された。

#### 4) まとめ

イオン液体中から電極へのリチウムイオン挿入・脱離反応に着目し、リチウムイオン挿入反応の活性化エネルギーにイオン液体中におけるリチウムイオンの溶存状態及び電極電位が与える影響を明らかにした。TFSA アニオン系イオン液体を電解液として用いるとイオン液体中でリチウムイオンが TFSA アニオンと強い相互作用を示し、アニオンクラスター構造を作ることが明らかとなり、この結果として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極及び固体電解質界面においては通常の有機溶媒を電解液として用いた場合と比べ大きな活性化エネルギーを示した。一方、リチウムイオン挿入脱離反応電位が高い、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及び  $\text{LiCoO}_2$  電極界面においては通常の有機溶媒と同等の活性化エネルギーを示した。従って、TFSA アニオン系イオン液体中からのリチウムイオン移動には電極電位が影響を与えることも明らかになった。さらに、電極電位は電気二重層構造に対しても大きな影響をあたえることから、リチウムイオン移動と電気二重層構造の関わりについてはさらなる研究が必要である。この結果は二次電池の電解液用途向けに新規イオン液体を開発するためにも有用となる。電極界面でのリチウムイオン移動反応の活性化エネルギーはイオン液体中のアニオンとの相互作用が重要な役割を果たすことを明らかにした。つまり、電解液として用いるために必要な条件を満たした上でリチウムイオンとの相互作用が弱いアニオンを構成アニオンとしたイオン液体を開発することが有効である。また電極電位が電極 / イオン液体界面におけるリチウムイオン移動の活性化エネルギーに影響を与えることから、電気二重層構造を制御することや電極表面修飾などもリチウムイオン挿入反応の活性化エネルギー低減のために有効であると考えられる。

イオン液体中からの挿入反応に関する知見は多く得られたが、反応速度を決定する要因は未だ確定されていない。今後、大型機器用途で二次電池をしようするためにエネルギー密度はますます向上すると考えられるが、その反面、発火、爆発などの危険性もさらに増す。その観点からも難燃性のイオン液体を電解液に用いた電池を実現するために、イオン液体中におけるリチウ



ムイオン挿入脱離反応の更なる基礎的研究が必要であろう。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

1) Kinetics of Lithium-Ion Transfer at the Interface between  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Thin Films and Organic Electrolytes

Y. Ishihara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe  
ECS Electrochemistry Letters, in press (2014).

[学会発表](計4件)

Y. Ishihara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, and Z. Ogumi "Li-Ion Transfer at the Interface between Solid Electrolyte/Ionic Liquid", PRiME2012 (2012.10.10)

石原裕也, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, 小久見善八 "固体電解質/イオン液体界面におけるリチウムイオン移動" 電気化学会第79回大会、(2012.3.31)

石原裕也, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, 小久見喜八 "イオン液体電解液中における電極/電解液界面のリチウムイオン移動"、第52回電池討論会(2011.10.19)

T. Abe, "Lithium-ion Transfer at Electrode/Ionic Liquid Interface", 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, (2011.9.15)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

安部 武志 (ABE TAKESHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：80291988