

平成21年5月29日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18750169  
 研究課題名（和文）リチウム二次電池用炭素薄膜電極の表面被膜と電極反応速度に関する研究  
 研究課題名（英文）Studies on the surface film and electrochemical reaction of carbonaceous thin film electrode for lithium-ion battery  
 研究代表者  
 福塚 友和 (FUKUTSUKA TOMOKAZU)  
 京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教  
 研究者番号：90332965

## 研究成果の概要：

電気自動車用途などのリチウム二次電池の高出力化に向けて、炭素負極における界面リチウムイオン移動を活性化エネルギーに焦点を当て、基礎的に調べた。炭素薄膜電極を作製し、表面被膜を変化させ、表面被膜が活性化エネルギーに与える影響を調べた。その結果、表面被膜が活性化エネルギーに影響を与える可能性が示唆され、界面設計の際に、界面リチウムイオン移動への表面被膜の影響を考慮する必要があることが示唆された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	500,000	0	500,000
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	180,000	2,880,000

研究分野：工業電気化学

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：リチウム二次電池、炭素負極、電気化学、電池、薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

現在、リチウムイオン二次電池は小型携帯機器用電源として世界中で使用されている。また、最近ではニッケル水素電池に代わるハイブリッド自動車(HEV)、プラグイン HEV(PHEV)用電源、さらに次世代、次々世代の電気自動車(EV)用電源として期待されている。HEV、PHEV、EVにリチウムイオン二次電池を搭載するためには、安全性の向上および“高入出力化(高速な充放電反応)”が必要とされる。後者を検討するためには、リチウムイオン二次電池内の電極反応速度を詳細

に調べる必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では特に負極に注目し、炭素負極における電極反応速度(リチウムイオンの挿入脱離速度)を活性化エネルギーに焦点を当て、基礎的に明確にすることを目的とする。

リチウムイオン二次電池の炭素負極にリチウムイオンが充電時に挿入されると、負極の電位はリチウム金属に近い電位を示し、還元力が高くなる。したがって、ほとんどの有機溶媒が分解する。リチウムイオン二次電池

では初回の充電時に負極上で溶媒の還元分解により表面被膜 (SEI) が形成され、それ以降の有機溶媒の分解を抑制し、第2サイクル以降の充放電効率がほぼ 100%となる。負極では SEI が必要不可欠であるが、SEI と電極反応速度の相関を検討した結果はこれまでになく、SEI と電極反応速度の影響については未解明のままである。特に電極/電解質界面において界面リチウムイオン移動速度の向上が高入出力化に重要であると報告されているが、SEI が界面リチウムイオン移動に与える影響は明らかにされていない。

そこで、本研究では表面被膜に注目する。すなわち、表面被膜が炭素薄膜電極/電解質界面でのリチウムイオン移動の活性化エネルギーにどのような影響を与えるのか明確にする。これにより、リチウムイオン移動の高速化に適した表面被膜構築についての基礎的指針を得ることができると考えられる。本研究では炭素薄膜電極に種々の表面被膜を、1) 電解液 (添加剤も含む)、2) 表面改質、により構築させ、このときのリチウムイオンが炭素薄膜電極に挿入脱離するときの活性化エネルギーを得る。これにより、表面被膜と電極反応速度の相関を調べる。この目的の達成のために、電極のモデル化が必要であり、リチウム二次電池用炭素負極においては、炭素電極、表面被膜、電解質が電池反応に関係するため、電極/電解質界面が複雑である。そこで、本研究では電極に結着剤の影響を受けないバインダーフリーな炭素薄膜電極をプラズマ化学気相析出法 (プラズマ CVD 法) により作製し、これを用いて、電極/電解質界面を単純化した。これにより、各要素が電極反応速度に与える影響を明らかにすることでリチウム二次電池の高性能化の指針を与えることを目的としている。

### 3. 研究の方法

図 1 に示すプラズマ CVD 装置を用いて、アセチレンを炭素源として炭素薄膜電極を作

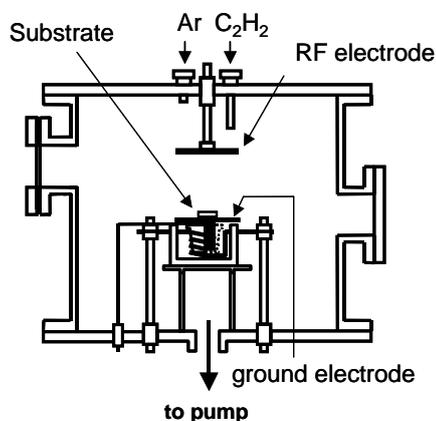


図 1. プラズマ CVD 装置

製した。基板をニッケル板、反応温度を 600 °C、反応時間を 6 時間、反応圧力を 133 Pa、印加電力を 10~90 W として作製した。得られた炭素薄膜電極を、ラマン分光測定、X線回折測定、走査型電子顕微鏡観察でキャラクター化を行った。この炭素薄膜に同様のプラズマ CVD 装置を利用して三フッ化窒素プラズマ照射を行い、表面改質を行った。フッ素量の測定にはオージェ電子分光測定を用いた。

炭素薄膜電極を作用極、対極と参照極にリチウム金属、電解質にリチウム塩を溶解した有機電解液を用いた三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー測定により電気化学特性を調べた。さらに、交流インピーダンス測定装置を用いて、種々の温度と電荷移動抵抗の関係から活性化エネルギーを求めた。また、リチウムイオンと溶媒分子の相互作用の大きさを見積もるために、Gaussian03W を用いた計算を行った。

### 4. 研究成果

アセチレンを炭素源としてプラズマ CVD 法で得られた炭素薄膜電極は電気化学的にリチウムイオンの挿入脱離が可能であり、炭素負極のモデル材料として使用できることが分かった。図 2 に典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。0V 付近でのリチウムイオン挿入脱離挙動が明確に認められた。

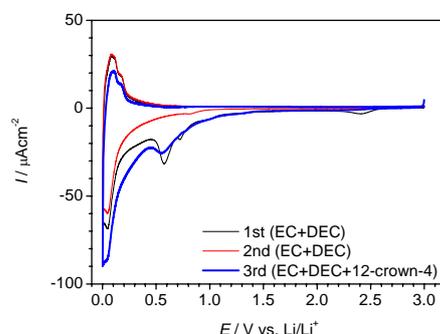


図 2 炭素薄膜電極のサイクリックボルタモグラム

次に、得られた炭素薄膜電極を用いて電極/電解質界面におけるリチウムイオン移動の活性化エネルギーを交流インピーダンス測定により求めた。表面被膜形成用の電解液に 1 mol dm<sup>-3</sup> の LiClO<sub>4</sub> が溶解している主溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、共溶媒としてジエチルカーボネート (DEC) あるいはジメチルカーボネート (DMC) を体積比 1 : 1 で含んだものを用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) により表面被膜を形成した。次に電解液を 1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC あるいはリチウムイオンとの相互作用の大きな環

状エーテルである 12-Crown-4 を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$  に添加したものに入れ替えて、種々の温度での交流インピーダンス測定から活性化エネルギーを求めた。その結果、活性化エネルギーの値が共溶媒を DEC にした場合は、いずれの電解液でも差は見られず、共溶媒を DMC にした場合は、12-Crown-4 を添加した場合に大きな値となった。これはリチウムイオンと溶媒（添加剤）の相互作用が界面リチウムイオン移動の律速過程に影響を与える場合と与えない場合があることを示唆している。すなわち、表面被膜の性状が界面リチウムイオン移動の律速過程に関与する可能性を示している。表面被膜の性状は原料である溶媒の違いによる影響を受けるため、本研究での共溶媒である DEC と DMC の違いが関係したと考えられる。

そこで、次に表面被膜形成についてより詳細に検討するために、電解液の違いについて検討した。ビニレンカーボネート (VC) は表面被膜形成の優れた添加剤として知られており、緻密で薄い表面被膜が形成すると言われている。本研究では VC を添加剤ではなく電解液として用いた。  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DMC}(1:1)$  あるいは  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{VC}$  を用いて CV 測定を行った。VC を用いた場合と EC+DMC を用いた場合に溶媒の還元分解電位が異なり、それぞれの電解液が分解して表面被膜を形成することが確認できた。次に、それぞれの表面被膜形成後に、電解液を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DMC}(1:1)$  あるいは  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{ジメチルスルホキシド}$  (DMSO) に入れ替えてさらに CV 測定を行った。その後、種々の温度での交流インピーダンス測定から活性化エネルギーを求めた。得られた界面リチウムイオン移動抵抗と温度の関係を図 3 に示す。いずれも直線関係が得られ

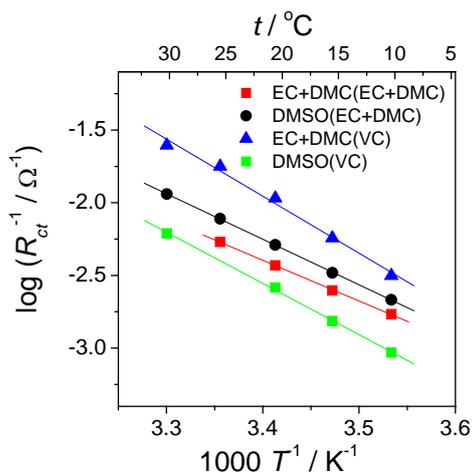


図 3. 界面リチウムイオン移動抵抗の温度依存性

た。この傾きから活性化エネルギーを産出した。その結果、EC+DMC で表面被膜を形成した場合に比べて VC から表面被膜を形成した場合は同じ電解液中でも活性化エネルギーがやや大きくなる傾向が得られた。また、DMSO を電解液に用いた場合、それぞれの表面被膜形成薄膜において EC+DMC よりも VC で形成した場合に活性化エネルギー増大が大きかった。理論計算からリチウムイオンと溶媒分子の相互作用を計算した結果、EC と比べて DMSO は相互作用が大きいことが分かった。このことを考慮すると、これまで報告されているように界面リチウムイオン移動の律速過程が脱溶媒和過程であるならば、どのような表面被膜でも溶媒とリチウムイオンの相互作用は変わらないため、溶媒を変えた場合に同様の差が見られると考えられる。すなわち、DMSO でいずれも同様な大きな活性化エネルギーが得られるはずである。しかし、本研究においては表面被膜の違いにより、その差が変化した。すなわち、界面リチウムイオン移動の律速過程に表面被膜の性状が影響している可能性が示唆された。現時点ではどのような効果があるのか明らかになっていないが、表面被膜の緻密さが関係していると考えている。すなわち、溶媒和リチウムイオンの表面被膜への侵入が考えられる。12-Crown-4 を用いた場合は見かけのサイズは 12-Crown-4 と配位したリチウムイオンは非常に大きく、DMSO は見かけのサイズはそれほ

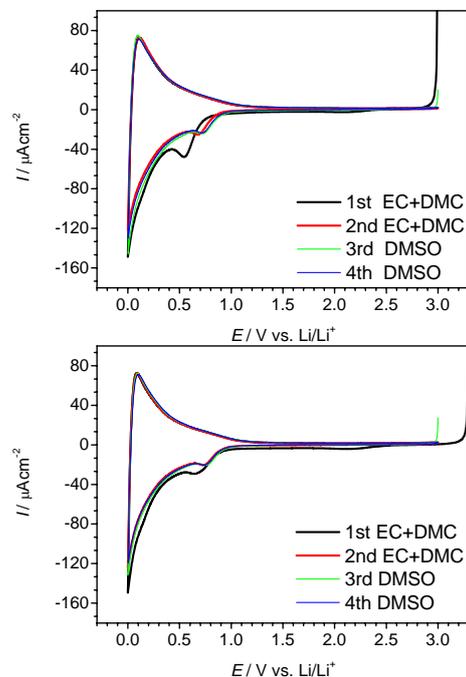


図 4. 表面改質炭素薄膜のサイクリックボルタモグラム (上: 未改質, 下: 10sccm の三フッ化窒素プラズマで改質)

ど大きくならないがリチウムイオンとの相互作用が非常に大きい。したがって、脱溶媒和過程が表面被膜の外で起こる場合は、溶媒とリチウムイオンの相互作用の効果が大きく現れ、溶媒和リチウムイオンが表面被膜へ侵入する場合は脱溶媒和過程が表面被膜の内部で起こると考えられるため、脱溶媒和過程に表面被膜が関与したと考えられる。

表面被膜の制御が重要であることが示唆されたため、次に炭素薄膜電極の表面改質により、表面被膜の制御を試みた。炭素薄膜電極表面に三フッ化窒素プラズマ処理を行って、炭素薄膜表面にフッ素を導入した。三フッ化窒素流量を増加させるとフッ素の導入量が増加することがオージェ電子分光測定から確認できた。いずれの表面被膜形成にもEC+DMCを用いてCV測定を行った。図4に結果を示す。下の表面改質した場合には自然電位がフッ素の含有により増大したがサイクル後には低い値となった。また、上の未改質に比べてリチウムイオンの脱離電流の大きさに違いが無いにもかかわらず、0.7 V付近の電解液の還元分解ピークが減少した。これらのことは表面のフッ素原子が溶媒の還元分解が起こる前に溶媒と反応し、フッ素を含有した表面被膜が一部形成され、その結果、溶媒の還元分解を抑制したことを示唆している。すなわち、この還元分解挙動の違いから、表面被膜が変化していることが示唆される。次に、表面被膜形成後に、電解液を1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>/EC+DMC(1:1)あるいは1 mol dm<sup>-3</sup> LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/DMSO、12-Crown-4を1 mol dm<sup>-3</sup> LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)に添加したものに入れ替えてCV測定と活性化エネルギー測定を行った。未修飾の場合にはいずれの電解液でも活性化エネルギーに12-Crown-4を添加した場合にやや大きな値が得られたが、全体に大きな違いが見られなかった。すなわち、未修飾では溶媒和リチウムイオンの表面被膜内への侵入が起こりやすく、表面被膜内部で律速段階に影響したことが考えられる。一方、表面修飾した場合にはEC+DMCとDMSOではいずれも活性化エネルギーがやや増加した。この要因としては表面被膜内のフッ素が溶媒和リチウムイオンを安定化させたことで、活性化エネルギーを増大させた可能性が考えられる。一方12-Crown-4を添加した場合は、表面修飾炭素薄膜で上記と比べて低い活性化エネルギーであった。すなわち、この系では表面被膜内のフッ素が活性化状態を安定化させる可能性が示唆された。以上のことは、脱溶媒過程のどの段階でフッ素が関与するかにより活性化エネルギーへの影響が異なることを示唆しており、さらなる検討が必要であると考えている。

以上の結果から、炭素負極における界面リチウムイオン移動過程の律速段階は単純な

脱溶媒和過程ではなく、表面被膜が関与する可能性があることが明らかとなった。すなわち、表面被膜内への溶媒和リチウムイオンの侵入の有無が関係すると考えている。溶媒和リチウムイオンが表面被膜に侵入する場合は溶媒和リチウムイオンの状態に表面被膜が影響を与える可能性がある。一方、溶媒和リチウムイオンが侵入しない場合は、表面被膜表面が溶媒和リチウムイオンに与える影響を考慮する必要があると考えている。

## 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)

- ① T. Fukutsuka, S. Miyano, Y. Matsuo, and Y. Sugie, Hydrophilic treatment of carbon-coated metal by plasma fluorination, Chemistry Letters, 36, 1440-1441, 2007, 有
- ② T. Fukutsuka, Y. Matsuo, Y. Sugie, T. Abe, and Z. Ogumi, Preparation of carbonaceous thin films by plasma-assisted chemical vapor deposition using active fluorine atoms, Tanso, 230, 293-298, 2007, 有
- ③ 福塚友和, 松尾吉晃, 杉江他曾宏, 安部武志, 小久見善八, プラズマCVD法による炭素薄膜作製とエネルギーデバイスへの展開, 炭素, 230, 352-361, 2007, 有

[学会発表] (計3件)

- ① T. Fukutsuka, Influence of the SEI on the De-solvation Process in Interfacial Lithium-ion Transfer at a Carbon Negative Electrode, 2008 International Meeting for Lithium Batteries, 2008/6/26, TEDA (China).
- ② T. Fukutsuka, Kinetic Parameter of Interfacial Ion Transfer between Mixed Conductor and Nonaqueous Liquid Electrolyte, The 4th Summer Seminar on Nanoionics, 2008/9/12, Sendai (Japan).
- ③ T. Fukutsuka, Study on Lithium-ion Transfer Process at a Carbonaceous Thin-Film Electrode, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, 2007/6/12, Seoul (Korea).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福塚 友和 (FUKUTSUKA TOMOKAZU)

京都大学・大学院人間・環境学研究所・

助教  
研究者番号：90332965

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者