

# リチウムイオン二次電池用グラファイト負極上の SEI 被膜の成長過程

## Growth Process of SEI Film on Graphite Negative Electrode for Lithium-ion Secondary Battery

田 尾 洋 平\* 山 手 茂 樹\* 尾 崎 哲 也\*  
稲 益 徳 雄\* 吉 田 浩 明\* 奥 山 良 一\*\*

Yohei Tao Shigeki Yamate Tetsuya Ozaki  
Tokuo Inamasu Hiroaki Yoshida Ryoichi Okuyama

### Abstract

The film containing the solid electrolyte interface (SEI) formed on the graphite negative electrode of a lithium-ion secondary battery (LIB) has been investigated to demonstrate the theoretical model of the well-known life prediction method for the LIB, so-called "square root law". This theoretical model is based on the assumption that the thickness of the SEI film is proportional to square root of testing time (SQRT). In order to verify the assumption, these thicknesses have been observed by using the in-lens scanning electron microscopy. Each of the thickness of the SEI film at different point of the negative electrode is proportional to SQRT. Then, the amount of Li accumulation in the film has been quantified by using the inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. It is also proportional to SQRT. Furthermore, the amount of Li in the SEI film volume has been estimated from these results. It is almost constant and remains unchanged throughout the charge/discharge cycle test. These results indicate the validity of the assumption for "square root law" in the practical LIB.

*Key words:* Lithium-ion secondary battery; Square root law; SEI film thickness; in-lens SEM

## 1 はじめに

自動車・航空機・人工衛星・鉄道などの移動体用蓄電デバイスとして注目されているリチウムイオン電池にはきわめて高い寿命性能が要求されている。さらにはこれらの分野での実用化の進展にともない、再利用

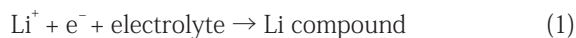
を前提とした高度な電池寿命予測および余寿命判定技術も求められている。近年、リチウムイオン電池の寿命を予測する方法として、電池の放電容量が試験時間の1/2乗に比例して低下するという現象に基づいて寿命を予測する、いわゆる「ルート則」が広く使用されている。しかしながら、これまでにそのルート則の理論モデルを実用的な電池で実証した報告例は多くない<sup>1-4</sup>。

このルート則の理論モデルを Fig. 1 に示す<sup>1,2</sup>。た

\* 研究開発センター 第二開発部

\*\* 研究開発センター

例えば、カーボネート系非水溶媒の電解液中に浸漬したグラファイト負極表面上では、初充電により (1) 式に示す反応が生じて被膜を形成する<sup>1,2,5</sup>。



この被膜は、電解液の還元分解にともなって生じ、同時に Li 蓄積を引き起こすために電池の不可逆容量として観測される。一方、この被膜は、それ以上の電解液の還元分解を防ぐ不働態として機能すると同時に、Li イオン伝導によって負極 / 電解液界面での Li イオン脱挿入の場を提供するものであり、SEI (Solid electrolyte interface) として知られている<sup>6</sup>。これらの機能を有する SEI 被膜の成長反応が、累積試験時間に、常に同じメカニズムで進行するものと仮定して、この被膜の成長速度が被膜の厚さの逆数に比例するというものがルート則の根源となる理論モデルである<sup>1,2</sup>。

$$(\text{SEI film growth rate}) = dx / dt = k / x \quad (2)$$

ここで、 $x$  は SEI 被膜の厚さ、 $t$  は試験時間、 $k$  は反応速度定数である。(2) 式の微分方程式を解くと試験時間の 1/2 乗を項に含む SEI 被膜の生成量を求める式が得られる。

これまでに、SEI 被膜の厚さ<sup>7,8</sup>、形状<sup>9,10</sup>、組成<sup>11,12</sup>

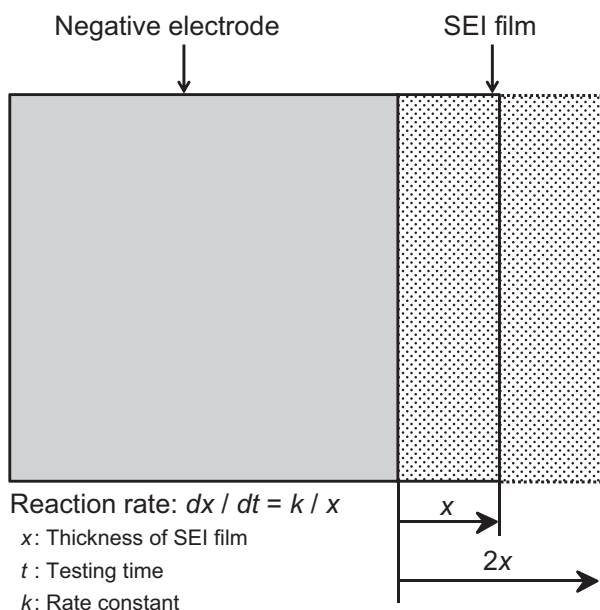


Fig. 1 Schematic representation of the SEI film formation on the negative electrode for Li-ion secondary battery.

などに関する研究成果が数多く報告されている。しかしながら、それらは負極の最表面の SEI 被膜に関するもの、あるいは SEI 被膜全体の平均情報に関するものであり、電極内部の炭素粒子表面に形成される SEI 被膜についての情報はない。すなわち、(2) 式であらわされるような成長メカニズムが負極 / 電解液界面のすべての場所ではたがうのかについては十分に検証されていない。電池の寿命予測の信頼性を高めるためには、その理論的根拠となるモデルの検証を通じて、そのモデルの妥当性を高めることがきわめて重要である。

本報では、ルート則の理論モデルから導かれる理論式、すなわち、負極の SEI 被膜の厚さが試験時間の 1/2 乗に比例することを、電極内部における各箇所の SEI 被膜の厚さ変化を観察することにより検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 電池試作

本解析で使用した電池の詳細を Table 1 に示す。正極は、リチウム遷移金属酸化物の活物質粉末、炭素系導電材およびフッ素系バインダー溶液を混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚さ調整することによって製作した。負極は、グラファイト粉末および水溶性バインダー溶液を混合したペーストを、銅箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚さ調整することによって製作した。これらの正・負極およびポリオレフィン製の微多孔性セパレータを巻回したのち、アルミニウム製の電池ケースに挿入した。そのあと、ケース内に、 $\text{LiPF}_6$  を含み、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートから構成される有機電解液を注入して密封し、600 mAh 級のリチウムイオン電池を製作した。また、試験時間を短縮するために有機電解液の添加剤は特に使用しなかった。

Table 1 Specifications of tested battery.

Items	Specifications
Nominal capacity / mAh	600
Nominal voltage / V	3.7
Dimensions / mm	W 34 × H 50 × T 5.2
Positive active material	Lithium transition metal oxides
Negative active material	Graphite
Separator	Microporous polyolefin film
Electrolyte	$\text{LiPF}_6$ dissolved in mixture of carbonate solvents
Additive	Without additive

## 2.2 電池の電気化学性能評価

この試作電池を用いて、つぎに示す条件にて各種試験を実施した。

### (1) 容量確認試験

周囲温度 25 °C にて、2.85 V まで放電させた状態から 0.05 CmA (30 mA) の電流で 1 時間の充電および 3 時間の休止を 4.1 V にいたるまで繰り返し、さらに、その後 4.1 V の定電圧で 1 時間の充電および 3 時間の休止を繰り返した。その後、0.05 CmA の電流で 1 時間の放電および 3 時間の休止を 2.85 V にいたるまで繰り返した。このようにして、開回路電圧-容量プロファイルを取得して、放電電流に依存する分極の影響を排除した電池容量を取得した。

### (2) サイクル寿命試験

周囲温度 45 °C にて、1 CmA (600 mA) の電流で 4.1 V まで充電し、さらに、その後 4.1 V の定電圧で合計 3 時間充電したのち、10 分間の休止時間を設けた。その後、1 CmA の電流で 2.85 V まで放電したのち、10 分間の休止時間を設けた。ここで、1 サイクルに要する時間は約 4.3 時間であり、サイクル数と時間とは概ね比例しているとみなせる。これらの充電/放電を 1 サイクルとして、1,350 サイクル (約 1 年間) まで寿命試験を実施した。

## 2.3 負極の ICP 解析

初期に容量確認試験のみを実施した電池、そして 400, 800, 1,350 サイクル寿命試験を実施した電池を 2.85 V まで放電させたのち、アルゴン雰囲気グローブボックス内で解体して、それぞれの電池から負極を取り出した。それらの負極をジメチルカーボネートで洗浄したのち、室温下で約 2 時間の真空乾燥を実施した。そして、誘導結合プラズマ発光分光 (ICP) 解析により負極の SEI 被膜に含まれる Li 量を定量した。

## 2.4 負極の FIB 加工

各種負極の SEI 被膜の厚さを観察するために、FB-2100 (Hitachi High-Technologies Corporation) を用いて 2.3 節に記載の負極の FIB (Focused ion beam) 加工をおこなって、負極の断面出しを実施した。イオン源は液化ガリウム、加速電圧は 40 kV、そして加工温度は負極の SEI 被膜の変質を防ぐため、約 -100 °C の冷却雰囲気とした。

## 2.5 負極の SEI 被膜の in-lens SEM 観察

2.4 節に記載の加工後負極の SEI 被膜厚さを in-lens SEM 仕様の S-5500 (Hitachi High-Technologies Corporation) を用いて観察した。加速電圧は 2 kV、そして、

観察倍率は 1,000–250,000 倍とした。また、観察点は集電体からの距離が異なる 3 点とした。なお、in-lens SEM は、鏡体内に環状の検出器を備えており、比較的低いエネルギーをもつ二次電子を静電界レンズで鏡体内に集めて検出する。本手法は、負極の SEI 被膜の厚さを無蒸着でかつ低加速電圧により高分解能観察することができる<sup>13</sup>。また、その被膜の成分を同定するために、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX: Energy dispersive x-ray spectroscopy, AMETEK Co.,Ltd) を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 電池のサイクル寿命性能

電池容量と SEI 被膜中に蓄積された Li 量との関係について説明する。試験時間 (サイクル数) の 1/2 乗と電池容量との関係を Fig. 2 に示す。電池容量は、0–100 サイクルおよび 800–1,350 サイクルをのぞいて試験時間の 1/2 乗に比例して低下する。次に、試験時間の 1/2 乗と負極の SEI 被膜に含まれる Li 量との関係を Fig. 3 に示す。ここで、ICP 解析に使用した負極は、解体直後にジメチルカーボネートで洗浄したのち、室温下で約 2 時間の真空乾燥を実施してい

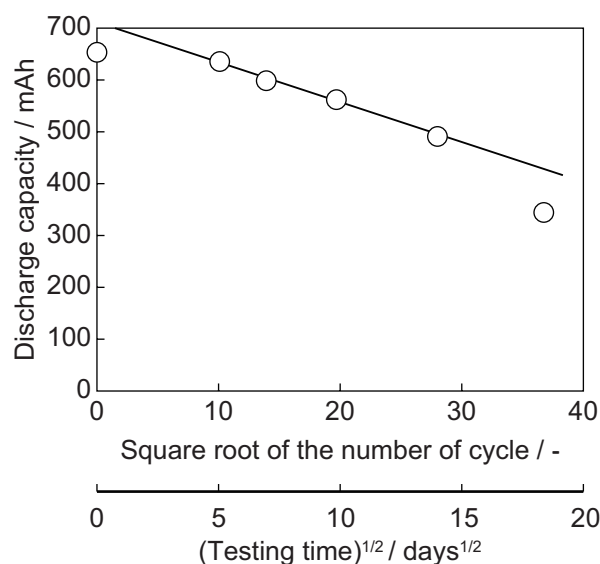


Fig. 2 Change in discharge capacity of Li-ion secondary battery upon square root of the number of cycle under conditions with charge/discharge of 1 CmA at 45 °C.

Charge : 0.05 CmA to 4.1 V followed by constant voltage for 1 h in total, 30 times repeat ; Discharge : 0.05 CmA to 2.85 V for 1 h, 25 times repeat ; Temperature : 25 °C.

るため、Liを含まない有機物などが除去されている可能性があるが、サイクル寿命試験に応じて蓄積するSEI被膜中のLi量は、逸失することなく定量できているものと推察される。このLi量は、初期から末期に

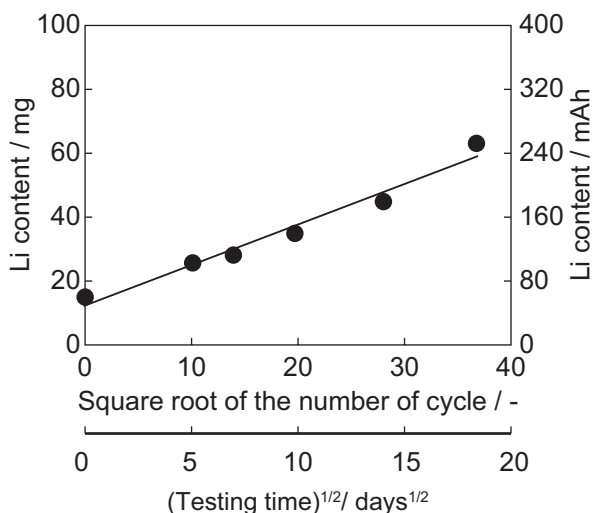


Fig. 3 Relation between the amount of Li content in the SEI film on the negative electrode determined by ICP analysis and square root of the number of cycle.

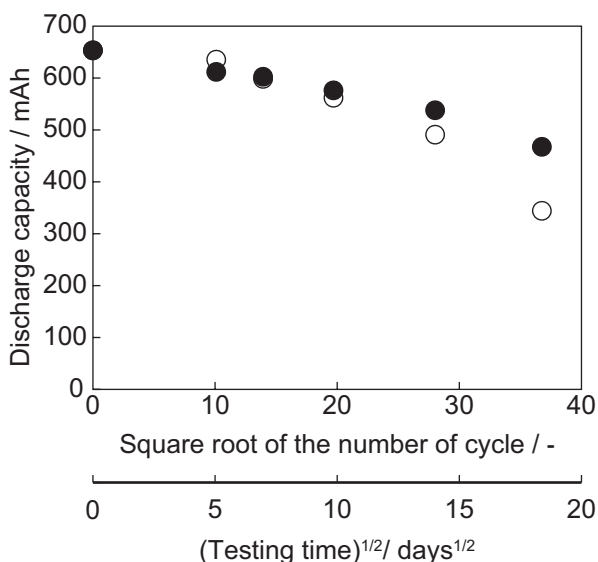


Fig. 4 Change in discharge capacity of Li-ion secondary battery upon square root of the number of cycle under conditions with charge/discharge of 1 CmA at 45 °C.

Open (○) and closed symbols (●) show the measured capacity fading of battery and capacity fading contributed to Li accumulation by the SEI film growth, respectively.

Capacity check condition is the same as Fig. 1.

至るまで試験時間の1/2乗に比例して増加する。このLi量を電気量に変換し、初期からのLi増加量を見積もると、それらは電池の初期からの容量低下量とおおむね一致する。Fig. 4に電池容量の推移(○)と電池の初期容量から負極のSEI被膜に含まれるLi量を電気量に変換したものを差し引いた容量の推移(●)との比較を示す。約800サイクルにいたるまで、両者の電池容量はほぼ一致する。このように電池容量低下の主因子は、負極のSEI被膜中への不可逆的なLi蓄積によるものであり、それらは試験時間の1/2乗に比例する。なお、800サイクル以降でみられる急速な容量低下は、正極の利用率の低下によるものであることを確認している。

### 3.2 in-lens SEMを用いた負極のSEI被膜の厚さ観察

負極のSEI被膜の厚さ観察について説明する。一例として1,350サイクル(末期)の負極におけるFIB加工後のin-lens SEM断面画像をFig. 5に示す。SEI被膜の厚さの観察箇所は電極内部の(a)上部、(b)中部、(c)下部の3点とし、集電体からの距離がそれぞれ約(a)60、(b)40、(c)20 μmの位置とした。

サイクル初期から末期にいたるまでの電極上部の反射電子像をFig. 6に示す。反射電子像では重い元素で構成される組成ほど明るくみえる。各種負極画像においてコントラストの明るい層が存在する。1,350サイクルの電極上部のin-lens SEM-EDX画像をFig. 7に示す。この負極画像の明るい層の組成を分析すると、C、O、FなどのSEI被膜成分由来の組成があらわれる。したがって、これらはグラファイト負極とは異なる物質であること、つまりSEI被膜であると推察される。

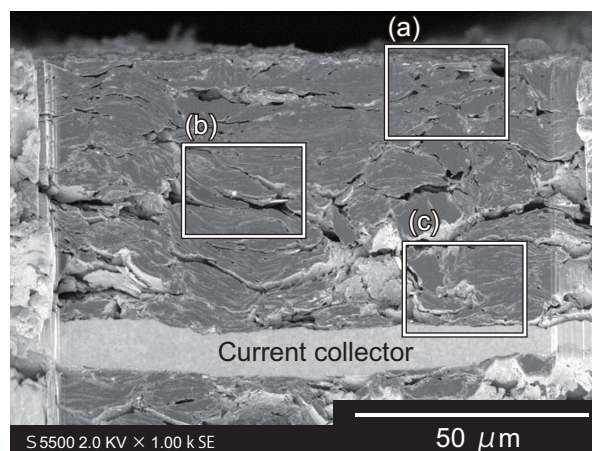


Fig. 5 Cross-sectional SEM image of the graphite negative electrode at (a) upper, (b) middle, and (c) bottom after 1,350 cycles.

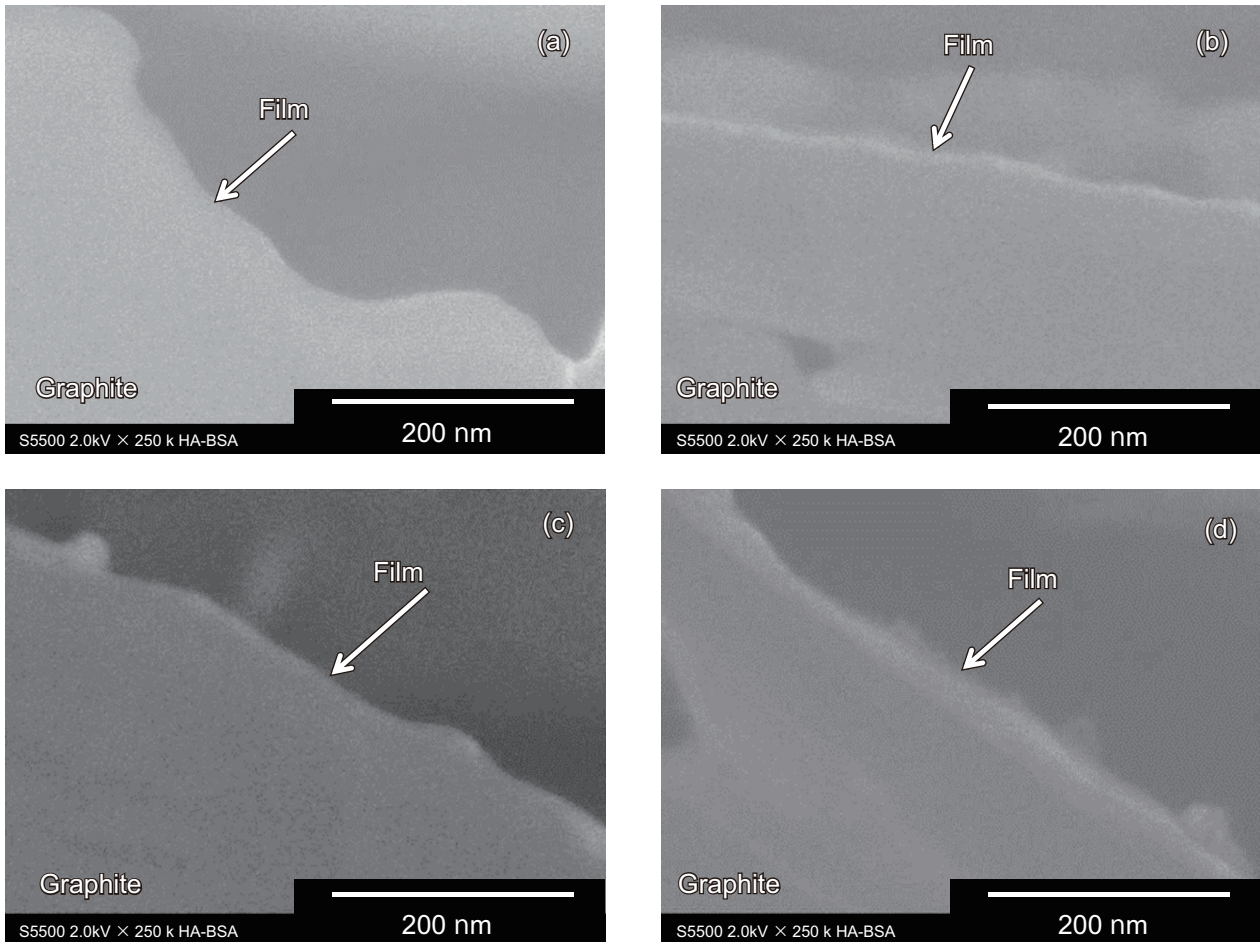


Fig. 6 Backscattering electron images of the SEI film formed on the graphite negative electrode at upper after (a) initial, (b) 400, (c) 800, and (d) 1,350 cycles.

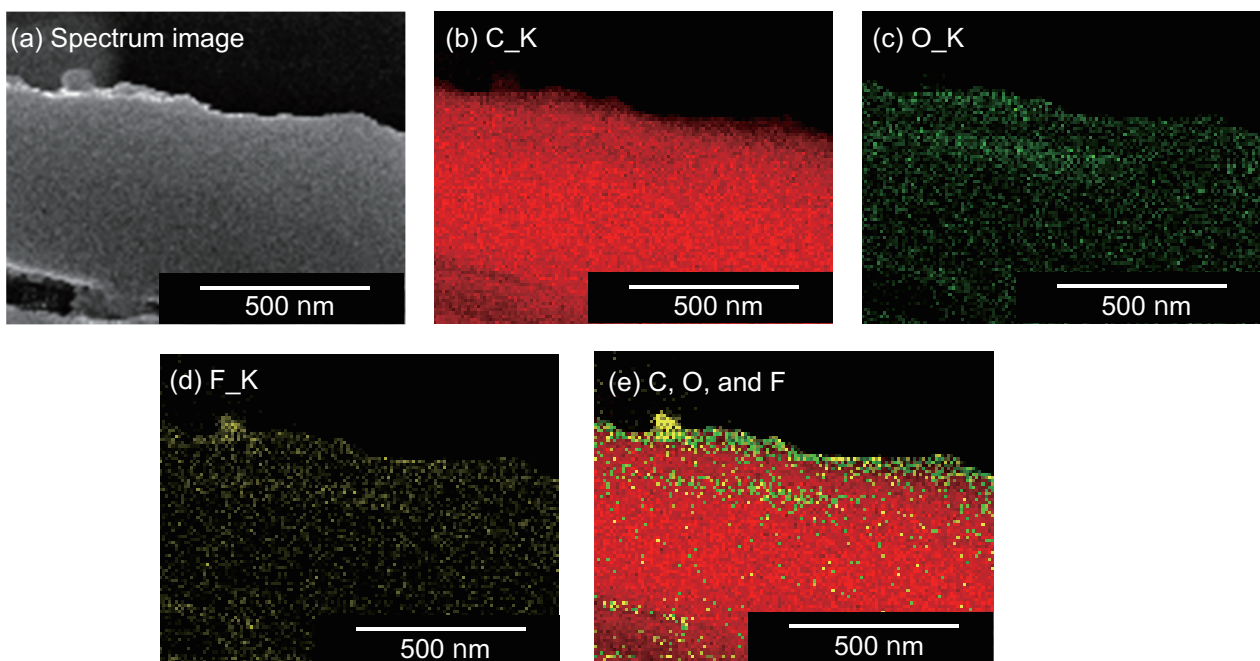


Fig. 7 Cross-sectional SEM-EDX images of the SEI film formed on the graphite negative electrode at upper after 1,350 cycles. Distribution of (b) carbon, (c) oxygen, (d) fluorine, and (e) layered images of C, O, and F by EDX mapping within the surrounding area in (a).

つぎに、1,350 サイクル後における電極の上部、中部、下部の反射電子像を Fig. 8 に示す。SEI 被膜の厚さは上部から下部にかけて薄くなる。また、この被膜の厚さは電極の厚さ方向に対して分布を示す。このように、in-lens SEM 観察によって負極の上部から下部にわたる各箇所での SEI 被膜の厚さを観察することに成功した。

SEI 被膜の厚さのまとめを Table 2 に示す。すべての観察箇所において、サイクルの進行に応じて SEI 被膜は厚くなる。また、すべてのサイクルにおいて SEI 被膜は電極下部から上部にかけて厚くなる。試験時間の 1/2 乗で示した SEI 被膜の厚さ変化を Fig. 9 に示す。各部位の SEI 被膜の厚さは、試験時間の 1/2 乗に比例して成長することがわかる。ここで、SEI 被膜成長の反応式をつぎに示す。

$$(\text{Thickness of SEI film}) = x = k' \cdot t^{1/2} + C \quad (3)$$

$$(\text{Amount of consumed Li-ion}) = x \cdot A \cdot d = k'' \cdot t^{1/2} + C' \quad (4)$$

ここで、 $k'$  および  $k''$  は反応速度定数、 $C$  および  $C'$  は積分定数、 $A$  はグラフアイト上に形成された SEI 被膜の底面積、 $d$  は SEI 被膜の単位体積あたりに含まれる Li 量である。Fig. 9 の結果は、SEI 被膜の厚さ ( $x$ ) と試験時間 ( $t$ ) との関係において、電極の上部、中部、

Table 2 Summary of thicknesses of SEI film at different area throughout cycle test.

Area	Thickness of SEI film / nm			
	Initial	400 cycles	800 cycles	1,350 cycles
Upper	4	12	14	24
Middle	4	8	12	16
Bottom	3	6	8	10

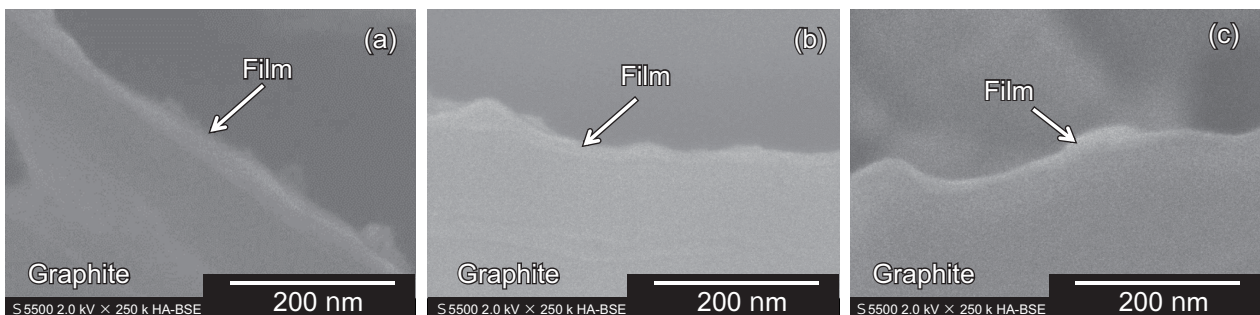


Fig. 8 Backscattering electron images of the SEI film formed on the graphite negative electrode at (a) upper, (b) middle, and (c) bottom after 1,350 cycles.

下部の各部位で固有の  $k'$  値を有する (3) 式が成立することを直接示す。すなわち、負極の SEI 被膜の厚さが実際に試験時間の 1/2 乗に比例するといえる。また、Fig. 3 の結果は、SEI 被膜中の Li 量は試験時間の 1/2 乗に比例して増加することを意味する。したがって、 $A$  および  $d$  の値が一定であるとみなせば、電池容量は試験時間の 1/2 乗に比例して低下するという (4) 式が成立するものと考えられる。このようにルート則の根源となる理論モデルを実用的なりチウムイオン電池を用いて実証することに成功した。

### 3.3 負極の SEI 被膜の成長メカニズム

負極の SEI 被膜の成長メカニズムについて考察する。負極の SEI 被膜成長のモデルを Fig. 10 に示す。in-lens SEM 観察より得られた電極の上部、中部、下

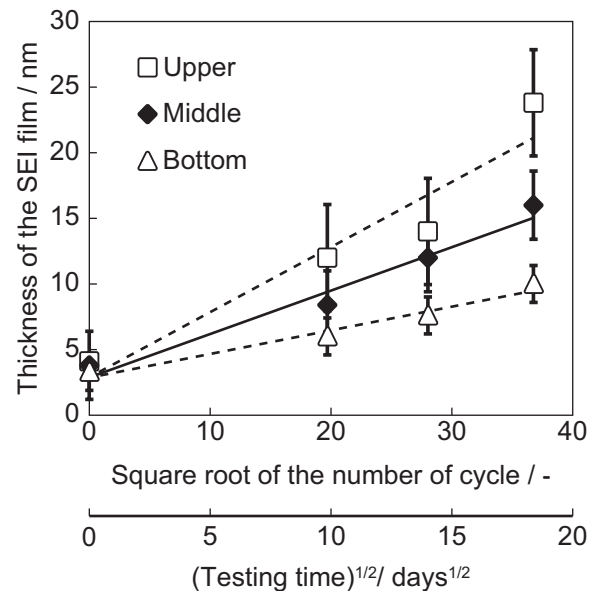


Fig. 9 Relation between thicknesses of the SEI film on the graphite negative electrode at upper, middle, and bottom and square root of the number of cycle.

部のそれぞれの SEI 被膜の厚さにグラファイト上に形成された SEI 被膜の底面積をかけてそれらの体積を見積もり、これらを合計して SEI 被膜の総体積 ( $V$ ) を計算した。詳細な式はつぎのとおりである。

$$V = \sum V_i \quad (i = u, m, \text{ and } b) \\ = \sum x_i \cdot A_i \quad (5)$$

ここで  $V_i$  は局所の SEI 被膜体積、 $u$  は電極上部、 $m$  は電極中部、 $b$  は電極下部、 $x_i$  は局所の SEI 被膜の厚さ、そして  $A_i$  は局所のグラファイト上に形成された被膜の底面積である。被膜の底面積とは、負極活物質の窒素吸着 BET 比表面積に、その活物質質量を掛けたものである。(5) 式を使用して各部位で見積った SEI 被膜の総体積の推移を Fig. 11 に示す。SEI 被膜の総体積はサイクルの進行に応じて増加し、特に上部の SEI 被膜の体積が顕著に増加する。

3.1 節で記述した ICP 解析により定量した SEI 被膜中の Li 量を SEI 被膜の総体積で除した値の推移を Fig. 12 に示す (以後、SEI 被膜体積あたりの Li 量と記す)。この SEI 被膜体積あたりの Li 量は  $0.58 - 0.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であり、サイクル数に依存せずほぼ一定である。これは、SEI 被膜成長の反応メカニズムがサイクル寿命試験中に変化しないことを支持する結果である。

つぎに、SEI 被膜の主成分について考察する。SEI 被膜成分が、たとえば LiF あるいは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  のみで構成されると仮定して、それらの SEI 被膜体積あたりの Li 量を算出した。計算方法はつぎのとおりである。

[1] LiF および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の密度<sup>14</sup> (それぞれ  $2.64$  および  $2.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) に、in-lens SEM 観察を通じて算出した SEI 被膜の総体積を乗じてそれらの質量を算出する。

[2] LiF および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の質量にそれぞれの Li モル数 (LiF の場合は  $6.941 / (6.941 + 19) = 0.268$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

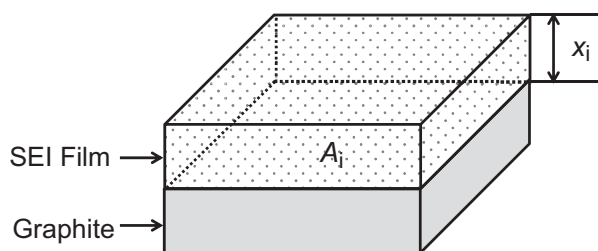


Fig. 10 Illustration model of the SEI film growth reaction on graphite negative electrode.

の場合は  $6.941 \times 2 / (6.941 \times 2 + 12.01 + 16 \times 3) = 0.188$ ) を乗じて、それらの Li 量を算出する。

[3] LiF および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の Li 量に SEI 被膜の総体積を除してそれらの SEI 被膜体積あたりの Li 量を算出する。

[1]–[3] の手順にしたがって算出した LiF および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の SEI 被膜体積あたりの Li 量はそれぞれ、約  $0.70$  および  $0.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  であり、実測値の  $0.58 - 0.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  と良く一致する。したがって、in-lens SEM で観察された負極の SEI 被膜の成分は主に LiF や  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  などの Li 含有無機物から構成され、それらが電池容量の低下を引き起こすものと推察される。

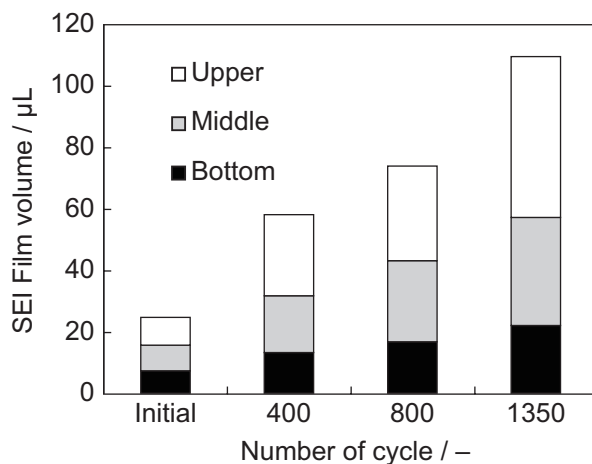


Fig. 11 Estimated SEI film volume on the graphite negative electrode at upper, middle, and bottom throughout the charge/discharge cycle test.

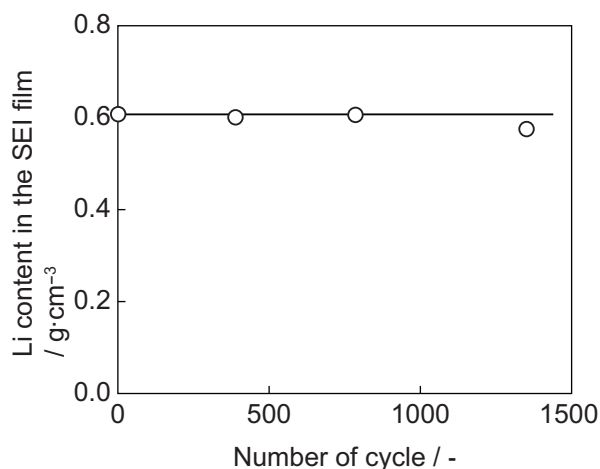


Fig. 12 Li content in the SEI film on the graphite negative electrode throughout charge/discharge cycle test.

今後、各箇所での SEI 被膜成分の特定やその被膜成長の反応点を解明することにより、SEI 被膜成長反応のメカニズムを特定し、高精度な電池の寿命予測技術の開発に展開していきたい。

#### 4 おわりに

リチウムイオン電池の一般的な寿命予測であるルート則の理論モデルを、各箇所の SEI 被膜の厚さ観察を通じて実証した。電池の容量低下の主因子は負極の SEI 被膜中への Li 蓄積によるものであり、その反応が試験時間の 1/2 乗に比例して進行する。また、負極の SEI 被膜の厚さは電極上部から下部にかけて試験時間の 1/2 乗に比例して増加する。さらに、SEI 被膜体積あたりの Li 量はサイクル数に依存せず、その被膜成分に変化はないことから、サイクル寿命試験中の SEI 被膜の成長メカニズムは変化しないものと推察される。これらの結果は、ルート則の理論モデルを実用的な LIB を用いて実証できたことを支持する。

#### 文 献

1. H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).
2. H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, K. Takeda, and H. Naito, *Electrochemistry*, **78**, 482 (2010).
3. M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, and R.J. Staniewicz, *J. Power Sources*, **97**, 13 (2001).
4. H.J. Ploehn, P. Ramadass, and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A456 (2004).
5. 小久見善八, リチウム二次電池, オーム社, 118 (2008).
6. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047 (1979).
7. T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A576 (2006).
8. T. Utsunomiya, O.Hatozaki, N. Yoshimoto, M. Egashira, and M. Morita, *J. Power Sources*, **196**, 8675 (2011).
9. P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.C. Panitz, D. Alliata, R. Kötz, and O. Haas, *J. Power Sources*, **97**, 39 (2001).
10. Y. Domi, M. Ochida, S. Tsubouchi, H. Nakagawa, T. Yamanaka, T. Doi, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1297 (2012).
11. H. Ota, T. Sato, H. Suzuki, and T. Usami, *J. Power Sources*, **97**, 107 (2001).
12. E. Peled, D. Golodnitskya, A. Ulusa, and V. Yufita, *Electrochimica Acta*, **50**, 391 (2004).
13. 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨, 表面技術, **54**, 31 (2003).
14. J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive inorganic chemistry, first ed.*, Pergamon Press, Oxford, 346 (1973).