トピックス

リチウムイオン電池黒鉛負極界面の制御

吉武 秀哉*, 石原 達己**, 芳尾 真幸***

*宇部興産(株) (〒105-8449 東京都港区芝浦 1-2-1)
**大分大学 工学部 (〒870-1192 大分県大分市段の原 700)
***佐賀大学 理工学部 (〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町 1)

SEI Films Obtained by the Addition of Functional Additives to Li-Ion Batteries

Hideya YOSHITAKE*, Tatsumi ISHIHARA** and Masaki YOSHIO***

*Ube Industries, Ltd. (1-2-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8449)
**Faculty of Engineering, Ohita University (700, Dannohara, Oita-shi, Oita 870-1192)
***Faculty of Science and Engineering, Saga University (1, Honjo-cho, Saga-shi, Saga 840-8502)

Key Words : Lithium Ion, Battery, Graphite, SEI

1. リチウムイオン電池黒鉛負極の界面のナノ制御

近年、リチウムイオン電池は携帯電話やモバイルコンピュータへの使用が拡大されてきた。その基本特許を有するとされる旭化成、吉野彰により「負極活物質としてリチウムイオンを吸着・脱離し得る炭素質材料を用い、正極活物質にリチウムイオンを脱離・吸着し得るリチウム含有金属酸化物を用いたトポケミカル反応原理に基づく非水系二次電池」と定義されている。このリチウムイオン電池が発売されて約10年を経過したが、電池の容量密度が発売当初の150%を越えた97年頃になると設計面や要求特性の高度化により初期の性能は確保できるものの、その維持が困難になるような問題が顕在化してきた。その要因を解析して行くと電解液の分解や支持塩のLi系化合物の分解などにより生成する、Solid Electrolyte Interphase (SEI)と呼ばれる厚さ数百nm程度の表面抵抗皮膜を如何に制御するかが、重要であることが判ってきた。従来顕在化しなかった電池内副反応が顕在化してきたのである。

筆者はイオン電池に特有なトポケミカル反応をスムーズに行なえる環境を電解液を利用して作り上げること試み、電解液そのものの分解によるSEI膜を形成させる前に、負極表面を電解液の化学的攻撃から保護する皮膜を強制的に(市販前の充電過程で)生成させることによって顕在化した課題を解決しようとしたのである。すなわち1997年にカテコールカーバネートとその誘導体を電解液に添加し、添加剤の電気分解(充電)によりSEI膜を黒鉛負極上に生成させ、黒鉛と電解液との直接接触による電解液の分解抑制を図り、黒鉛の不可逆容量(トポケミカル反応に関与できない容量成分)を格段に減少させることに成功した^{1),2)}。この従来型電解液に所定の機能を発現する化学成分を添加した電解液は市場により「機能性電解液」という名称を与えられ、携帯電話用電池では70%程度が機能性電解液を使用するなど歓迎されている。

通常一般電解液を使用した電気化学系では数百nmの厚さ

の皮膜が負極黒鉛上に析出して電子移動を阻害している。一方で機能性電解液を使用した場合SEI膜厚さは薄くなると同時に皮膜抵抗が低減するという現象を引き起こす。もともと20μm程度の負極活物質粒子の上に如何に制御されたナノサイズの皮膜をコントロールしつつ生成させるのが最も重要な技術であるが、ここではすでに機能設計がされた数種類のビニル化合物にて実現された機能性電解液の詳細について述べていきたい。

本章では、電解液との反応性が高く電気抵抗成分のできやすいNG(天然黒鉛)を使用し、機能発現化合物としてはVA(Vinyl Acetate), ADV(Divinyl Adipate), AMC(Allyl Methyl Carbonate)を選択しこれを一般電解液に添加する方法を採用した。一方でリファレンスとしては添加剤なしの場合と、近年開発されたES(Ethylene Sulfite)³⁾を選出した。

これらの化合物の黒鉛負極での電気分解電位(vs. Li)はPC(Propylene Carbonate)<EC(Ethylene Carbonate)<AMC<VA<ADV<ESの順に高くなる。すなわち充電過程では電解液溶媒のPC、やECが分解される電位より高い電位で、添加剤が分解され、SEI膜を生成させることになる。この電気分解される順はLUMOエネルギーの順と一致することを我々は見いだしている⁴⁾。LUMOエネルギーは適切な添加剤選択のための指針として有効であるが、実用上適切な添加剤の選択にはSEI膜の詳細な検討が必要である。

負極に天然黒鉛を用いた電池の電解液溶媒として、ECを用いると、ECは黒鉛による分解が少ない長所があるが、物質そのものは常温固体の物質で電気化学的には低温特性に課題がある。一方PCは黒鉛により触媒的に分解されると言う欠点があり、ほとんど充放電できない状態になってしまう。これはPCが黒鉛負極上で分解して抵抗成分になりトポケミカル反応を阻害しているからである。したがって実電池では混合溶媒を用いるのが普通である。たとえばPC/DMC(1:2)混合溶媒中で(1M-LiPF₆)正極にはLiCoO₂, 負極に天然黒鉛を用いた実電池を充放電すると(添加剤有りの場

図1 充電後の SEI 薄膜を有する天然黒鉛負極の皮膜抵抗とその SEI 皮膜厚さ

図2 天然黒鉛と所定の電解液中で充電後の天然黒鉛負極の SEM 写真

合1重量%添加)添加剤無しではPCが分解し充放電サイクルが不可能となる。添加剤ESの場合も10サイクル程度で容量が極端におち、サイクル不可能である。これに反しVA、ADV、AMC添加剤を用いると黒鉛界面にスムーズなトポケミカル環境を作り出しているため、充放電可能で、50サイクル後の放電に維持率はそれぞれ90、72、77%であった。

添加剤による皮膜の効果を検討するため、オージェ電子分光法(AES)による皮膜厚さ測定、インピーダンス法による皮膜抵抗測定を行った。黒鉛試料は3回充放電(対金属リチウム)し、インピーダンス測定を行った後、グローブボックス内で取り出し、DMC(Dimethyl Carbonate)洗浄乾燥後AESによる測定を行った。結果を図1にまとめた。皮膜の厚みは、電極上にできた皮膜表面から直角に炭素濃度を確認して行く方法を採用した。通常は炭素濃度100%のところが電極最表面と考えられるが、ここでは電解液の化学的影響を若干考慮し炭素濃度95%と確認された点を炭素最表面と定義した。

図に見られるように皮膜層には、F、O、Pなどが確認で

きる。このSEIの構造(添加物無し)については幾つかの報告があるが、いずれも炭素表面にはLiFなどを中心とする無機系皮膜上にカーボネート、カルボン酸やケトン類などのカーボネート系電解液から生成する有機皮膜が覆う構造をしていると報告されている⁵⁾。

皮膜抵抗が最も小さく、薄膜化されているのはAMCであり膜厚は100nm程度にまで削減されている。しかし抵抗値はVAが最も小さく、このことは容量保持率がAMCと比較して高いことを説明する材料になる。ところでESとVAについて確認された現象を比較すると皮膜の厚みはわずか130～330nmレベルの差であるにも関わらず、抵抗は約10倍にも増加し、これが電池特性の明らかな劣化につながっている。約100nmの制御が大きく電池の特性発現に関わっている事実が裏付けされる結果にもなった。これらの皮膜の表面状態を視角的に理解するためにSEM写真を示す(図2)。

PC系電解液では黒鉛上で、PCが分解され、黒鉛が破壊されていることがわかる(Exfoliation)。EC系電解液では、添加剤無しでも、ECの分解によるSEI膜が生成し、充放電は

表 1 種々の添加物により修飾した炭素チューブの負極特性

添加物	挿入容量 /mAh/	可逆容量 /mAh/g	クーロン効率 %
Non addition	352.3	268.1	76.1
MnCl ₂	402.2	264.9	65.9
Mn(NO ₃) ₂	379.8	253.0	66.6
Mn-C ₁₀ H ₁₄ O ₄	190.1	128.3	67.5
Mn(CH ₃ COO) ₂	429.9	327.7	76.2
CH ₃ OOH	292.7	137.1	46.8
CH ₃ OOli	206.6	162.9	78.8

円滑に行われる。一方 PC 系電解液に VA を添加した電解液では充放電は、スムーズに行われ、VA の分解による SEI 膜は、あたかも EC 溶媒を使用したかのような表面状態である。

2. 炭素ナノチューブ表面修飾による反応制御

CH₄ を Ni 系の触媒を用いて接触分解し、太さ 40 nm 程度、内径 20 nm 程度のマルチウォール状炭素チューブ (MWCNT) が得られ、Li イオン 2 次電池の負極として 280 mAh/g 程度の可逆容量 (トポケミカル反応が可能な容量) が得られることを見出した⁶⁾。この炭素では (挿入容量) - (可逆容量) = 84 mAh/g で、トポケミカル反応に関与しない不可逆容量が、約 25% と大きいのが欠点である。これは表面に露出している炭素の結晶面が通常のバルク状の炭素とは異なるためであり、表面に生成する SEI の構造が異なるためと考えられる。そこで、炭素チューブ表面の修飾を検討した。本章では種々の Mn 系化合物などを水溶液中に溶解したのち、炭素を分散させ、水溶液を蒸発させることにより炭素チューブを修飾した。Mn 系化合物に着目したのは、正極に LiMn₂O₄ などの Mn 系酸化物を用いると高温 (50℃以上) で Mn が一部溶出し、負極特性を低下させることを見いだしているからであり、Mn 塩の影響に興味があったからである。その結果、表 1 に示すように、多くの Mn 系化合物で表面を修飾すると負極容量が大きく低下することがわかる。とくに Mn アセチルアセトナート塩で修飾すると容量の低下が顕著であった。一般に Mn イオンは負極に悪影響を与えることがわかった。一方、大変興味あることに酢酸 Mn については修飾することで、むしろ負極容量が向上するという特異な挙動を示すことがわかった。その添加量依存性を調べると、酢酸 Mn の添加量の増加とともに、負極容量が増加し、添加量が 1 wt% 付近において最も良好な正の添加効果が得

られることがわかる。一方、過剰量の酢酸 Mn を添加すると容量はむしろ低下した。ほぼ同じ酢酸 Mn 添加による負極容量の増加が繊維状黒鉛のベトカ社製 FM-14 や球状黒鉛の MCMB 6-28 についても確認されており、酢酸 Mn の正の添加効果は炭素のみでなく黒鉛にも一般的に発現すると考えられる。また、向上した容量は 100 サイクル後の充放電特性でも維持されているので、正の効果は初期のみではなく、サイクルを繰り返しても得られる効果である。

表 1 によると、酢酸による正の添加物効果は酢酸のみ、または酢酸 Li を添加しても得られず、酢酸と Mn が共存して初めて得られることがわかった。これは Mn が優れた酸化剤であり、化学分析の結果から修飾後、Mn は MnO₂ に近い形で存在していたので、Mn が酸化触媒作用をして酢酸を分解することで、SEI に類似した酸化皮膜を生成し、Li の電気化学的挿入容量が増加するものと考えられる。これは初回の充放電曲線に見られる SEI 生成にともなうピークが低電位側にシフトしたことから支持される。電解液への添加物として導入した場合にもこのような酢酸の正の効果は得られ、とくに反応性の高い炭酸エステル系電解液を用いる場合は、酢酸塩化合物の添加や修飾により、黒鉛炭素のみでは充放電できない条件でも充放電が可能になるので、大きな正の効果が得られる。このように酢酸塩系化合物を用いることで、負極炭素表面での反応を制御できるのは興味ある知見である。

以上電気化学反応をともなうナノレベルでの表面処理技術は、リチウムイオン電池材料としてより幅広い材料選択の可能性を提供するのであり、我々は更なる制御方法の開発に取り組んでいる。

(2002-9-13 受理)

文 献

1) 王叢笑, 中村博吉, 野口英行, 芳尾真幸; 電気化学, 65, 941 (1997)
2) C. Wang, H. Nakamura, H. Komatsu and M. Yoshio; *J. Power Sources*, 74, 142 (1998)
3) G. Wrodnigg, J. Besenhard and M. winter; *J. Electrochem. Soc.*, 146, 470 (1999)
4) 芳尾真幸, 小沢昭弥編; リチウムイオン二次電池 (改訂版), p. 73 (日刊工業新聞社, 1999)
5) D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, and Y. Ein-Eli; *Electrochimica Acta*, 45, 67 (1999)
6) T. Ishihara, A. Fukunaga, R. Akiyoshi, M. Yoshio and Y. Takita; *Electrochemistry*, 68, 38 (2000)