

リチウムイオン電池の負極炭素材料の皮膜成長に およぼす電池の作動モードの影響

Effect of Operation Mode of Li-ion Cell on Growth of Surface Film on Carbon Materials for Negative Electrode

和田 隆* 青木 寿之* 佐々木 丈*
和田 弘* 村田 利雄* 山地 正矩**

Takashi Wada Toshiyuki Aoki Takeshi Sasaki
Hiroshi Wada Toshio Murata Masanori Yamachi

Abstract

Effect of the operation modes of charge/discharge cycling and constant potential charging of Li-ion cell on the surface film growth on graphite and graphitizable-carbon materials for negative electrode has been investigated by using ion chromatography, SEM, XPS, and measurement of change in electrode-thickness. The following phenomena were found by ion chromatography analysis of the residual lithium of the surface film on the fully discharged carbon materials after such operation : (1) the residual amount of lithium was increased with elapsed period for both operation modes, (2) the amount of lithium was remarkably increased on charge/discharge cycling mode rather than on constant potential charging mode, and (3) the amount of lithium for graphite on charge/discharge cycling mode was larger than that for graphitizable-carbon. Furthermore, SEM observation and XPS analysis indicated that the surface film on graphite negative electrode after charge/discharge cycling was thicker and harder than that of after constant potential charging. These results were supported with the above results by chemical analysis. The growth of surface film on graphite material by charge/discharge cycling mode seems to be attributed to the acceleration of the film-reformation by the renewal surface exposed to electrolyte by the repetitious expansion and shrinkage of its active material.

1 緒言

リチウムイオン電池は、軽量で高エネルギー密度等

*研究開発センター アドバンスド・バッテリー開発室

**研究開発センター

の特長があり、その小形電池は、ノートパソコンや携帯電話などの携帯電子機器に広く用いられている。また、その特長を活かして、ハイブリッド電気自動車用、人工衛星用、深海用、産業用等の大形リチウムイオン電池も、盛んに開発されて、一部では実用化が始まっている。とくに、この大形リチウムイオン電池は用途によって様々な作動モードでの長期使用が想定されて

いることから、容量減少の機構を解明することは重要な技術課題となっている。近年、この容量減少に関する研究では、負極に対する電解液や正極活物質の影響について、それぞれ Takeuchi ら¹⁾や Komaba ら²⁾の報告がある。また、正負極の容量減少を想定したリチウムイオン電池の寿命予測について Yoshida ら³⁾の報告がある。

本報告は、この容量減少の原因の一つである負極炭素材料表面での皮膜成長について、作動モードとして充放電サイクルおよび定電位充電を想定した際の影響を、イオンクロマトグラフィー分析、SEM 分析、XPS 分析を用いて検討したものである。さらに同様の手法を用いて、炭素材料種の影響を検討した結果についても報告する。

2 実験

2.1 試験セルおよび通電の条件

本報告では、正極活物質から溶出した遷移金属種の影響を除去するために、対極および参照極にリチウム金属を用いた三極式セルで実験した。黒鉛負極は、平均粒径が 15 μm の鱗片状人造黒鉛と平均粒径が 27 μm の球状天然黒鉛とを 8 : 2 の質量比で混合し、これにポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) 8 mass% を添加したものを、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状にした後に銅箔へ塗布して得た。乾燥後の活物質混合物の塗布重量は 0.011 g/cm^2 であった。易黒鉛化性炭素負極は、平均粒径 18 μm の易黒鉛化性炭素に、ポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) 6 mass% を添加したものを、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状にしたのちに銅箔へ塗布して得た。乾燥後の活物質混合物の塗布重量は 0.010 g/cm^2 であった。これらの負極を試験極として、リチウム金属の対極および参照極と組み合わせて三極式セルを試作した。電解液としては、1 M-LiClO₄ を溶解したエチレンカーボネート (EC) + ジエチルカーボネート (DEC) (体積比 1 : 1) を使用した。この試験セルを 25 $^{\circ}\text{C}$ において 0.5 mA/cm^2 の電流密度で 0.01 V vs. Li/Li⁺ まで計 12 時間の定電流定電位の条件で充電したのちに、同じ電流密度で 2.0 V vs. Li/Li⁺ まで定電流で放電する充放電を 5 サイクル繰り返した。そのうち、充放電サイクルおよび定電位充電をおこなった。充放電サイクルは、0.5 mA/cm^2 の電流密度で 0.01 V vs. Li/Li⁺ まで計 12 時間充電する定電流定電位充電と、同じ電流密度で所定の終止電位まで放電する定電流放電を繰り返した。

なお、充放電サイクルにおける放電深度の影響を調べる目的で、放電終止電位は、0.25 および 2.0 V vs. Li/Li⁺ の 2 種類の条件を選んだ。定電位充電は、0.01 V vs. Li/Li⁺ の定電位で連続充電した。充放電サイクルおよび定電位充電の通電時間は、約 80, 150, 350 および 700 時間の 4 条件とした。

2.2 イオンクロマトグラフィーによる残存リチウムの定量分析

所定の通電時間を経た試験極中に残存するリチウムを定量する目的で、イオンクロマトグラフィー分析をおこなった。まず、炭素材料中の電気化学的に放電可能な吸蔵リチウムをほぼ完全に放出させるために、0.5 mA/cm^2 の電流密度で 2.0 V vs. Li/Li⁺ まで計 12 時間の定電流定電位放電をおこなった。試験極の開回路電位が 1.5 V vs. Li/Li⁺ よりも貴になっていることを確かめたのちに、その試験極をドライルーム中で試験セルから取り出した。この試験極をジメチルカーボネート (DMC) で洗浄したのちに、所定量の蒸留水に 24 時間浸漬して、負極に残存するリチウムを抽出し、残液に溶出したその量をイオンクロマトグラフィーで分析した。このようにして得たリチウムの量は、試験極の活物質の質量当たりの電流量に換算して示す。

2.3 光電子分光法 (XPS)

所定の通電期間を経た試験極の表面状態を分析する目的で、XPS 分析をおこなった。まず、炭素材料中の電気化学的に放電可能な吸蔵リチウムをほぼ完全に放出させるために、0.5 mA/cm^2 の電流密度で 2.0 V vs. Li/Li⁺ まで計 12 時間の定電流定電位放電をおこなった。試験極の開回路電位が 1.5 V vs. Li/Li⁺ よりも貴になっていることを確かめたのちに、その試験極をアルゴングローブボックス中で試験セルから取り出した。試験極を DMC で洗浄し、常温で乾燥したのちに、トランスファーベッセルを用いることによって大気への暴露を抑制して、試験極を XPS 装置 (装置 : 島津製作所製 AXIS-HS, X線源 : 単結晶分光 Mg Ka線, X線スポット : 700 μm x 300 μm の楕円形, 真空度 : 1×10^{-7} Torr., エミッション電流 : 15 mA) の測定部に導入して分析した。また、アルゴンエッチングは 2 分間隔でおこなった。

2.4 充電深度が異なる初期の 5 サイクルの充放電による残存リチウムの定量分析

試験セルを、25 $^{\circ}\text{C}$ において、0.5 mA/cm^2 の電流密度で計 12 時間の定電流定電位充電したのちに、同じ電流密度で 2.0 V vs. Li/Li⁺ まで定電流放電すると

いう充放電を5サイクル繰り返した。充電時の定電位の値は、黒鉛試験極では1.0, 0.5, 0.2, 0.1, 0.07および0.01 V vs. Li/Li⁺とし、易黒鉛化性炭素試験極では1.4, 1.0, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.12, 0.08, 0.04および0.01 V vs. Li/Li⁺とした。そののちに、0.5 mA/cm²の電流密度で2.0 V vs. Li/Li⁺まで計12時間の定電流定電位放電をおこない、試験極をドライルーム中で取り出した。この試験極をDMCで洗浄後、所定量の蒸留水に24時間浸漬して残存するリチウムを抽出し、残液に溶出したその量をイオンクロマトグラフィーで分析した。

2.5 充電の進行にともなう試験極の厚さの測定

試験セルを、25℃において、0.5 mA/cm²の電流密度で計12時間の定電流定電位充電をおこなった。充電時の定電位の値は、黒鉛試験極では1.4, 1.0, 0.5, 0.2, 0.08, 0.05および0.01 V vs. Li/Li⁺とし、易黒鉛化性炭素試験極では1.4, 1.0, 0.7, 0.3, 0.08, 0.03および0.01 V vs. Li/Li⁺とした。これらの試験セルを4時間放置した後、アルゴングローブボックス中で試験極を取り出した。これらの試験極をDMCで洗浄した後、その厚さをマイクロメータで測定した。これらの値を充電しないで電解液に12時間浸漬させたのちの試験極の厚さで徐して、その膨張率を算出した。

3 結果

まず、本研究において、負極中の残存リチウムの定量分析に用いるイオンクロマトグラフィーの精度を検定した。検定に用いる物質は、負極炭素材料の表面皮膜として、本実験条件下で生成すると考えられる炭酸リチウム (Li₂CO₃) およびリチウムメトキシド (CH₃OLi) を選んだ。また、その濃度は実験条件に近い5 mg/lとした。標準溶液には、イオンクロマトグラフィー用塩化リチウム水溶液を用いた。その検定の結果を表1に示す。標準溶液に対する測定誤差は2.6%以下の小さい値であるので、この分析手法は、残存リチウムの量を論ずるに十分な精度であるといえる。

つぎに、充放電サイクルおよび定電位充電をおこなった黒鉛負極から抽出したリチウムの量と通電時間との関係を図1に示す。充放電サイクルおよび定電位充電のどちらの場合においても、通電期間が進行するにつれて、黒鉛負極中に残存するリチウムの量は増加した。その増加量は、定電位充電で通電をおこなう場合よりも充放電サイクルで通電をおこなう場合の方が多

表1 イオンクロマトグラフィーによるリチウム定量分析の精度

Table 1 Accuracy of Li quantitative analysis by ion chromatography measurement.

	LiCl	Li ₂ CO ₃	CH ₃ OLi
Li concentration / mg/l	5.00	5.03	5.13
Error / %	0.0	0.6	2.6

くなった。また、充放電サイクルの放電終止を貴にして放電を深くするほど黒鉛負極中に残存するリチウム量は増加した。さらに、充放電サイクルおよび定電位充電をおこなった易黒鉛化性炭素負極から抽出したリチウムの量と通電時間との関係を図2に示す。易黒鉛化性炭素負極中に残存するリチウムの量は、黒鉛負極の場合と同様に通電期間が進行するにつれて増加した。また、図1および図2の比較から、充放電サイクルをおこなった際の負極中に残存するリチウムの増加量は、易黒鉛化性炭素負極よりも黒鉛負極において著しいことがわかる。

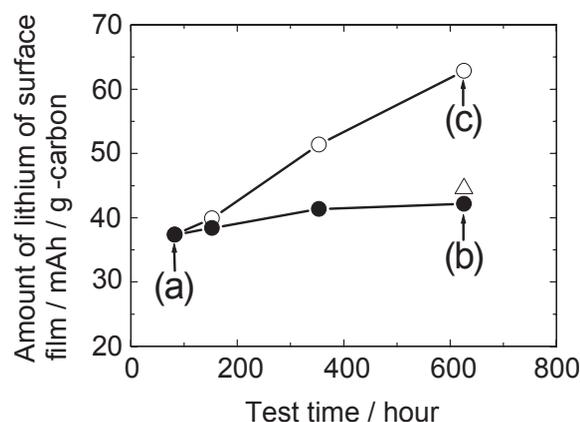


図1 放電終止電位の異なる充放電サイクル (○ 2.0 V vs. Li/Li⁺, △ 0.25 V vs. Li/Li⁺) および定電位充電 (● 印加電位 0.01 V vs. Li/Li⁺) による黒鉛負極活物質上での皮膜成長

Fig. 1 Surface film growth for graphite negative active material as a function of test time under the condition of charge and discharge cycling with different cut-off voltage of ○ 2.0 V vs. Li/Li⁺, △ 0.25 V vs. Li/Li⁺ or constant potential charging at 0.01 V vs. Li/Li⁺ (●).

つぎに、充放電サイクルによる残存リチウム量の増加が顕著であった黒鉛負極について、通電条件の負極表面の形態におよぼす影響を調べるために、初期5サイクル充放電後(図1(a)), 定電位充電後(図1(b))および充放電サイクル後(図1(c))の表面を走査形電子顕微鏡で観察した。その画像を図3にまとめて示す。初期5サイクル充放電後(a)と定電位充電後(b)との表面の形態には明確な差が認めれないのに対して、充放電サイクル後のもの表面の形態が変化していることがわかる。

さらに、これらの黒鉛負極の表面状態を光電子分光法(XPS)で分析した。その結果を図4に示す。初期5サイクル充放電後の黒鉛負極(a)と定電位充電後の黒鉛負極(b)とは、明確な差が認められなかった。これに対して充放電サイクル後の黒鉛負極(c)においては、 CO_3^{2-} ピークの消失およびC1sピーク強度の増大にかかるアルゴンエッチング時間が、その他のものに比較して長かった。

つぎに、充電終止電位を変えて5サイクルさせた黒鉛負極および易黒鉛化性炭素負極から抽出された残存リチウムの量を図5に示す。どちらの負極においても、充電終止電位を卑にして充電を深くするほど、残存するリチウムの量は増加した。これらの負極の厚さの変

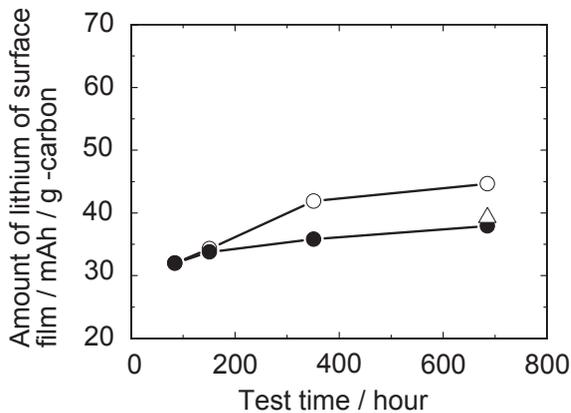


図2 放電終止電位の異なる充放電サイクル (○ 2.0 V vs. Li/Li⁺, △ 0.25 V vs. Li/Li⁺) および定電位充電 (● 印加電位 0.01 V vs. Li/Li⁺) による易黒鉛化性炭素負極活物質上での皮膜成長

Fig. 2 Surface film growth for graphitizable-carbon negative active material as a function of test time under the conditions of charge and discharge cycling with different cut-off voltage of ○ 2.0 V vs. Li/Li⁺, △ 0.25 V vs. Li/Li⁺ or constant potential charging at 0.01 V vs. Li/Li⁺ (●).

化を図6に示す。充電を深くして多くのリチウムを吸蔵した負極ほど、電極の厚さは膨張し、その膨張率は易黒鉛化性炭素負極に比較して黒鉛負極の方が著しかった。

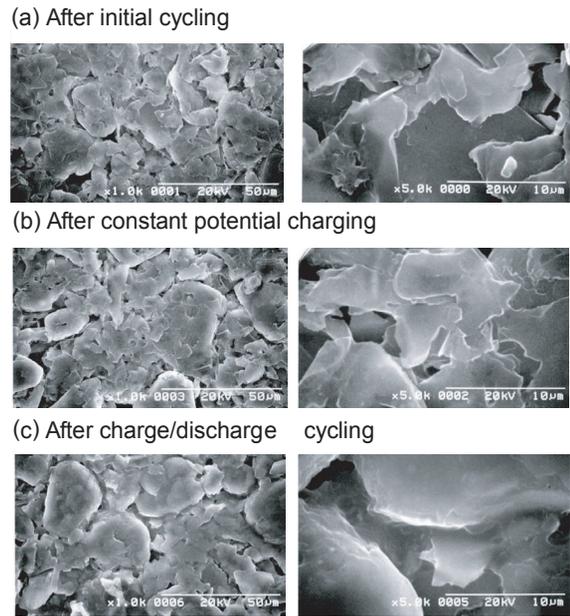


図3 黒鉛負極表面のSEM写真 (a) 初期5サイクル充放電後, (b) 定電位充電後, (c) 充放電サイクル後

Fig. 3 SEM images of graphite negative electrode surface after (a) initial cycling, (b) constant potential charging, and (c) charge/discharge cycling.

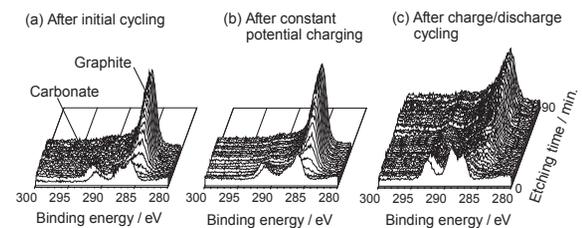


図4 黒鉛負極表面のXPS(C1s)スペクトル (a) 初期5サイクル充放電後, (b) 定電位充電後, (c) 充放電サイクル後

Fig. 4 XPS spectra of C1s of graphite negative electrode surface after (a) initial cycling, (b) constant potential charging, and (c) charge/discharge cycling.

4 考察

本試験は、試験極を電気化学的に放電可能な吸蔵リチウムがほぼ放出されると考えられる電位まで放電したのちに残存リチウム量の定量分析をおこなった。試験極中から抽出された残存リチウムは、炭酸リチウムやリチウムメトキシドなどの水溶性である皮膜成分のほか、易黒鉛化性炭素においては微細孔中に不可逆に

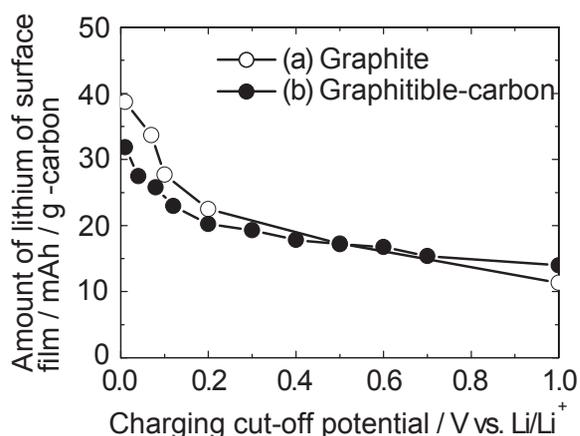


図5 充放電深度が異なる(a) 黒鉛負極および(b) 易黒鉛化性炭素負極の充放電サイクルによる皮膜成長

Fig. 5 The growth of surface film as a function of charging cut-off potential for (a) graphite and (b) graphitizable-carbon negative active material.

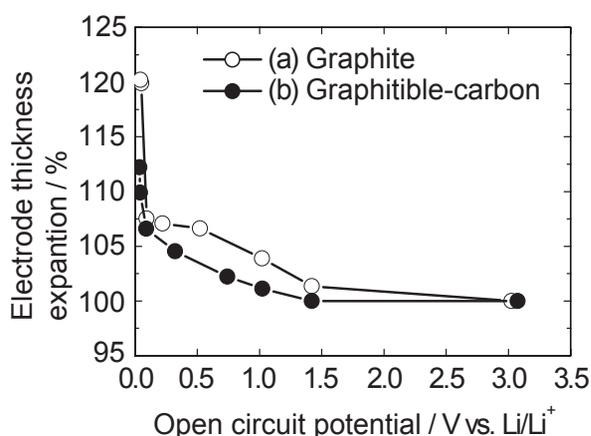


図6 充放電深度が異なる(a) 黒鉛負極および(b) 易黒鉛化性炭素負極の電極厚さ

Fig. 6 Change in electrode thickness for (a) graphite and (b) graphitizable-carbon negative active material at different charged state.

トラップされた一部のリチウムも含まれると考えられる。なお、黒鉛の場合、イオンクロマトグラフィーで定量された残存リチウムに相当する電気量が、電気化学的に計測された不可逆容量とほぼ等しいことを確認していた。図1から、皮膜の成長は定電位充電をする場合よりも充放電サイクルをする場合において、また、充放電サイクル時の放電終止電位を貴にして放電を深くするほど顕著になることがわかる。また、図3および図4から、定電位充電後の黒鉛負極に形成された皮膜が薄いものに対して、充放電サイクル後の負極には、厚いかまたは硬い皮膜が形成されているものと考えられる。これらのことから、充放電サイクルによる皮膜の成長は、充放電にともなう活物質の膨張・収縮および電極界面でのリチウムイオンの脱溶媒と反応が関連しているものと推察される。さらに、図1、図2および図6から、易黒鉛化性炭素負極と比較して、充放電にともなう合材の膨張・収縮が大きい黒鉛負極の方が、充放電サイクルによる皮膜成長量が大きいことがわかる。以上のことから、充放電サイクルによる皮膜成長の促進は、充放電にともなう活物質の膨張・収縮によって新たな界面が現れ、そこに皮膜が生成することが原因の一つと考えられる。

5 結論

皮膜の成長は定電位充電をする場合よりも充放電サイクルをする場合において著しくなることを明らかにした。充放電サイクルによる皮膜成長の促進は、充放電にともなう活物質の膨張・収縮による体積変化が大きいことによって新たな界面が現れ、そこに皮膜が生成することが原因の一つと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施したものである。

文献

- 1) E.S.Takeuchi, H.Gan, M.Palazzo, R.A.Leising, and S.M.Davis, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 1944 (1997).
- 2) S.Komaba, N.Kumagai, and Y.Kataoka, *Electrochim. Acta*, **47**, 1229 (2002).
- 3) H.Yoshida, N.Imamura, T.Inoue, and K.Komada, *Electrochemistry*, **171**, 1018 (2003).