

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750182

研究課題名(和文)多価カチオン含有電解液中におけるリチウムイオン電池用黒鉛負極の基礎研究

研究課題名(英文)Electrochemical properties of graphite negative electrodes in organic electrolyte solutions containing multivalent cation

研究代表者

福塚 友和 (FUKUTSUKA, Tomokazu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90332965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の有機電解液中の溶媒和リチウムイオンの構造に焦点を当てた。ルイス酸性の異なるカチオンを添加することで溶媒和リチウムイオンの構造を制御し、黒鉛へのリチウムイオン挿入反応の可否を調べた。リチウム塩を溶解した炭酸プロピレンに種々の濃度でカルシウム塩を加えた結果、電解液中のLiに対するCaの存在量が1.1倍以上になると、黒鉛負極へのリチウムイオン挿入脱離が可逆に起こることを見出した。また、溶媒をジメチルスルホキシドとしてラマン分光測定により溶媒和リチウムイオンの構造を調べた。さらに実用電解液を想定して、低粘性溶媒である炭酸ジメチルの添加による粘性低下を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, the relationships between the structure of solvated-lithium ion and the intercalation of lithium ion into graphite in propylene carbonate (PC) solution was investigated. In order to control the structure of solvated-lithium ion, stronger Lewis acid than lithium ion was added. Multivalent cations such as calcium ion and magnesium ion were used. Addition of a certain amount of calcium ion enabled lithium ion to intercalate into graphite at the ratio of Ca/Li = 1.1. Instead of PC, dimethyl sulfoxide (DMSO) was used for the Raman analysis of the structure of solvated cation. In the DMSO-based solution, it was found that the addition of calcium decreased the free-DMSO and suggested the decrease of solvation number of lithium ion. Finally, dimethyl carbonate was added as the diluent of viscosity. The results indicated that the control of the structure of solvated-lithium ion is quite important for the further development of lithium ion batteries.

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：材料化学/機能材料・デバイス

キーワード：リチウムイオン電池 電解液 溶媒和構造

1. 研究開始当初の背景

高エネルギー密度二次電池を構築するには電解質に水の安定領域 (1.23 V) を越える広い電圧範囲で安定な非水溶液系電解液を用いる必要がある。リチウムイオン電池は炭酸エステルなどの有機電解液を用いることで 3.7 V 程度の電圧を示し、既に小型携帯機器電源として世界中で使用されている。

リチウムイオン電池の黒鉛負極では適切な有機溶媒を用いることで初回充電時に黒鉛層間に溶媒とリチウムイオンの挿入が起こり、黒鉛層内で有機溶媒が還元分解を受け、分解生成物が黒鉛上で表面被膜として存在する。この表面被膜の存在下で黒鉛へのリチウムイオンの挿入脱離が初めて可能となる。しかし、黒鉛負極へのリチウムイオン挿入の可否は用いる有機溶媒に依存しており、炭酸エチレン (EC) では可能であるが、炭酸プロピレン (PC) では不可能である。PC は EC と比べて融点が低く、寒冷地でも凝固しないため PC を電解液として使用することは電気自動車用途などのリチウムイオン電池の高性能化に必要である。これまで PC 系電解液においてリチウム塩濃度を非常に高くすることで黒鉛負極へのリチウムイオン挿入が可能であることが見出されている (S-K. Jeong et al, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, A13 (2003))。彼らはリチウムイオン濃度が増大することで、溶媒とリチウムイオンの PC 配位数が減少したことで黒鉛への挿入が可能になったと報告している。すなわち、黒鉛へのリチウムイオン挿入反応においては、溶媒とリチウムイオンの構造制御が非常に重要であることが分かる。

2. 研究の目的

本研究では、高エネルギー密度二次電池であるリチウムイオン電池において有機電解液中の溶媒とリチウムイオンの構造に焦点を当て、リチウムイオン電池黒鉛負極特性との相関を基礎的に明らかにすることを目的とした。溶媒とリチウムイオンの構造を制御するには上記のように溶媒量を減らす (= 塩濃度を高くする) など溶媒を変化させることがこれまで多く行われてきたが、その方法では溶媒の選択肢が限られる。そこで、本研究では溶媒とリチウムイオンの構造制御のために、溶媒を変化させるのではなく、ルイス酸性の異なるカチオンを添加することでリチウムイオンと溶媒との相互作用を変化させ、溶媒とリチウムイオンの構造を制御した。本研究では多価イオンであるカルシウムイオンに主に注目して研究を行った。

3. 研究の方法

(1) カルシウムイオン添加効果

作用極に天然黒鉛 (NG-15 あるいは NG-7) と結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 90:10 の重量比で溶剤である N-メチルピロリドンを用いて調整したスラリーを銅箔に

塗布して得られた合剤電極、対極と参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを電気化学測定に用いた。電解液には 1 mol dm^{-3} $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{PC}$ にモル比が $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 0.8 \sim 1.2$ となるように $\text{Ca}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_2$ を添加したものをを用いた。充放電測定は電流値 12.4 mA g^{-1} 、電位範囲 $0 \sim 3 \text{ V}$ で行った。以下、電位は Li/Li^+ 基準で示す。黒鉛負極のキャラクタリゼーションには X 線回折測定 (XRD)、電解液の構造はラマン分光測定により調べた。

(2) 溶媒とリチウムイオンの構造解析

(1) と同様の電気化学測定セルを用いて、 1 mol dm^{-3} $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{ジメチルスルホキシド (DMSO)}$ にモル比が $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 0.5 \sim 3.0$ となるように $\text{Ca}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_2$ を添加した電解液を用いた。電気化学測定および黒鉛負極のキャラクタリゼーションは (1) と同様に行った。

(3) 共溶媒添加効果

(1) と同様の電気化学測定セルを用いて、 1 mol dm^{-3} $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ca}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_2/\text{PC}$ に直鎖状エステルである炭酸ジメチル (DMC) を DMC/PC が $4 \sim 10$ となるように添加した電解液を用いた。電気化学測定および黒鉛負極のキャラクタリゼーションは (1) と同様に行った。

4. 研究成果

(1) カルシウムイオン添加効果

カルシウムイオンは 2 価のカチオンであり、1 価のカチオンであるリチウムイオンよりもルイス酸性が強いため、PC とより相互作用が強く、リチウムイオンと溶媒和する PC の数を減少させると考えた。図 1 に $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 1.0$ と 1.1 の電解液中での黒鉛負極の充放電曲線を示す。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 1.0$ のときは電位が 0 V まで下がらず、0.8 V 付近で停滞した。これは PC に溶媒和されたリチウムイオンがまず黒鉛層間に挿入されるが、層間で分解し、その際、黒鉛層が界面から剥離することで常に

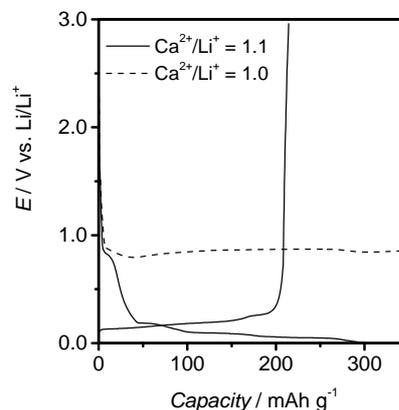


図 1 PC 系電解液中での黒鉛負極の充放電曲線 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 1.0$ および 1.1)

新しい黒鉛層が現れるため継続的に溶媒和リチウムイオンの挿入が起こるためである。すなわち、通常の PC 系電解液と同様にリチウムイオンの挿入は起こらなかった。一方、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 1.1$ のときは電位が低下した。すなわちリチウムイオンあるいはカルシウムイオンの挿入が示唆された。0 V で定電位保持した後の黒鉛の XRD パターンからリチウムイオンが全ての黒鉛層間に挿入されたリチウム - 黒鉛層間化合物が形成されていることが分かった。すなわち、挿入種はリチウムイオンであることが分かった。この結果から、電解液中のリチウムイオンに対するカルシウムイオンの存在量が 1.1 倍以上になると、黒鉛負極へのリチウムイオン挿入脱離が可逆に起こることを見出した。電解液の物性として、イオン導電率および粘度を測定したが、電気化学挙動のように $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$ に対して特異な変化はしなかった。したがって、このリチウムイオン挿入脱離を可能にしたのは電解液のマクロな物性の変化ではないことが明らかとなった。そこで、溶媒和リチウムイオンの構造をラマン分光測定により明らかにすることを試みた。ラマンスペクトルにおいて溶媒分子である PC のバンドと $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ アニオンのバンドが重なるため、明確な帰属は困難であったが、溶媒和リチウムイオンの構造変化が示唆された。したがって、ルイス酸であるカルシウムイオンの添加が溶媒和リチウムイオンの構造を変化させることに有効で、その結果、リチウムイオンの黒鉛負極への挿入脱離が可能となったことが明らかとなった。他のルイス酸としてマグネシウムイオンについても調べており、同様な結果が得られている。

(2) 溶媒和リチウムイオンの構造解析

上記で述べたように PC と $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ アニオンを用いた系ではラマン分光測定ではバンドが重なるため、明確な解析ができなかった。そのため、 ClO_4^- アニオンなどを検討したが、2 価の塩の溶解度が十分でなくリチウムイオンの挿入が可能な濃度まで溶解できなかった。そこで溶媒を DMSO として、(1) と同様にリチウムイオン挿入脱離挙動について調べた。図 2 に充放電曲線を示す。DMSO の場合でも PC と同様の濃度依存性が見られ、カルシウムイオンが多い場合にリチウムイオンの挿入反応が進行し、XRD パターンからもリチウム - 黒鉛層間化合物の形成を確認した。そこで、ラマン分光測定により溶媒和リチウムイオンの構造を調べた。図 3 にそれぞれの電解液のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルからリチウムイオンが挿入しない濃度ではフリーの DMSO と溶媒和した DMSO に起因する振動からなる幅の広いバンドが 670 cm^{-1} 近傍に見られた。一方、リチウムイオンが挿入する濃度ではこのバンドが高波数側すなわち溶媒和した DMSO 側にシフトするとともに幅が狭くなった。これより、

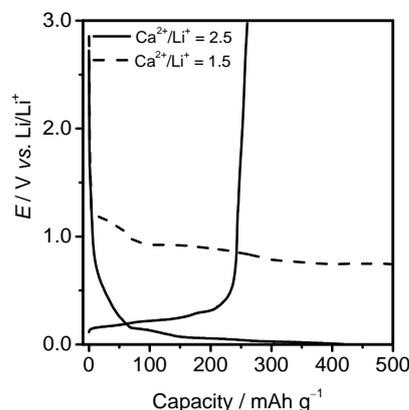


図 2 DMSO 系電解液中での黒鉛負極の充放電曲線 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 1.5$ および 2.5)

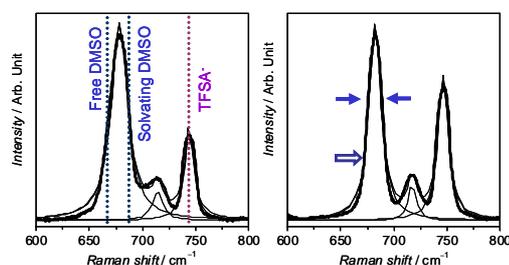


図 3 DMSO 系電解液のラマンスペクトル。 $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 1.5$ (左)、 2.5 (右)

リチウムイオンの挿入が可能となる濃度ではフリーの DMSO が減少することが分かった。すなわち、カルシウム塩添加により、フリーであった DMSO がカルシウムイオンと溶媒和し、さらにリチウムイオンと溶媒和していた DMSO がカルシウムイオンと優先的に溶媒和することで、リチウムイオンの溶媒和構造が変化したと考えられる。この点について、リチウムイオンあるいはカルシウムイオンに溶媒和した DMSO が区別できていないため、さらなる検討が必要である。

(3) 共溶媒添加効果

(1) と (2) で述べた電解液のリチウム塩濃度は通常用いられている電解液と同程度であるが、カルシウム塩を溶解したことにより、電解液自身の粘度は増大している。このような電解液は高粘性であることから、充放電速度が低下するため、実際の電池系に用いることは困難である。そこで、リチウムイオン電池でも行われている手法である低粘性溶媒の添加を試みた。本研究では DMC を添加した。ここでの $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$ は 0.5 であり、PC だけではリチウムイオンの挿入が進行しない電解液である。図 4 に充放電曲線を示す。DMC の少量添加ではリチウムイオンの挿入脱離は進行しなかったが、DMC/PC=10 になるとリチウムイオンの挿入が可能であった。まとめた結果を表 1 に示す。このように DMC を添加した場合は少量の添加よりむしろ多量の添加の方リチウムイオンの挿入が可能にな

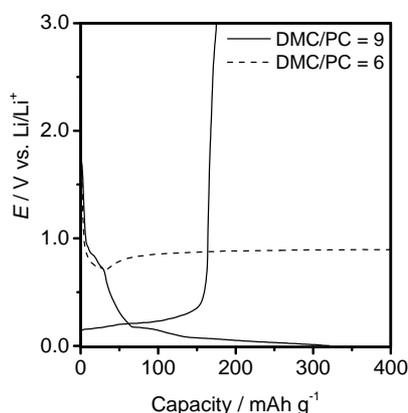


図4 PC-DMC系電解液中での黒鉛負極の充放電曲線 ($\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+ = 0.5$)

表1 PC-DMC系電解液中での黒鉛負極へのリチウムイオン挿入可否のまとめ

| LiTFSA | Molar ratios | | | Intercalation |
|--------|--------------|----------------------------|--------|---------------|
| | PC | $\text{Ca}(\text{TFSa})_2$ | DMC/PC | |
| 1 | 12 | 0.5 | 10 | ○ |
| 1 | 12 | 0.5 | 9 | ○ |
| 1 | 12 | 0.5 | 8 | △ |
| 1 | 12 | 0.5 | 7 | △ |
| 1 | 12 | 0.5 | 6 | × |
| 1 | 12 | 0.5 | 5 | × |
| 1 | 12 | 0.5 | 4 | × |

ることが分かった。あらかじめ表面被膜を形成させた黒鉛負極において、PCに対して多量のDMCが存在する電解液ではリチウムイオンの挿入脱離反応が進行することが報告されている (Y. Yamada et al, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8948 (2009))。これは溶媒和リチウムイオン中のPCの割合が少なければあらかじめ存在する表面被膜を破壊することなくリチウムイオンの挿入が進行することを示している。本研究においては、少量のDMC添加では溶媒和リチウムイオン中のPCの割合を減少させることができないため、リチウムイオンの挿入反応が進行しなかったが、多量のDMCの添加では、DMCがリチウムイオンと溶媒和し、溶媒和リチウムイオン中のPCの割合を減少させ、結果的に上記の報告のようにリチウムイオンの挿入が進行したと考えられる。しかし、この場合、表面被膜があらかじめ形成される必要があり、溶媒和リチウムイオンの一部がこのような表面被膜形成能を有する可能性があるが、詳細は明らかになっていない。本研究の結果から $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$ 比が小さくても DMC/PC比を変えることでリチウムイオンの挿入が可能となり、これら両方がリチウムイオン挿入に影響を与えることが明らかとなった。

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3件)

S. Takeuchi, S. Yano, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, Electrochemical Intercalation/De-Intercalation of Lithium Ions at Graphite Negative Electrode in TMP-Based Electrolyte Solution, *Journal of the Electrochemical Society*, 査読有, 159(12), 2012, A2089-A2091

DOI:10.1149/2.002301jes

S. Takeuchi, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, Electrochemical Preparation of a Lithium-Graphite-Intercalation Compound in a Dimethyl Sulfoxide-based Electrolyte Containing Calcium Ions, *Carbon*, 査読有, 57, 2013, 232-238

DOI:10.1016/j.carbon.2013.01.068

S. Takeuchi, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, Electrochemical Lithium Ions Intercalation into Graphite Electrode in Propylene Carbonate-Based Electrolyte with Dimethyl Carbonate and Calcium Salt, *Journal of Power Sources*, 査読有, 238, 2013, 65-68

DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.02.084

[学会発表](計4件)

S. Takeuchi, F. Sagane, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, Lithium-Ion Intercalation into Graphite Electrode in Bivalent Ions-Containing Propylene Carbonate, *Carbon2012*, 2012年6月17日~2012年6月22日, クラック(ポーランド)

S. Takeuchi, F. Sagane, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, Electrochemical Intercalation of Lithium-Ion in Propylene Carbonate Based Electrolytes Effect of Addition of Bivalent-Ions, *PRIME2012*, 2012年10月07日~12日, ハワイ(アメリカ)

竹内紗綾, 福塚友和, 宮崎晃平, 安部武志, カルシウムイオン含有電解液中における黒鉛電極の電気化学特性, 第39回炭素材料学会年会, 2012年11月28日~30日, 長野市生涯学習センター

永田真悟, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, マグネシウム塩含有イオン液体の電気化学挙動, 電気化学会第81回大会, 2014年3月29日~31日, 関西大学

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福塚 友和 (FUKUTSUKA, Tomokazu)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90332965

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし