

「遷移金属イオンの電解液への溶解を抑制することによるリチウムイオン二次電池の長寿命化」

兵庫県立大学大学院工学研究科

中村 龍哉

1 研究の背景

低炭素化、持続可能社会を実現するためには、再生可能エネルギーをいかにうまく使いこなすかが最大の課題である。この再生可能エネルギーの効率的利用に最も効果のあるのが蓄電池である。蓄電デバイスの中でも、エネルギー密度、出力密度がともに高いのがリチウムイオン二次電池であり、すでに小型の携帯機器においては広く普及している。EV、HEV、電力貯蔵用などの大型電池への普及が期待されている。しかし、これらの電池では、従来以上の電池の長寿命が求められる。特に高温動作時においては、さまざまな電池反応とは関係のない副反応が電池の寿命を左右する。この副反応のひとつに、正極からの遷移金属イオンの溶解がある。この溶解した遷移金属イオンは還元性の高い負極表面で還元され、負極の表面を失活させてしまう、いわゆる正極-負極のクロストークが深刻な問題である。遷移金属イオンが溶解する原因は、リチウムイオン二次電池という非水系のデバイス中に持ち込まれる微量な水分である、電池の充電状態における高酸化状態では、電解質と水分が反応して HF のような強酸が発生することにある。電解質は電池というデバイスには不可欠なものであり、また、水分を完全にゼロとすることは不可能に近い。そこで、溶解した遷移金属イオンをポーラスな粒子で吸着するができれば、正極-負極のクロストークを防ぎ、二次電池の長寿命化が可能となる。本研究では、ある種の土状黒鉛が活性炭の二倍に相当する Mn イオンを吸着する能力があることに注目し、正極塗布膜中にこの土状黒鉛粒子を少量添加することで、遷移金属イオンとくに Mn の電解液への溶解を抑制し、二次電池の長寿命化の可能性を調べることを目的とした。

2 研究方法・研究内容

正極活物質としては一般的な正極材料である層状岩塩型酸化物 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた。この正極活物質粉末と、導電助材であるアセチレンブラック (AB)、結着材である PVDF、溶剤として NMP を用いて、塗料を作製した (重量比で活物質/AB/PVDF=86/7/7)。この塗料をドクター・ブレード法にて、Al 集電体箔 (厚み $20\mu\text{m}$) の上に均一に塗布し、乾燥、圧密することで、正極を作製した (活物質担持量 約 $12\text{mg}/\text{cm}^2$)。ここで、AB の一部を土状黒鉛粒子で置換したもの、あるいは、AB に加えて土状黒鉛粒子で置換したものを調製し、いずれも正極として用いた。

(Step 1)

正極のみを評価するためのハーフセルとして、前述の塗布正極、金属リチウム負極、電解液として $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}\cdot\text{DMC}$ (3:7) を用いて、グローブボックス中にてハーフセルを構築した。その後、電圧範囲を 2.5~4.4V、電流レートを 0.1C ($170\text{mA}/\text{g}$ を 1C と定義) として室温で 20 サイクル充放電試験を行い、続けて電流レートを 1C として充放電を行った。この初期サイクル安定性、出力特性から、土状黒鉛粒子の置換量、添加量の範囲を決定した。

初期サイクル特性として 20 サイクル後の容量維持率の結果を Fig. 1 に示す。初期サイクル特性は、土状黒鉛粒子の置換量が 40%程度までは良好 (容量維持率 95%以上) であるが、50%以上置換すると大きく劣化することがわかった。また、土状黒鉛粒子の添加に関しては特に劣化する傾向は見られなかった。つぎに、出力特性の結果を Fig. 2 に示す。ここでは電流レート 0.1C の容量で規格化した電流レート 1C での容量を出力特性として採用した。土状黒鉛粒子の置換系では、初期サイクル特性と同様に置換量が 40%程度までは良好 (0.1C での容量の 85%以上) であるが、50%以上置換すると大きく低下した。土状黒鉛粒子の添加に関しては、50%程度の少量

添加では出力特性が向上する様子が見られた。しかし、土状黒鉛粒子の添加にともなって、電極の総重量、総体積ともに増加するので、この系では重量当り、体積当りのエネルギー密度は低下することが容易に予想できる。これらのことを考慮して、土状黒鉛粒子の置換系では置換量 30 から 50%、土状黒鉛粒子の添加系では添加量 50%までとすることに決定した。ところで、これらの特性変化の要因としては、これは、アセチレンブラック粒子と土状黒鉛粒子の電子伝導性の違いにあるものと考えられる。アセチレンブラック粒子に比べて土状黒鉛粒子の電子伝導性が低く、電極全体としての電子伝導性が低下したため、リチウムイオンの挿入脱離に伴う電子移動がスムーズに進行しなくなることに原因があるものと考えられる。

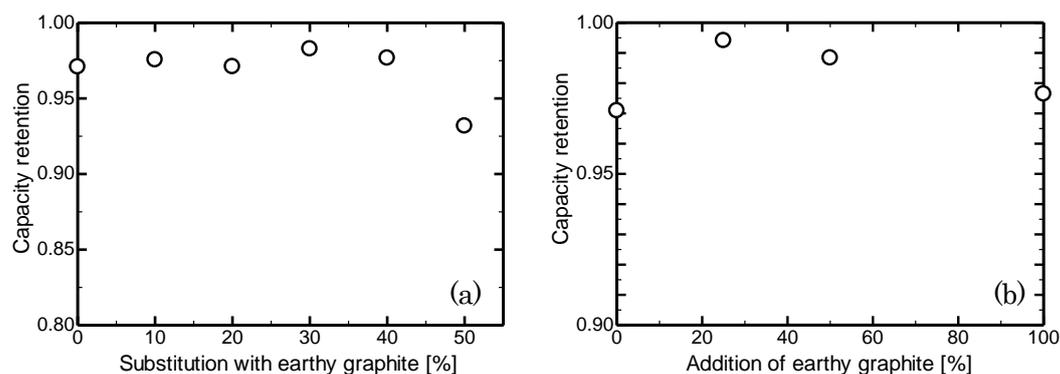


Fig. 1 20 サイクル後の容量維持率 : (a)土状黒鉛粒子置換系正極、(b) 土状黒鉛粒子添加系正極

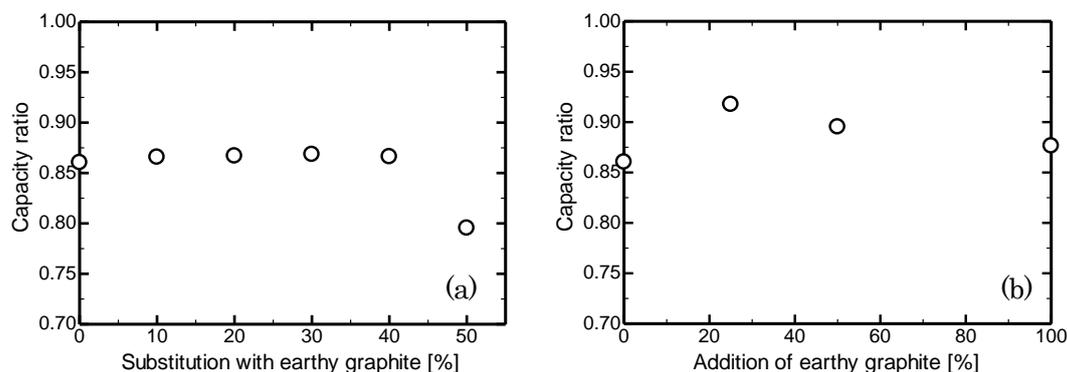


Fig. 2 0.1C レートでの容量で規格化した 1C レートにおける容量 : (a)土状黒鉛粒子置換系正極、(b) 土状黒鉛粒子の添加系正極

(Step 2)

適当な土状黒鉛粒子の置換量、添加量を有した塗布正極を用いて、リチウムイオン電池を構築した。負極には塗布型のグラファイト電極、電解液には VC を 2wt% 添加した 1.0M LiPF₆/EC-DMC (3 : 7) を用いた。正極を負極の容量比を、正極規制となるように (負極容量) / (正極容量) = 1.2 となるように電池を設計した。このリチウムイオン電池を以下手順で評価した。はじめにグラファイト負極の表面被膜 (SEI) を安定化させるために、電圧範囲を 2.5~4.3V、電流レートを 0.1C として 5 サイクル充放電させた。その後、動作温度を 30℃、40℃、あるいは 60℃ として、電圧範囲を 2.5~4.3V、電流レート 1C として充放電サイクル (充電は定電流-定電圧モード、放電は定電流モード) を 50 回行い、充放電プロファイルと充放電容量の変化を測定し、電池のサイクル劣化を評価した。

初期の安定化処理中に、わずかではあるが正極の Li イオンが負極の SEI 膜中に取り込まれて可動イオンでなくなる。このため、初期安定化サイクルにおいて、5%程度容量が低下

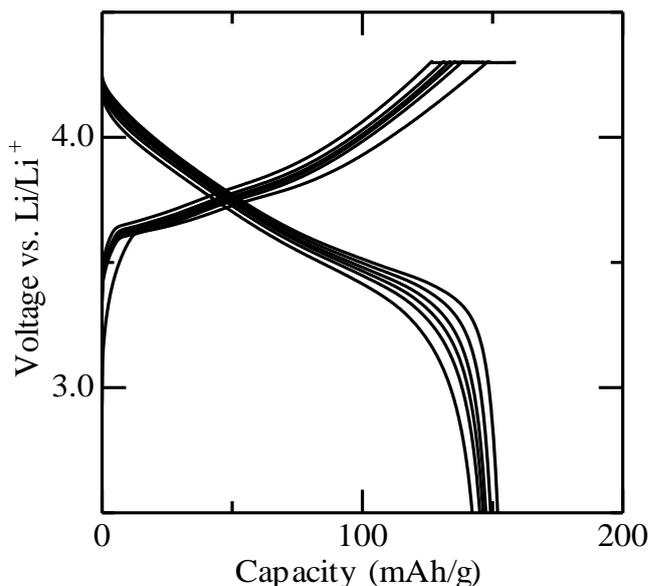


Fig. 3 サイクルに伴う充放電プロファイルの変化 (動作温度 30°C)

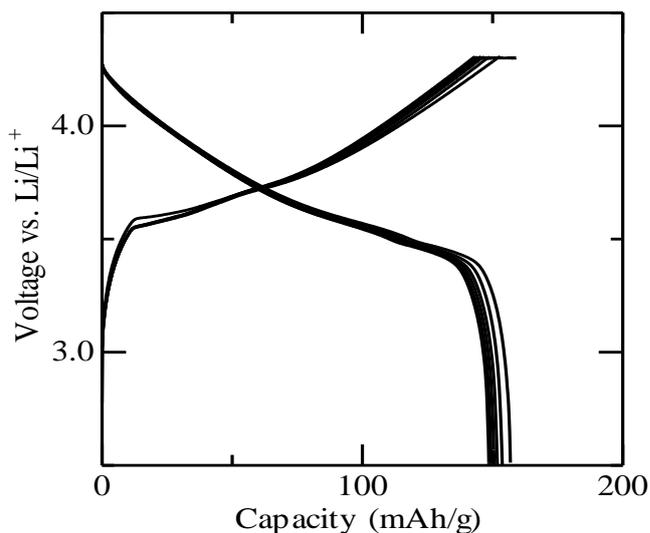


Fig. 4 サイクルに伴う充放電プロファイルの変化 (動作温度 40°C)

電プロファイルを示す。動作温度が 30°C と低い場合と大きく異なって、50 サイクル後においても初期放電容量の 95% 以上の容量を維持しており、充放電サイクルにともなう充放電プロファイルの変化が極めて小さいことがわかる。動作温度が 30°C から 40°C とわずかに 10°C 高くなるだけで起こっている現象が大きく異なっている。動作温度が低いとき負極表面の SEI 皮膜による Li イオン移動に対する大きな抵抗が問題となるが、動作温度が高くなると Li イオンの移動が熱的に励起され、この電極/電解液界面での Li イオンの移動がスムーズになり、速度論的な因子の影響が緩和されるためであると考えられる。動作温度が 40°C の場合においても、土状黒鉛粒子の置換、添加が、サイクル特性に及ぼす影響はわずかであることがわかった。

最後に動作温度をさらに高くして 60°C とした時のサイクル特性を研究した。動作温度 60°C とした時の充放電サイクルにおける充放電プロファイルの特徴的な例を Fig. 5 に示す。動作温度を 60°C としてサイクルさせたときの充放電プロファイルは、30°C、40°C のものと比較してかな

する。この現象は、土状黒鉛粒子を置換、添加した系においても同様に確認され、負極 SEI の安定化に対して、土状黒鉛粒子を置換、添加が影響しないことを確認した。

はじめに、動作温度を 30°C におけるサイクル特性について議論する。動作温度が 30°C と低い場合のサイクル特性は、土状黒鉛粒子を置換、添加にほとんど依存せず、いずれの条件においても充放電サイクルを繰り返すにしたがって放電容量が低下し、50 サイクル後には初期放電容量の約 90% であった。典型的な充放電プロファイルを示す。この充放電サイクル時において、放電末期の放電プロファイルが大きく変化していることがわかる。また、充電末期の定電圧充電部分の割合が、サイクルと共に大きくなっていることも特徴である。一般的に放電末期においては電池の内部抵抗が大きくなることが知られている。サイクルを繰り返すことで、この放電末期の電圧が低下する現象は、この動作温度 30°C と低い場合においてのみ見られた。これは、負極表面の SEI 皮膜による Li イオン移動に対する大きな抵抗、さらにサイクル試験を 1C という電池反応としては早い速度で行なっているため、負極表面での速度論的な影響によるものと考えられる。動作温度が 30°C と低い場合のサイクル特性に、土状黒鉛粒子の置換、添加が悪い影響を及ぼすことは認められなかった。

つぎに動作温度 40°C とした時の充放電サイクルにおいて、その代表的な充放電

り大きく異なる特徴を示している。放電の後半部分のセル電圧にして 3.5V 付近において、放電曲線に平坦部が見られる（この平坦部が動作温度 30℃では明瞭ではないが、動作温度 40℃においては同様に確認できる）が、この平坦部分が充放電サイクルを繰り返すにつれて、左側（低容量側）へとシフトし、このため短時間で放電下限電圧に到達している。ところで、この平坦部が現れる理由は、負極のグラファイト中での Li イオンの規則配列相、ステージ構造に起因するものである。また、充電末期における電圧の上昇が、充放電サイクルを繰り返すにつれて急峻になって、短時間で充電が完了している。これらの現象、とくに平坦部のシフトは正極と負極の容量ずれ (slippage) を示している。この容量ずれは低温動作では見られなかったものであり、電池を高温動作させた時にのみ見られるものであり、電池の高温動作時の容量劣化の大きな要因となっている。

以下、この容量ずれについて簡単に考察する。充電時に正極から脱離した Li イオンは本来ならば負極のグラファイト層間に挿入される。しかし、高温で電池を動作させると、一部の Li イオンが負極表面での SEI 膜の修復に関与して、SEI 膜中に取り込まれてしまう。この SEI 膜に取り込まれた Li イオンは、放電時に負極から正極に供給されないため、放電完了後においても正極で Li が一部欠損した状態となる。このような状況下でさらに充電・放電が繰り返されると、正極の Li イオンはますます欠損し、放電末の充電状態 (SOC) は高い方へシフトする。一方、負極のグラファイトの SEI 膜中には Li イオンが含まれているが（充放電に関与しない Li イオン）、負極のバルク中には Li イオンは存在しない。正極・負極共に材料としては、十分に充放電するポテンシャルがあるにもかかわらず、可動 Li イオンが失われることが、容量ずれによる容量劣化である。ここで、問題となるのは、室温で初期安定化サイクルによって SEI 膜を形成しているにもかかわらず、負極表面での SEI 膜が破壊されることである。SEI 膜は本来不導体の被膜であり、グラファイト負極表面で発生する低い電位（強い還元性電位）による電解液の還元分解を抑制するためのものである。ところが、この SEI 膜が何らかの原因で電子伝導性を有したものとなると、その表面で電解液の還元分解が発生する。この SEI 膜の機能劣化を招くのが、正極活物質から電解液中に溶解した遷移金属イオン、とくに Mn イオンであることが指摘されている。正極活物質からの遷移金属イオンの溶出の要因は、電解質塩と電池内の微量な水分との反応で発生する強酸である。電池内の水分を極力減らすためにグローブボックスを使用するなどの対策が十分とれていても、この微量水分の混入は避けられないと考えられる。そこで、正極活物質から電解液中に溶解した遷移金属イオン、とくに Mn イオンを負極に到達させないようにするために、Mn 吸着能の高い土状黒鉛粒子を正極塗布膜中に導入し、その効果を検証するこ

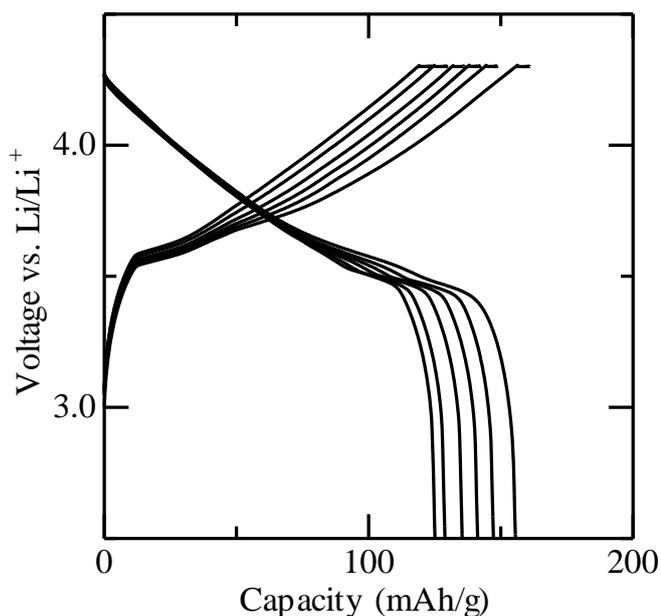


Fig. 5 サイクルに伴う充放電プロファイルの変化（動作温度 60℃）

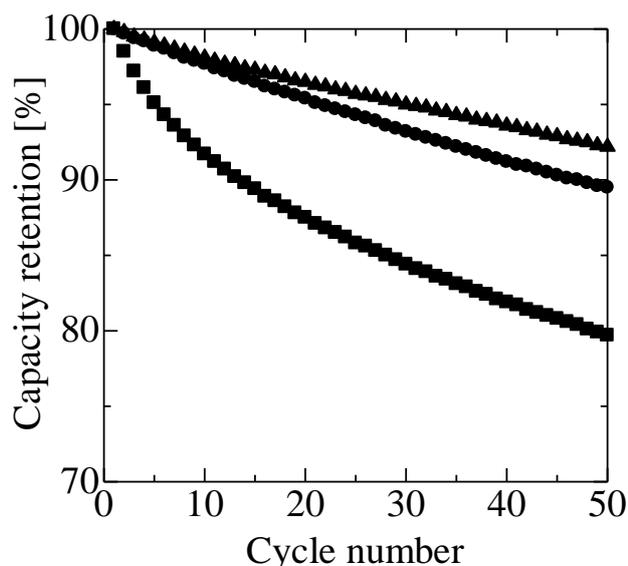


Fig. 6 充放電サイクルと容量維持率（動作温度 60℃）、●：土状黒鉛なし、▲：土状黒鉛 40%置換、■：土状黒鉛 50%添加

とが本研究の最大のポイントである。

この土状黒鉛粒子を正極塗布膜中に導入することによって、高温動作時の容量劣化にどのような変化が見られるかを Fig. 6 に示す。土状黒鉛を含まない標準正極において、50 サイクル後の容量維持率は約 90%であった。これに比べて、土状黒鉛 30%置換した正極、土状黒鉛 25%添加して正極においては、ほとんどその効果は認められず、容量維持率は約 90%であった。土状黒鉛 25%添加して正極においては、初期サイクルにおいて容量が著しく減少し、50 サイクル後における容量は 80%と低くなってしまった。一方、土状黒鉛 30%置換した正極においては、容量維持率が最も高く、50 サイクル後においても約 92%であった。わずかではあるが、Mn 吸着能を有する土状黒鉛に電池セルの高温劣化を抑制する可能性があることがわかった。

3 研究成果

Mn 吸着能を有する土状黒鉛を、正極中に導入することによって電池セルの高温劣化を抑制できる可能性があることがわかった。その際に、単純に正極塗布膜中に土状黒鉛を加えると電池全体としてみた時の体積エネルギー密度が低下することもあり、良好な手法ではない。しかし、導電助剤であるアセチレンブラックを置換することが有効であることがわかった。置換量は 40%程度が最も効果的であり、置換量が多すぎると電子伝導性が阻害され、出力特性が劣化する。さらに、この手法であれば、アセチレンブラックに比べて土状黒鉛のほうが見かけ比重が高いことから、電池の体積エネルギー密度はむしろわずかに高くなることも認められた。電池セルの高温劣化を抑制することは、直接電池の長寿命化につながるものであり、本手法が有効なものである可能性が確認された。

今後は更なる長期間にわたる充放電試験で検証する必要がある。また、本実験で使用した正極活物質は最も一般的に使用されている正極材料である層状岩塩型酸化物 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であったが、最も Mn 溶解の問題が顕著に現れると考えられる Li-Mn スピネル酸化物正極に本手法を適用して詳細な研究を行い、更なる検証が必要である。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究の最終的なターゲットはリチウムイオン二次電池の長寿命化であり、これが実現できれば、電気自動車 (EV、HEV および PHEV) や定置用電源等の大型蓄電池の高性能化に貢献でき、生活・産業に与える影響・波及効果は計り知れないものがある。しかし、今回の成果はまだ初歩的なものであり、可能性を確認することはできたが、まだまだ解決すべき課題がたくさんあり、これを契機として今後も実用化を考えたさらなる研究を重ねる。このような第一歩を後押しいただいた“ひょうご科学技術協会”に感謝する。