

リチウム二次電池炭素負極と電極/電解液界面

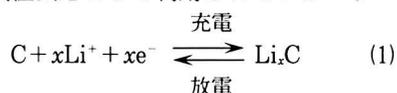
稲葉 稔*

<リチウム二次電池と炭素負極>

1800年のイタリアのVoltaによる発明以来、電池は長い歴史を有し、この二世紀のあいだ多くの一次電池、二次電池が実用化に至っている。これらの電池の多くは19世紀に発明、開発された電池であるが、1980年代にリチウム一次電池が、また、1990年代に入ってニッケル水素電池、リチウムイオン電池が開発され、携帯電話、ビデオレコーダー、ポータブルコンピューターなど携帯用電子機器の急速な普及と相まって現在ほど電池が注目されたことは歴史上無かったであろう。特にリチウムイオン電池は小型軽量であり、現在では容量および体積エネルギー密度は 400Whdm^{-3} および 150Whkg^{-1} に至っている。これらは従来の鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池を遙かにしのぐエネルギー密度である。1991年の実用化以来、リチウムイオン電池は驚くべきスピードで多くの携帯用電子機器に採用されている。たとえば平成13年3月時の携帯電話の加入者は6,670万人に達しており、他の電子機器を含めると現在日本人のほとんどがリチウムイオン電池の恩恵にあずかっているとんでもない。またその高エネルギー密度という特徴を生かして、電気自動車、ハイブリッド車、分散型電力貯蔵用の大型電池の開発も急速に進められている¹⁾。

電池の負極には、放電電位が卑であること、単位重量ならびに体積当たりに取り出せるエネルギーが大きいことが要求される。これらの観点からは金属リチウムがその低い酸化還元電位（標準水素電極に対して -3.045V ）、ならびに大きな重量当たりの容量（ 3860mAhg^{-1} ）から、最も好ましい特性を有しており、一次電池の負極材料としてすでに20年の実績を持つ。ところが、二次電池負極

として用いると、リチウム金属は充電時にデンドライト（樹脂）状に析出し、セパレータを突き破って短絡の原因となる、また、放電時に孤立したリチウムが生成してサイクル特性が低下するなどの問題点があり、実用化が遅れている。現在市販されているリチウム二次電池（リチウムイオン電池）では負極としてリチウム金属の代わりに炭素材料が用いられ、次式に示すリチウム吸蔵放出反応がその負極反応として利用されている^{2,3)}。



炭素材料はリチウム金属と比較して重量当たりの容量は劣るものの（黒鉛で 372mAhg^{-1} ）、リチウム金属に匹敵する卑な電位で充放電が進行し、また優れたサイクル特性を示す。これを LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの含リチウム遷移金属化合物正極と組み合わせ、4V級の二次電池が構成されている。この型の電池では、充電時にはリチウムイオンが正極から負極へ、放電時には負極から正極に移動し、電極間のリチウムイオンの移動のみでその充放電反応が進行する。このメカニズムが“リチウムイオン”電池と呼ばれる所以である。

後で詳細に説明するが、黒鉛負極上には初回充電時に表面保護皮膜が生成し、この皮膜の存在が電池性能、特に不可逆容量、安全性、耐久性に大きな影響を及ぼすことが知られている。この皮膜の存在なしにはリチウムイオン電池は機能せず、リチウムイオン電池には欠くべからざる一つのコンポーネントである。しかしながら、皮膜の形状、化学組成、形成機構には未だ謎の部分が多く、高性能化にはこれら皮膜の性質を明らかにすることが重要である。本稿では、リチウムイオン電池炭素負極と電解質界面に形成される表面皮膜に関し

*同志社大学工学部機能分子工学科 〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3

て概説し、我々の行ってきた原子間力顕微鏡観察による表面皮膜形成反応の解析例を紹介する。

＜黒鉛，黒鉛層間化合物と黒鉛への電気化学的リチウム挿入脱離反応＞

炭素には典型的には sp^3 炭素からなるダイヤモンドと、 sp^2 炭素からなる黒鉛があるが、リチウムイオン電池の負極として用いられるのは後者の黒鉛あるいはその類似体である。黒鉛は炭素の sp^2 混成軌道をもつ炭素が六角網目の基底面（basal面）を形成し、この基底面が van der Waals 力により ABABAB... の規則的配列で c 軸方向に積層した典型的な層状化合物である。黒鉛層間には種々の異種原子や分子（インターカレートと呼ばれる）が電荷移動を伴って挿入され、黒鉛層間化合物（GIC）を形成する。最大にリチウムが吸蔵された Li-GIC の組成は LiC_6 となり、これにより黒鉛負極の理論比容量は 372mAhg^{-1} となる。

天然黒鉛粉末の充放電曲線を図 1 に示す。黒鉛へのリチウム挿入はリチウム電極に対して 0.25V 以下の電位領域で起こり、充放電曲線上にいくつかの電位平坦領域を伴いながら、 $300\text{--}360\text{mAhg}^{-1}$ の可逆容量を示す。図 1 に示されるように、初回充電で消費された電気量（約 400mAhg^{-1} ）は、続く放電で完全に取り出すことができない。この失われる容量は“不可逆容量”と呼ばれており、初回充放電にのみ見られる現象である。不可逆容量は後述するように表面保護皮膜形成のために消費されると考えられている。2 回目以降のサイクルではクーロン効率は 99% 以上となり、極めて優れたサイクル特性を示す。1990 年代初期の市販リチウム電池では結晶性の低い炭素材料が負極として用いられたこともあるが、現在市販のリチウムイオン電池では比容量の大きな黒鉛質炭素材料が最も広く負極として用いられている。

＜黒鉛負極上の表面皮膜とその形成反応＞

炭素への電気化学的リチウム挿入反応はリチウム金属析出に近い極めて卑な電位で進行する。このため水溶液を電解液として用いることはできず、高い耐還元性を有する非水系電解液が使用される。初期の研究では一次電池に用いられてきたプロピレンカーボネート（PC）を主成分とする溶媒を用いて行われたが、リチウムが挿入される電位に到達する以前に電解液の分解が起こり、電気化学的にリチウムを挿入脱離することができなかった。後にエチレンカーボネート（EC）を主成分とする電解液を用いることで、黒鉛負極にも電気化学的にリチウムの挿入が可能であることが報告され、EC 系の電解液を使用することが一般的となった。EC は常温で固体であるため、低粘度の直鎖エーテルあるいは直鎖エステルとの混合溶媒として用いられる。

熱力学的にはリチウムが挿入される電位ではほとんどすべての溶媒が還元されるはずである。ところが、一部の非水電解液中でリチウムの挿入が可能であるのは、黒鉛表面に安定な皮膜が形成され黒鉛表面を不活性化するためと考えられている。この皮膜はリチウムイオン伝導性を示すが、電子伝導性を持たないと考えられており、これにより電解液のさらなる分解を抑制し、黒鉛へのリチウム挿入を可能とする。このような表面皮膜の概念は 1970 年代に最初に提案され、Solid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれている。この表面皮膜は、初回の充電時（リチウム挿入時）に 1V (vs. Li/Li^+) 付近で進行する電解液の分解を伴って形成され、これが前述の不可逆容量を生む原因となっている。

炭素負極上に形成される表面皮膜の組成に関しては分光学的手法などを用いてかなり詳細に調べられている。FT-IR の測定結果から、炭素表面上には主に溶媒の還元生成物（例えばアルキルカーボネート系溶媒では ROCO_2Li ）ならびに Li_2CO_3

の生成が確認されている。すなわち溶媒が負極上で還元分解を受け、その分解生成物が表面に堆積し表面皮膜として機能すると考えることができる。しかしながら、以下に示すような炭素電極の特異的な振る舞いが報告されている。

- ① 黒鉛負極を PC を主成分とする溶液中で充電すると、溶媒分解と炭素材料の破壊が起こり、リチウムは挿入されない。
- ② PC を主成分とする溶液中であっても、低結晶性の炭素材料ではリチウム挿入が可能である。
- ③ PC を主成分とする溶液に、ある種の高電位で分解する添加物を添加すると、黒鉛にもリチウム挿入が可能になる。

我々は走査型トンネル顕微鏡 (STM)^{4,7)}、原子間力顕微鏡 (AFM)⁸⁻¹³⁾ を用いて高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) をモデル電極として、黒鉛負極/電解質溶液界面での皮膜形成機構の解明を目指して研究を行ってきた。一例を以下に示す⁸⁾。図 2 (a) に EC 系有機溶媒中での HOPG 基底面のサイクリックボルタモグラムを示す。1.0, 0.8, 0.5V に還元ピークが、また大きな還元電流が 0.3V 以下の電位領域で観察された。これらのピークは溶媒分解と表面皮膜形成に関連するピークであると考えられる。このサイクリックボルタメトリー測定と同時に AFM により観察した表面形態変化を図 2 (b) から (f) に示す。これらの表面形態変化から、黒鉛負極における表面皮膜形成は 2 つの異なる過程からなることがわかった。一つは 1V よりわずかに卑な電位領域で起こる溶媒和リチウムイオンの挿入反応と、その溶媒和リチウムイオンの黒鉛層間での分解反応である。図 2 (d) の下部に観察される複雑な形態の模様は各々 1-2nm の高さの原子レベルで平坦な表面が互いに重なり合った構造を持ち、これは溶媒和リチウムイオンが層間に挿入してできた構造であると考えられる。0.8V 付近から高さは 20~100nm の隆起構造が現れ、これらは黒鉛層

間に挿入された溶媒和リチウムイオンが分解し、層間で凝集してできた構造である。このような黒鉛内部にできる構造 (一種の皮膜と考えられる) は、黒鉛端面からの溶媒の共挿入 (溶媒和リチウムイオンの挿入) を防ぐ役割を持つものと考えられる。

もう一つの過程は、さらに低電位での黒鉛表面における直接的な溶媒分解反応である。0.65V より卑な電位で測定した図 2 (e) と (f) では劈開面上に微細な粒子状堆積物が生成して様子が観察されるが、これらは表面での溶媒分解生成物と考えられる。図 2 で観察した領域 (5x5 μ m) に生成した堆積物は AFM 観察を繰り返すことでほぼ完全に削り取ることができる。このようにして完全に表面に生成した堆積物を削り取った後、観察領域を 10x10 μ m に広げて観察した AFM 像を図 3 に示す。AFM 探針で削り取った領域の外側に、堆積物層が再び観察された。高さプロファイルから堆積層の厚みは 40nm であることがわかった。このような表面の外側にできる堆積層は溶媒の分解により生成したものと考えられ、黒鉛表面でのさらなる溶媒分解を抑制する機能を有するものと考えられる。以上の観察結果より EC 系溶媒中での表面皮膜形成は初期に溶媒和リチウムイオンの挿入反応を伴う複雑な反応であることが明らかになり、この過程の存在が黒鉛負極に特異的な現象の原因となっているものと考えられる。

一方、同様の測定を充放電ができない PC 中で行ったところ、溶媒和リチウムイオンが挿入される 1.0V 付近で激しい黒鉛層の剥離が観察された⁹⁾。このような黒鉛層の剥離は溶媒和リチウムイオンの黒鉛層間の挿入がきわめて激しく起こり、層間に著しい応力が働くために起こると考えられる。EC と PC は構造的にはメチル基の有無しか違いがなく、溶媒和リチウムイオンの挿入過程になぜこのように大きく影響を与えるのかについては現時点ではこの原因は明らかになっていない。挿入後

に層間で分解される過程で、PC の場合はガス発生を伴うことも報告されており、このようなことも原因の一つである可能性もある。

同様の手法を用いて、我々はこれまで黒鉛負極表面皮膜形成に関して、共溶媒の影響⁹⁾、添加物の影響¹⁰⁾、溶媒和の影響¹¹⁾、黒鉛粉末合剤電極上での皮膜形成¹²⁾、高温での皮膜成長¹³⁻¹⁴⁾などをいくつかの興味深い現象を明らかにしてきた。紙面の都合でこれらに関しては割愛するが、興味のある読者は原著を参考にさせていただきたい。

<おわりに>

黒鉛負極上に生成する表面皮膜は不可逆容量、安全性などリチウムイオン電池の特性に大きな影響を及ぼし、その形成過程、形態、組成を制御することは今後さらなる高性能化のために重要な課題である。近年、黒鉛負極における表面皮膜の成長は、大型リチウムイオン電池の長期繰り返し充放電時の容量劣化の主要原因であることも示されており、表面皮膜を制御するための溶媒系、添加物の探索は、長寿命の大型リチウムイオン電池開発にとって一つの大きな鍵となるであろう。我々の研究例でも明らかのように、AFM 観察は試料表面の形態変化を電解液中でしかも電位を制御した状態で観察できるため、まさに「百聞は一見に如かず。」であり、表面反応、皮膜形成反応の反応機構を解析する有用な手段であると考えられる。今後様々な溶媒系、添加物の開発のための解析ツールとして多くの電池研究者に利用されることを期待している。

参考文献

1. M. Inaba and Z. Ogumi, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 17, 6 (2001).
2. Z. Ogumi and M. Inaba, *Bull.Chem. Soc., Jpn.*, 71, 521(1998).
3. Z. Ogumi and M. Inaba, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, (Eds. W. van Schalkwijk and B.Scrosati), Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002) pp. 79-101.
4. M. Inaba, Z. Siroma, A. Funabiki, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, and M. Asano, *Langmuir*, 12, 1535 (1996).
5. M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 68, 221(1997).
6. M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, 45, 99 (1999).
7. M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochemistry*, 67, 1153 (1999).
8. S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A989 (2001).
9. S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, 47, 1975 (2002).
10. S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Langmuir*, 17, 8281 (2001).
11. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, A13 (2003).
12. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 119-121, 555 (2003).
13. M. Inaba, H. Tomiyasu, A. Tasaka, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochemistry*, accepted for publication.
14. M. Inaba, H. Tomiyasu, A. Tasaka, S.-K. Jeong, and Z. Ogumi, *Langmuir*, submitted.

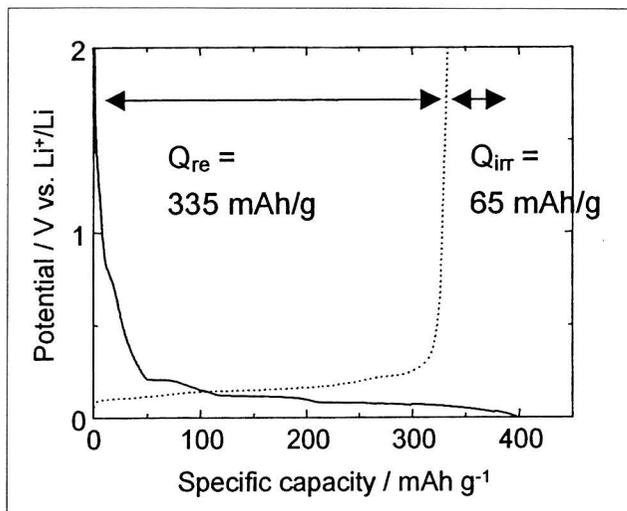


図1 黒鉛粉末の充放電挙動。充電：リチウム挿入，放電：リチウム脱離，電解液：1M LiClO_4 /エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート（体積比1：1）。

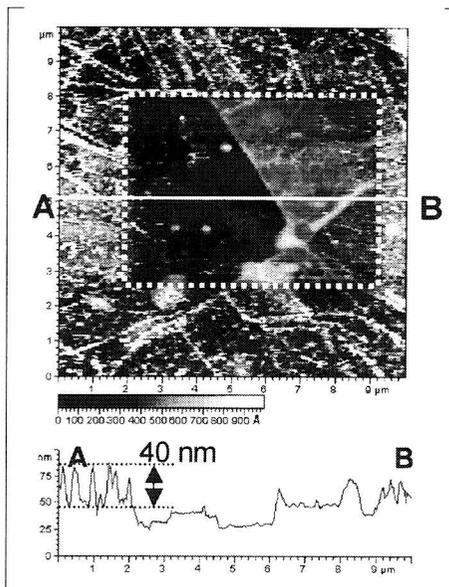


図3 図2(a)のサイクリックボルタメトリー終了後に観察範囲を広げて得たAFM像（ $10 \times 10 \mu\text{m}$ ）と高さプロファイル。（点線で示した部分は図2で観察した領域で，繰り返してAFM観察を行ったため表面皮膜が削り取られている。）

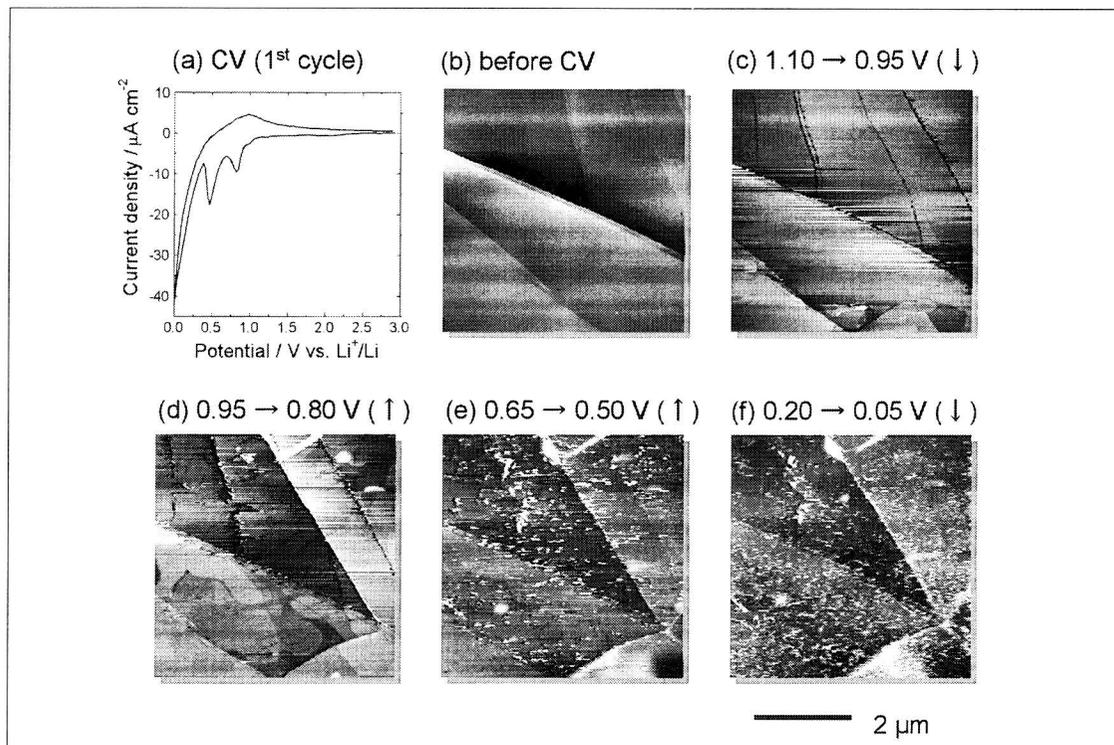


図2 EC系電解液中での高配向性熱分解黒鉛のサイクリックボルタモグラム(a)と同時に測定した表面のAFM像(b-f, $5 \times 5 \mu\text{m}$)。電解液：電解液：1M LiClO_4 /エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート（体積比1：1）。(a)サイクル前（2.9V），(c)1.10-0.95V，(d)0.95-0.80V，(e)0.65-0.50V，(f)0.20-0.05V。走査速度： 0.5mVs^{-1} 。