

リチウムイオン電池のグラファイト負極の 表面被膜－SPMによる解析

Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode for Lithium Ion Batteries - Analysis by SPM

小久見 善 八*

Zempachi Ogumi

1 はじめに

リチウムイオン電池は図1に示すように、正極であるリチウム含有酸化物（主に LiCoO_2 ）と負極であるグラファイトとの間で電解質溶液を介してリチウムイオンが移動する反応が電池反応となる。充電では正極から負極へリチウムイオンが移動し、放電では逆になる。もちろん、この反応が進行するとそれに伴って、正極と負極の宿主物質が酸化還元反応を受けて電気的中性が保たれる。

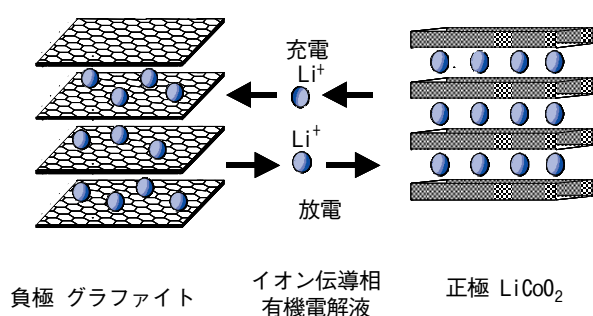


図1 リチウムイオン電池の反応

Fig.1 A simplified reaction model of lithium ion batteries.

* 京都大学大学院工学研究科
物質エネルギー化学専攻

リチウムイオン電池の負極には発売当初は難黒鉛化性炭素材料が用いられていた。その大きな理由の一つは、グラファイトを用いるとリチウムの挿入ができなかったことである。その後、エチレンカーボネート（EC）系の電解液を使用することによってグラファイトにリチウムを挿入脱離できることがわかり、大きな容量を出すことができるグラファイトが負極として主に使用されるようになった。ここでは、EC系の溶媒によってリチウムが挿入できるようになったグラファイト負極上の被膜生成について、走査型トンネル顕微鏡（STM）と走査型原子間力顕微鏡（AFM）のような走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いて調べた我々の研究についてまとめる。

2 グラファイト負極の安定化と SEI

リチウムイオン電池のグラファイト負極は金属リチウムに対して $90 \sim 200 \text{ mV}$ の電位を示すように、非常に強い還元力を示す。このような電位では熱力学的には殆どすべての有機物が還元される。また、金属酸化物や硫化物でも還元されるであろう。このような反応が続けば、高性能の電池とはならないはずである。それにも拘わらず、有機電解液を使用するリチウムイオン電池やリチウム金属一次電池が開発され優れた特性を示している。これは、負極表面に何らかの被膜が生成して電解液の還元に対して不動態化し、電解液の

還元反応の速度が非常に遅くなり、実際上電解液などの還元反応が起こらなくなっているからである。しかし、電解液によってはリチウムのグラファイトへの挿入反応が進行しない。リチウム一次電池の電解液に用いられるプロピレンカーボネート (PC) を電解液に用いると、**図 2** に示すように、グラファイト中へのリチウムの挿入が起こる電位には達することなく、0.8 V 付近で電位が平坦になり、グラファイトの剥離が進行する¹⁾。リチウムが挿入するためには EC をベースとする電解液が必要である。この事実は、溶媒によってその還元反応が異なり、PC 系の電解液ではその分解を抑制して電位をリチウムの挿入が進行する卑な値まで下げることができないことを示している。すなわち、EC と PC は似た溶媒であるにも関わらず、グラファイト電極上におけるその還元的分解の挙動が大きく異なっている。EC を用いた場合に生成する、リチウムが挿入できるようにグラファイトの表面を不活性化・安定化させる被膜を SEI (solid electrolyte interface) と呼んでいる²⁾。この SEI はリチウムイオンに対して導電性があり、一方、電子伝導性があるとはならない。SEI はグラファイト負極にリチウムイオンの挿入・脱離が起こるためには必須のものであるが、電解液の還元的分解反応によって生成している。その反応に電荷が消費されることになり、これは不可逆容量の原因となる。

層状構造をしており、リチウム挿入によってグラファイト層間化合物 (GIC) を形成するグラファイト

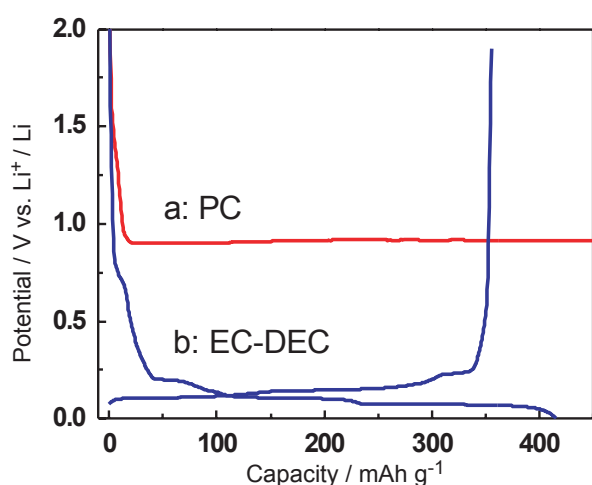


図 2 グラファイトへのリチウムの電気化学的挿入脱離
a: PC/LiClO₄ 電解液
b: EC-DEC/LiClO₄ 電解液

Fig.2 Typical charge and discharge curves of graphite in (a) PC/LiClO₄ and (b) EC-DEC/LiClO₄.

のリチウムイオンの出入り口はそのエッジ面 (端面) となる。エッジ面はベイスル面 (基底面) に比べて多くの反応に対して活性が高いことが知られている。リチウム金属に近いような強い還元電位に曝されると、エッジ面はもとより、比較的活性の低いベイスル面上でも電解液の還元が進行すると考えるのが自然である。すなわち、SEI ができるエッジ面だけでなく、ベイスル面でも電解液の分解が進行する。EC 系電解液ではこのベイスル面上の反応も初期だけに留まり、抑制されることになる。リチウムの挿入・脱離に不活性なベイスル面の表面に生成する被膜 passivating film は SEI のようにリチウムイオン伝導性は要求されない。また、電子伝導性も不要である。もちろん、ベイスル面の被膜生成に消費される電荷も不可逆容量の原因になるので、リチウムの挿入・脱離に関与しないこの被膜生成を極小にすることが不可逆容量の低減に繋がる。

3 EC-DEC 系における溶媒和リチウムの挿入

高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) は結晶度の高い黒鉛であるが、その表面のベイスル面には多くのステップ構造がある。このステップ構造のエッジ面はグラファイトのエッジ面と本質的には同じであり、リチウムの挿入脱離の入り口となり得る。HOPG を用いてリチウムの挿入を行い、このステップエッジの近傍のモルフロジーの変化を観察すれば、リチウム挿入による変化をその場で追跡することができる。

図 3 に示す電気化学 AFM (ECAFM)、あるいは、ECSTM をリチウム電池の研究に用いるグローブボックスの中に設置する。HOPG の電位を 1.1 V (vs. Li⁺/Li) に設定すると **図 4** に示すような像が得られる³⁾。約 10 分後には高さ約 3 nm のステップエッジから丘状構造が前進していき、時間の経過とともに丘状構造の後ろ側が剥がれていく。丘状構造の高さは約 1 nm である。リチウム GIC ではリチウム挿入による層間の拡大は 0.05 nm 以下であることが報告されており、観測された丘状構造の高さを説明するためには 20 層以上に均等にリチウムが挿入したドメインが形成されることが必要であるが、ステップエッジの高さから計算される層厚さは約 9 層である。また、連続した層に均等にリチウムが入ってドメインを構成すると考えるのはこれまでの GIC に関する結果と相容れない。一方、**表 1** に示すように、ある種の溶媒はリチウムイオンに

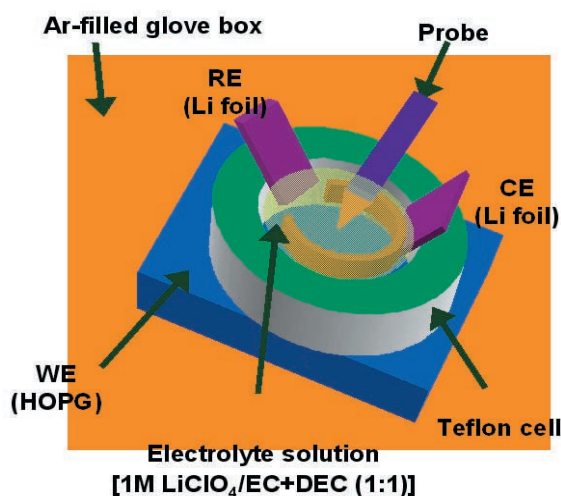


図3 グラファイト表面のSEI生成を観察するその場ECAFM

Fig.3 A schematic diagram of in situ ECAFM for analysis of SEI formation on graphite negative electrode.

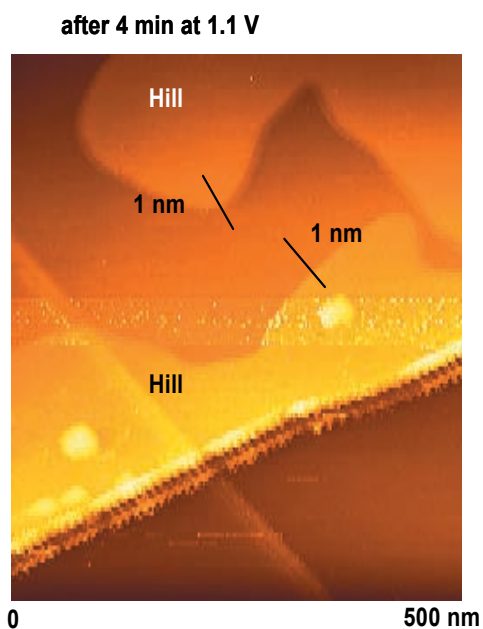


図4 EC-DEC系電解液のSEI生成初期過程のSTM像
Fig.4 An STM micrograph of initial stage of SEI formation on graphite observed at 4 min after potential step to 1.1 V.

表1 溶媒和アルカリ金属が挿入したグラファイト層間化合物の挿入面間隔

Table 1 Expansion of layer distance of graphite caused by solvent co-intercalation.

GIC	d_i (nm)
Li(THF) _{1.4} C ₆	0.918
Li(THF) _{2.3} C ₁₂	0.909
Li(THF) _{3.4} C ₁₈	0.910
Li(DME) _{2.8} C ₃₃	0.397, 0.827
Na(THF) _{3.5} C ₃₂	0.389
Na(DME) _{2.8} C ₃₂	0.397, 0.842

溶媒和したまま挿入し、層間を1 nm程度拡大させることが知られている。これらのことから、丘状構造が形成されるEC-DECの系では溶媒和したリチウムが挿入すると考えるのが妥当である。また、Besenhardらはディラトメーターを用いた研究から溶媒和リチウムの挿入を報告している⁴⁾。なお、図4に示す丘状構造がAFMでは観測されないとの報告もある⁵⁾。しかし、それは測定に用いた電解液の純度が不十分であった、表面に別の被膜が形成しており、その被膜を観察しているからであると考えられる。電位を卑にしてベイスル面上にpassivating filmが生成した後でも、その被膜を除去することによって、AFMで図4に見られる丘状構造を観察することができる。

電位をさらに低くするとSTMでは観察できなくなる。これはベイスル面に絶縁性の被膜が生成することが原因と考えられる。AFMで観察すると、図5に示すように、0.8 V以下では丘状構造に加えて、高さが10～数十nmに達する隆起構造が観察される。さらに電位を下げると、表面が著しく粗になってくるとともに、沈殿物のような粒子の堆積が見られる。これらの結果から、EC-DEC系電解液を用いたグラファイト中へのリチウム挿入の初期過程は図6に示すように、溶媒和したリチウムが1 V程度の電位から挿入しはじめ、約1 nmの層間の拡張を引き起こす。それによる歪みのためにグラファイトの表面層が剥離しやすくなる。挿入した溶媒和リチウムはさらに電位が低くなると溶媒が還元的に分解する。それによって、隆起構造（我々はブリストー blisterと呼んでいる）が形成され、ステップエッジでは剥離が顕著になる。還元分解生成物あるいはそれと電解液との反応生成物がステップエッジの部分で層間に生成する。これがリチウムイオン伝導性の被膜 – solid electrolyte interface,

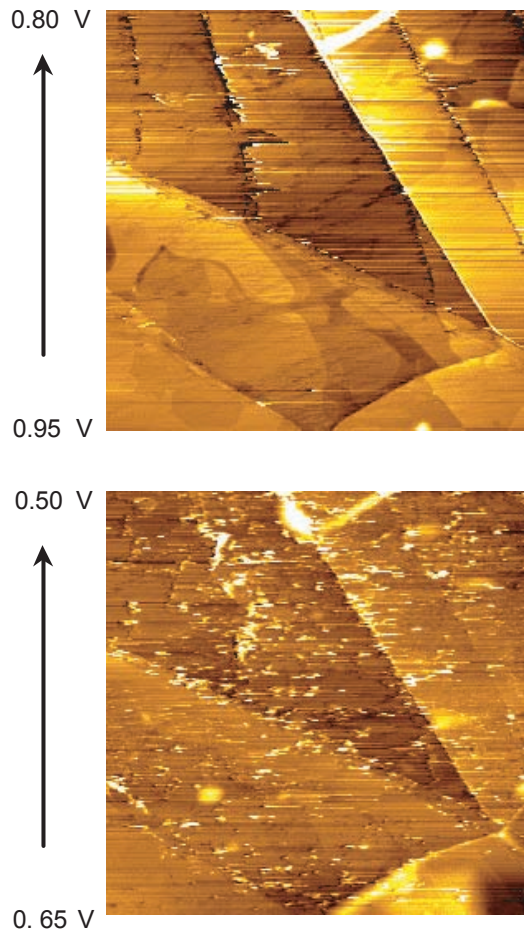


図5 EC-DEC系電解液でのAFM像

Fig.5 AFM images in EC-DEC at different potential during the first potential scan in 1 M LiClO₄ / EC-DEC.

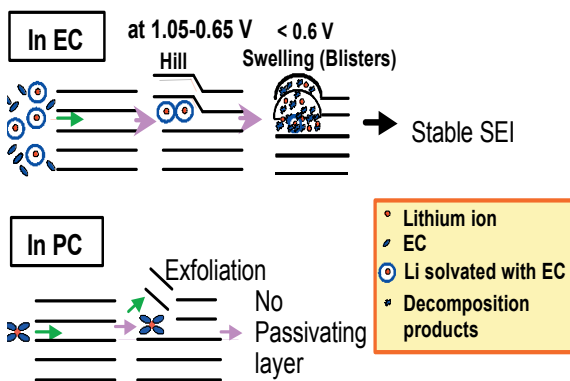


図6 EC-DEC系およびPC系電解系でのSEI生成の初期過程

Fig.6 Models of initial stage of SEI formation in EC-DEC and PC systems.

SEI となる。この被膜, SEI, はリチウムイオンに対する導電性を示し, 電子導電性は持たない。溶媒和したリチウムイオンはSEIを通過するにあたって脱溶媒和をする。したがって, SEI生成後は溶媒の共挿入は進行しなくなり, 溶媒の還元に基づく丘状構造や blister の生成は停止する。しかし, 充放電に伴う体積変化によってグラファイト層に歪みが生じ, これによってSEIが破壊されると, 上と同様の反応が再び進行してSEIの修復が行われる。一方, PCを用いると, SEIの生成は行われずに, グラファイト層の剥離が進行する。これは, PCでは溶媒の共挿入が進行すると歪みが大きくなり, 溶媒の還元的分解とグラファイト層の剥離が直ちに進行し, SEIのような不動態化被膜が生成しない。すなわち, 溶媒の還元的分解に起因するSEI被膜の生成と剥離が競争的に進行するが, PCを溶媒にすると, 剥離の方が優先的に進行し, 安定化被膜が生成しないと考えている。溶媒の還元に対する安定性, 溶媒和能, グラファイトに侵入する溶媒和リチウムイオンのサイズ, グラファイトの歪み許容性などがSEIの生成の因子となっていると考えられる。

4 SEIの生成と溶媒の影響

4.1 共溶媒の影響

上述のように, グラファイト表面の安定化には電解液の反応が大きく関与している。したがって, 電解液の組成は大きな影響を与える。EC系の電解系で, 共溶媒のSEI生成過程に与える影響が調べられている。

図7にEC, EC-DMC, EC-DECの系で0V~2.8Vの間で1サイクル電位走査をした後の表面のAFM像を示す⁶⁾。図から判るように, 溶媒の共挿入の結果を示す blister や丘状構造の生成はEC-DEC > EC-DMC ~ ECの順番となる。Raman分光法を用いた溶媒和に関する研究結果は, EC-DECではECとDECが3/1程度の比でLi⁺に溶媒和する。すなわち, DECもLi⁺に溶媒和することができる。いっぽう, EC-DMCの系ではDMCの溶媒和への関与は極めてわずかであることが明らかにされている⁶⁾。この溶媒和の違いがSEI生成に先行する溶媒和リチウムの挿入に影響すると考えられる。すなわち, 直鎖のカーボネートが溶媒和したLi⁺イオンは共挿入が起こりやすいことが示唆される。この推定は, DMC単独溶媒の系ではEC-DECの系と同程度に溶媒の共挿入が起こるといふ実験結果から支持される⁶⁾。

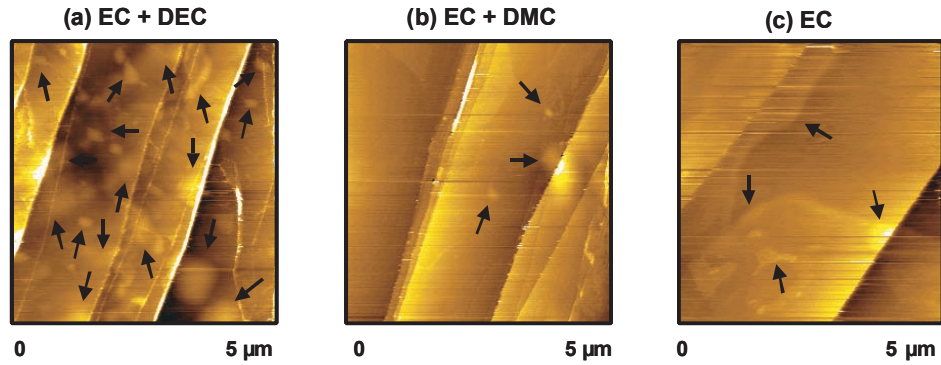


図7 1M LiClO_4^- を含む (a) EC+DEC, (b) EC+DMC, (c) EC 中で 0.5 mV/s で CV 1 cycle 後の AFM 像 (2.9 V で観察)

Fig.7 AFM images at 2.9 V after the first potential scanning to 0 V at 0.5 mV/s in systems containing 1 mol/l LiClO_4^- in (a): EC+DEC, (b): EC+DMC, (c): EC.

4.2 クラウンエーテルの添加効果

リチウムの溶媒和が重要であるなら、 Li^+ と安定な錯体をつくるクラウンエーテル 12-crown-4 が共存すると、溶媒和が大きな影響を受ける。実際、PC に 12-crown-4 を添加するとグラファイトにリチウムを挿入脱離できることが報告されている⁷⁾。これは溶媒和リチウムの代わりに 12-crown-4 - Li^+ 錯体が溶媒和リチウムの挿入の進行する電位よりも貴な電位で進行することが図8に示すようにSPMを用いた観察で確認されている。この場合、丘状構造が 1.0 V 以下で見られる。グラファイトに挿入されたこの 12-crown-4 - Li^+ が還元的に分解を受けて SEI の生成が進行し、 Li^+

の挿入が可能となると考えられる⁸⁾。EC-DEC の系に 12-crown-4 を添加した場合にも、12-crown-4 - Li^+ の挿入が進行する。12-crown-4 - Li^+ は溶媒和リチウムに比べて安定で、挿入したのちの電位が貴になると再び溶液中に脱離するが、挿入した 12-crown-4 - Li^+ の一部が部分的に分解したり、安定なサイトに捕捉されたりしてグラファイト層間に取り残され、高さ約 1 nm の丘状構造が形成される。しかしステップエッジ近くの 12-crown-4 - Li^+ は貴な電位で脱離するので、丘状構造はステップエッジ近傍では形成されず、丘状構造が basal plane に島状に残ることになる。この結果は図9に示すように、挿入した 12-crown-4 - Li^+ は比較的自由に層間を運動することができることを示している。

4.3 トリフルオロメチル化プロピレンカーボネート (TFPC) 溶媒

PC の methyl 基を trifluoromethyl 基に変えると Li^+ を挿入・脱離することができる⁹⁾。この場合、図10に示すように、溶媒和リチウムの挿入を示す丘状構造や blister の生成は認められない。TFPC は PC よりもサイズが大きく、共挿入が起こるとグラファイト層の歪みは PC の場合よりも大きく、容易に剥離が進行するはずである。一方、TFPC は CF_3 基の電子吸引性のために PC より還元され易く、ドナー数も小さいと考えられる。これらの点を考慮すると、TFPC の場合には、溶媒共挿入反応と競争して TFPC が還元的に分解を受けて、これによって安定な被膜 - SEI と言って良いであろう - が形成され脱溶媒和された Li^+ の挿入が可能となると現在のところ推定される。



図8 12-crown-4 を添加した PC 電解液中で HOPG を 0.7 V に 1 分間保持した後に観察される STM 像 (3.0 V で観察) 1 M $\text{LiClO}_4^-/\text{PC} + 0.5 \text{ M}$ 12-crown-4.

Fig.8 An STM image of HOPG surface observed at 3.0 V after maintaining potential at 0.7 V for 1 min in 1 M $\text{LiClO}_4^-/\text{PC}$ containing 0.5 M 12-crown-4.

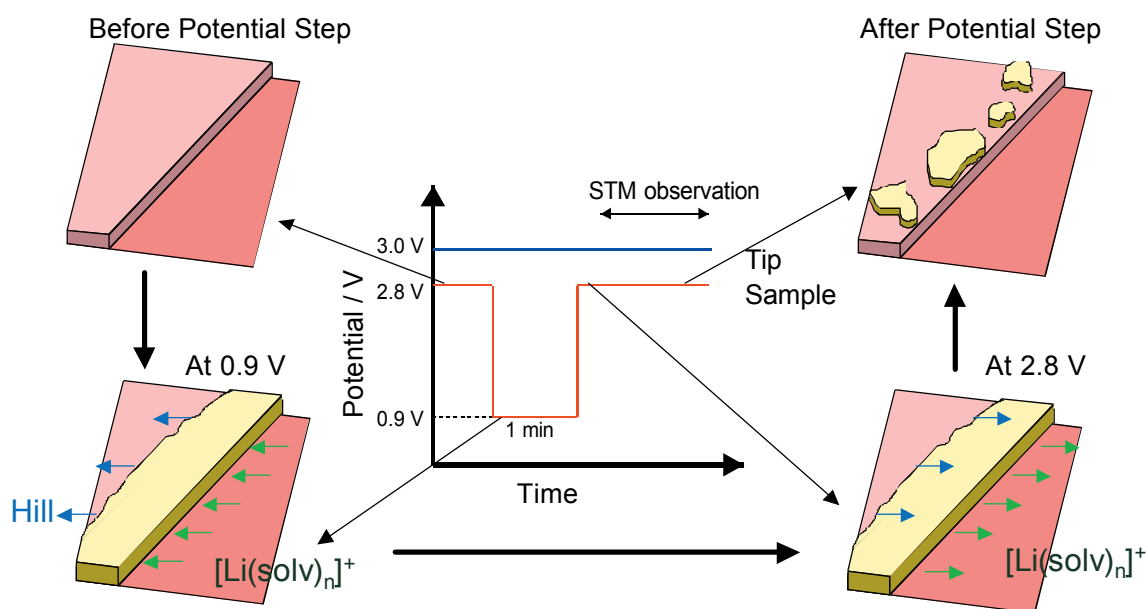


図9 12-crown-4 を添加した系における crown-Li⁺ 錯体のグラファイトへの挿入と反応

Fig.9 A model of lithium insertion into graphite in the presence of 12-crown-4.

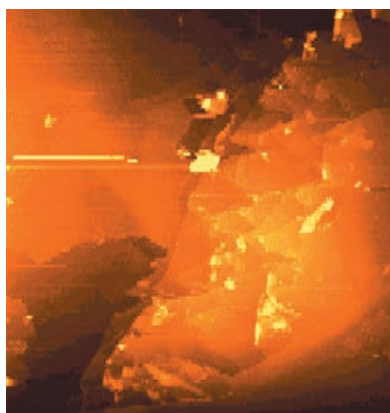


図10 1 M LiClO₄ - TFPC 電解液中で 1.0 V に保持した HOPG の AFM 像

Fig.10 An AFM image of HOPG after polarized at 1.0 V in 1 M LiClO₄ - TFPC.

5 表面被膜の成長

SEI の生成はグラファイト中にリチウムイオンが挿入されるためには必須であるが、その生成のために消費される電荷は不可逆容量として電池の性能を低下させる。この SEI 生成に加えて、Li⁺ の挿入・脱離反応には関与しないグラファイトのベイスル面上でも電解液の還元的分解反応が進行する。この分解反応は電池の自己放電になり、それに消費される電荷は不可逆容

量となって容量低下を招く。保存寿命の長い電池とするためにはこの反応が抑制されなければならない。そのためには、分解生成物が表面に蓄積して更なる分解と膜の成長を抑制する passivating film として働くことが必要である。

Contact mode の AFM 観察をすると、プローブの走引によって表面が摩耗するので、表面被膜が取り除かれる。これを用いて、表面被膜の成長を観察することができる。図 11 に示すように、2.8 V と 0 V の間で 1 回電位走査をした結果、約 40 nm の被膜が生成することがわかる¹⁰⁾。この場合、プローブの走査で表面層が取り除かれた部分とその周りの部分との高低差が沈積層の存在を示す。SEI の部分は変化しなく、安定であることを示す。さらに次の電位走査を繰り返すと、被膜が取り除かれた部分に再び被膜が生成し、他の部分では約 30 nm だけ被膜が成長する。この passivating film はある程度成長すればその成長速度が無視できるようになると推定されるが、どこまで成長するかは電解液の性質と電極炭素材量の性質に依存する。この被膜の成長は充電保存時の容量低下を招くだけでなく、充電容量を低下させる。さらに、電子導電性の低い被膜の成長が合剤電極内の粒子間の接触抵抗を大きくし、電極の有効表面積の低下を招く。これが電池の内部抵抗の増加、出力特性や容量の低下を招くことになる。

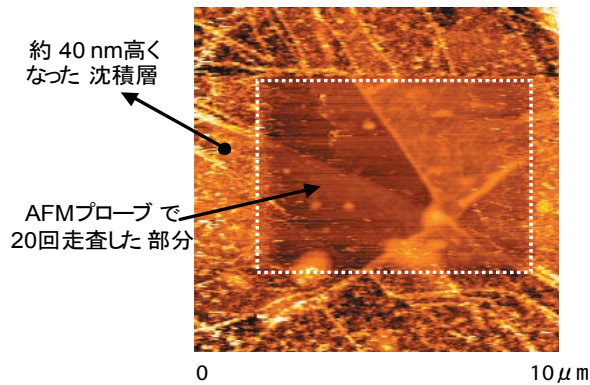


図 11 Passivating film の存在を示す拡張された AFM 像

Fig.11 Expanded AFM view of HOPG. Precipitating layer is formed during preceding potential scanning and the morphology formed under precipitating layer is stable.

6 添加物の効果

電解液中の成分が還元的に分解して SEI や passivating film が生成するが、これらに消費される電荷はできるだけ少なく、また、被膜の厚さも薄いことが望まれる。このような観点から、安定な SEI や passivating film を電荷消費量を少なくして迅速に生成するような添加物が望まれる。これまで、電池の特性を向上させる添加物には多くのものが提案されている。その中で、ビニレンカーボネート (VC)、エチレンサルファイト (ES) やフルオロエチレンカーボネート (FEC) が有効であることが知られている¹¹⁻¹³⁾。

これらの添加物は図 12 に示すように、それぞれ、VC: 1.35 V, ES: 1.05 V, FEC: 1.15 V で還元分解の電流が観測される¹⁴⁾。2nd CV では、電解液の還元が抑制されており、添加物によって HOPG 表面に SEI が生成していることが示唆される。すなわち、EC あるいは PC 系で溶媒の共挿入が始まる電位よりも貴な電位で還元反応が始まる。この還元反応による生成物が SEI あるいは passivating film として働き、PC を溶媒に用いてもリチウムの挿入脱離が進行するようになる。

図 13 に示すように、リチウムの挿入が起こっても溶媒共挿入に起因する丘状構造や blister は認められない。これら 3 種の添加物では、生成する被膜の厚さが異なる。VC が最も薄い高密度の被膜を与える。詳細は明らかではないが、VC が 2 官能基モノマーとして働き、安定な重合被膜が表面に生成することによって考えている。

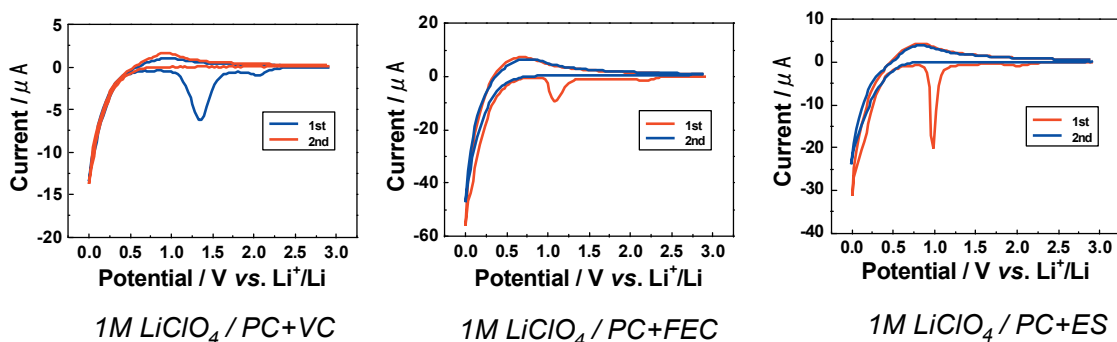


図 12 1M LiClO₄-PC 電解液に 3 質量 % の VC, FEC, ES を添加した系での HOPG の CV

Fig.12 Cyclic voltammograms in 1M LiClO₄-PC with addition of VC, FEC, and ES (3% addition).

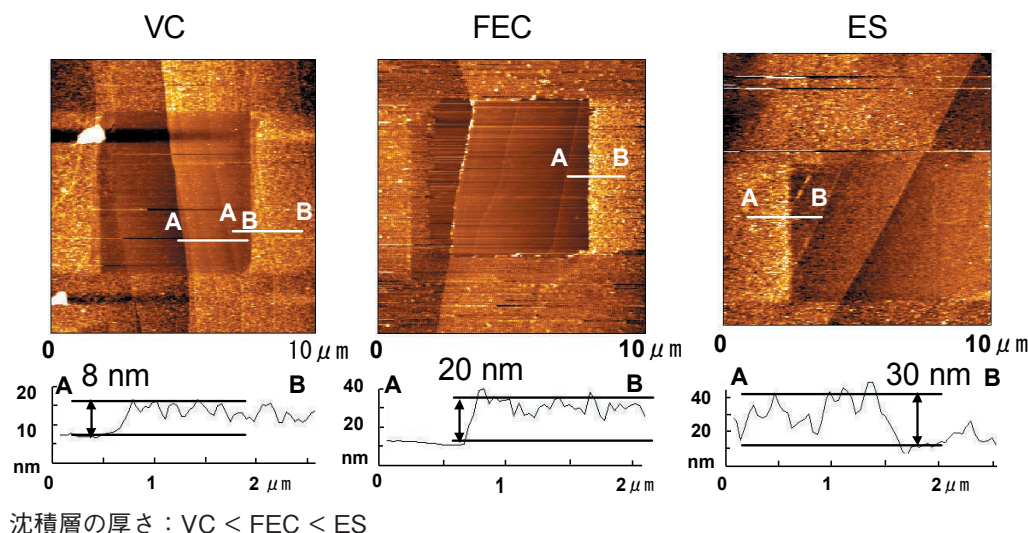


図 13 1M LiClO₄-PC 電解液に 3 質量 % の VC, FEC, ES を添加した系での HOPG の AFM 像

Fig.13 AFM images in 1M LiClO₄-PC with addition of VC, FEC, and ES (3% addition).

Thickness of precipitating layer : VC < FEC < ES

7 終わりに

グラファイトがリチウムイオン電池の負極として機能するためには、Li⁺の挿入を可能にする SEI の生成と、電解液の還元分解を抑制する passivating film が表面を被覆することが必要である。電解液の性質に依存して、また、電解液への添加物の性質依存して SEI の生成過程とその特性は異なるが、溶媒和した Li⁺を脱溶媒和させてグラファイト中に入る通路として作用する。一方、passivating film は電解液のさらなる分解を抑制する機能が求められる。SEI ならびに passivating film を生成するのに要する電荷量ができるだけ小さく、また、生成した film の成長が遅い電解液の開発が望まれる。電池の高温特性を向上させるためには、このような film は高温でも安定であることが必要であろう。

文 献

- 1) M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **68**, 221 (1997).
- 2) E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- 3) M. Inaba, Z. Siroma, A. Funabiki, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, and M. Asano, *Langmuir*, **12**, 1535 (1996).
- 4) J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995).
- 5) K. A. Hirasawa, T. Sato, H. Asahina, S. Yamaguchi, and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L81 (1997).
- 6) S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **47**, 1975 (2002).
- 7) Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922 (1993).
- 8) M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochemistry*, **67**, 1153 (1999).
- 9) M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **45**, 99 (1999).
- 10) S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A989 (2001).
- 11) P. Biensan, J. M. Bodet, F. Pertion, M. Broussely, C. Jehoulet, S. Barusseau, S. Herreyre, and B. Simon, *Extended Abstracts of The 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy* (2000), *The Electrochemical Society, Pennigton, NJ*, Abs. No. 286 (2000).
- 12) G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, and M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 470 (1999).
- 13) R. McMillan, H. Slegel, Z. X. Shu, and W. Wang, *J. Power Sources*, **81 - 82**, 20 (1999).
- 14) S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Langmuir*, **17**, 8281 (2001).