

チタン酸リチウム負極に有機・無機二成分表面被膜 を電気化学的に形成したリチウムイオン電池の 高温寿命性能

High Temperature Life Performance for Lithium-ion Battery Using Lithium Titanium Oxide Negative Electrode with Electrochemically Formed Surface Film Comprising Organic-Inorganic Binary Constituents

山手茂樹* 小園卓** 大久保和紗*
片山禎弘* 温田敏之* 村田利雄*

Shigeki Yamate Suguru Kozono Kazusa Ohkubo
Yoshihiro Katayama Toshiyuki Nukuda Toshio Murata

Abstract

The surface of lithium titanium oxide negative electrode at initial charged state was investigated in order to study actual reduction of electrolytic solution on it. As a result, surface film was detected with a few nm in thickness. This result indicates that electrolyte reduction occurred even on lithium titanium oxide with a nobler working potential. In addition, main composition of the film was found to be organic constituents containing C and O. This film is different from that formed on carbonaceous material in terms of its composition; that is, much less amount of inorganic constituents containing P and F. For the purpose of surface film formation containing both organic and inorganic constituents, lithium titanium oxide negative electrode was initially charged to 0.20 V vs. Li/Li⁺, which is almost same as the working potential of carbonaceous electrode. The detected surface film with a thickness larger than 40 nm was found to contain organic constituent as well as inorganic one. A 520 mAh class prismatic cell using lithium titanium oxide negative electrode having surface film with both constituents was fabricated. Life performances at 80 °C were found out to be excellent; capacity retentions were 71.5% after 3500 charge-discharge cycles and 73.6% after 285 days floating.

Key words : Lithium titanium oxide; Long life; Elevated temperature

1 緒言

* 研究開発センター 第二開発部

** 研究開発センター 第五開発部

炭素負極を用いたリチウムイオン電池は高エネルギー

ギー密度であるという特長を活かして、携帯電話やノートパソコンなどに使用されている。近年、この電池をいろいろな用途へ展開するために、種々の性能を向上させる研究開発が盛んにおこなわれている。たとえば、屋外での使用が想定される用途では、80℃程度の高温においても高い寿命性能が必要とされる。しかしながら、従来の炭素負極を用いたリチウムイオン電池の高温下における寿命性能は不十分であった¹⁾。その主な原因の1つは、炭素負極上で電解液が還元分解されつづけた結果、その表面に非常に厚い表面被膜が形成されることである²⁾。チタン酸リチウムの作動電位は炭素材料よりも貴であるため、これを用いると電解液の還元分解が抑制されて、寿命性能の向上が期待される。しかしながら、80℃における電池の寿命性能は、チタン酸リチウムを負極活物質に用いると向上するものの³⁾、依然として実用的には不十分であった。本研究では、このような性能劣化の原因を明らかにするとともに、これを改善することを目的とし、負極に有機・無機二成分表面皮膜を形成させる技術開発をおこなった。その結果、高温下の寿命性能を著しく改善することができた。以下、その詳細についてのべる。

2 実験条件

2.1 電解液の還元分解反応

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンを85:5:10の質量比とした合剤を発泡ニッケル基材に充填してプレスし、電極面積 2 cm^2 のチタン酸リチウム負極を得た。この負極を用いて、対極および参照極に金属Liを、電解液に30 mlの $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiPF}_6$ / プロピレンカーボネート(PC) + ジエチルカーボネート(DEC) (7:3, 体積比) を使用して、3極式のピーカ形セルを構成し、 $1.52\text{ V vs. Li/Li}^+$ の電位で120時間定電圧充電して残余電流を測定し、還元分解反応を調べた。

つぎに、実際の電池系における反応を検証するために、520 mAh級の角形電池を製作した。その正極は、アルミニウム箔の集電体と $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 活物質とを用い、負極は、銅箔の集電体と $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 活物質とを使用して、常法により製作した。また、電解液として、5 mass%のビニレンカーボネート(VC)および5 mass%のプロパンサルトン(PS)を含む $1\text{ mol dm}^{-3}\text{ LiPF}_6$ / PC + DEC (7:3, 体積比) のものを使用した。さらに、セパレータとして、ポリオレフィン

系の微孔膜を使用した。この電池を52 mAで2.50 Vまで充電し、その後、定電圧で総通電時間が30時間になるまで充電した。つづいて、Ar雰囲気グローブボックス内で、電池を解体して負極をとりだし、Ar雰囲気を保持したままX線光電子分光法(XPS: KRATOS社製AXIS-HS)でその表面を深さ分析した。測定条件およびイオンエッチングの条件はつぎのとおりである。

(1) 測定条件

X-ray source: MgK α
Tube current: 10 mA
Acceleration voltage: 10 kV
Step: 0.1 eV

(2) エッチング条件

Etching gas: Ar
Pressure: 1×10^{-7} Pa
Current: 15 mA

なお、エッチング深さは SiO_2 換算の値を用いた。また、測定に用いた負極の開回路電位は $1.55\text{ V vs. Li/Li}^+$ であった。

2.2 有機・無機二成分表面被膜の形成

チタン酸リチウム負極上の被膜は、その作動電位である $1.55\text{ V vs. Li/Li}^+$ で自然に形成されたものであり、一般的な炭素負極上に形成された被膜と比較すると、負極がさらされる電位は大きく異なる。そこで、初期充電時のみチタン酸リチウム負極の電位を炭素負極と同等の $0.20\text{ V vs. Li/Li}^+$ として、有機成分および無機成分の両者をそなえた表面被膜を形成させた。さらに、前節と同様の方法で電池を製作し、その充電電圧の設定電圧を 4.10 V とした以外は、同様な条件でXPSによる深さ分析をおこなった。

2.3 角形リチウムイオン電池の高温寿命性能

2.1節と同様な方法によって、有機・無機二成分表面被膜を形成した負極を用いて520 mAh級角形リチウムイオン電池を製作し、80℃におけるサイクルおよびフロート寿命性能を調べた。その試験条件はつぎのとおりである。

(1) サイクル寿命試験

周囲温度: 80℃。
充電: 520 mAで2.50 Vまで、その後、定電圧充電を合計3時間おこなった。
放電: 520 mAで1.00 Vまで。

(2) フロート寿命試験

周囲温度: 80℃。
充電: 520 mAで2.50 Vまで、その後、定電圧充

電を合計 15 日間おこなった。

なお、容量確認試験はつぎの条件でおこなった。

周囲温度: 25 °C.

放電: 104 mA で 1.00 V まで。

3 結果と考察

3.1 チタン酸リチウム負極上の被膜形成

リチウムイオン電池の電解液の溶媒としては種々のカーボネートが混合して用いられることが多い。これらの溶媒の還元分解電位は 1.4 V vs. Li/Li⁺ 程度である⁴⁾。この電位はチタン酸リチウムの作動電位である 1.55 V vs. Li/Li⁺ に近いので、チタン酸リチウム負極上で電解液の還元分解が生じる可能性がある。実際に、この負極を 1.52 V vs. Li/Li⁺ の電位で 120 時間定電圧充電したところ、観測される残余電流は 42 μA/g と大きな値であった。したがって、負極上で電解液の分解が生じているものと考えられる。

炭素材料では、初期充電時に電解液が還元分解されて、その表面に被膜が形成されることが知られている^{5,6)} ことから、チタン酸リチウム負極上においても、同様に被膜が形成される可能性がある。そこで、2.50 V まで充電した 520 mAh 級の角形 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 系リチウムイオン電池から負極を取り

出して、その表面を XPS によって深さ分析した。測定に用いた負極の開回路電位は 1.55 V vs. Li/Li⁺ であった。その C_{1s}、P_{2p3/2} および Ti_{2p3/2} の XPS スペクトルを Fig. 1 に示す。C_{1s} スペクトルでは、0 ~ 5.8 nm において 286, 288 および 290 eV にそれぞれ -C-O-C-, ROCO₂Li および -O-C(=O)O- に帰属されるピークが検出され⁹⁾、5.8 nm よりも深い部分ではこれらのピークが消失している。一方、Ti_{2p3/2} スペクトルでは、0 ~ 5.8 nm にはピークが検出されず、これよりも深い部分に 456 および 457 eV にそれぞれ Ti(III) および Ti(IV) の酸化物、すなわち、充電状態のチタン酸リチウムに帰属されるピークが存在する。このことから、チタン酸リチウム表面に 5.8 nm の厚さの被膜が形成するものといえる。いいかえれば、チタン酸リチウムの作動電位である 1.55 V vs. Li/Li⁺ において、電解液が分解することになる。

P_{2p3/2} の XPS スペクトルに注目すると、電解質塩である LiPF₆ およびその分解生成物の Li_xPF_yO_z に帰属される 138 および 135 eV のピークが認められない。このことから、チタン酸リチウム負極上に形成された被膜は、主な構成元素として C や O を含む -C-O-C-, ROCO₂Li, -O-C(=O)O- などの結合をもつ有機成分から構成されることが明らかである。これは、主な構成元素として P や F を含む Li_xPF_yO_z などの無

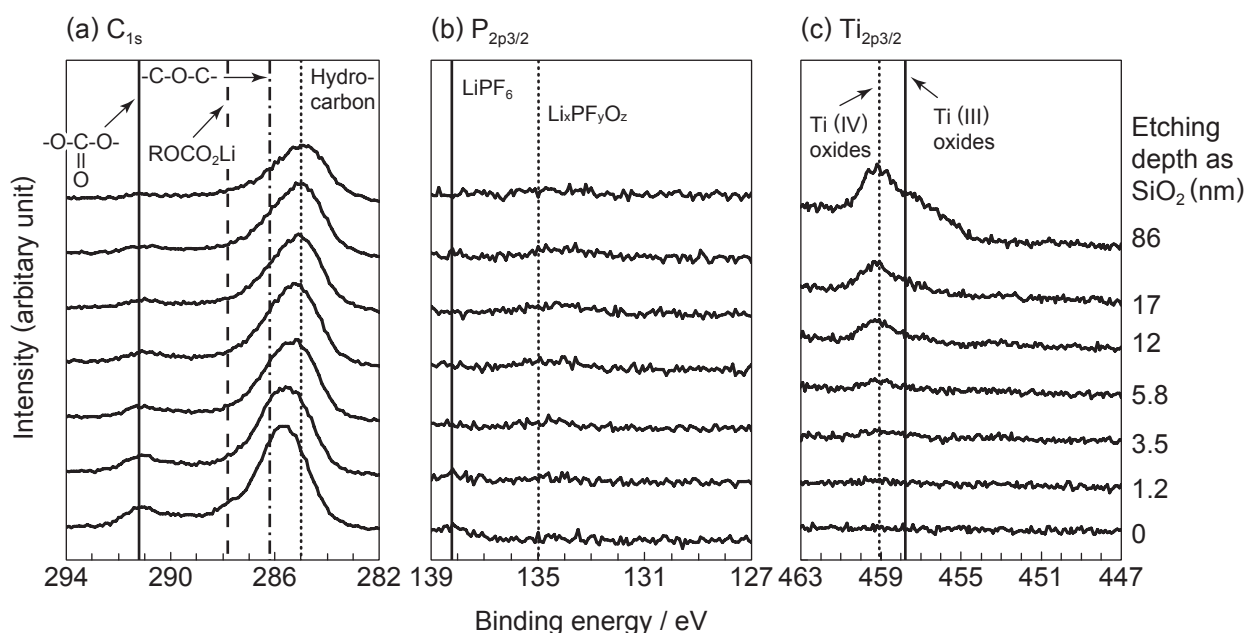


Fig. 1 XPS spectra on the surface of negative electrode disassembled from 520 mAh class prismatic LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ lithium-ion cell after charged up to 2.50 V. Ar⁺ ion etching was carried out intermittently after each XPS measurement, and each XPS spectrum was piled up from the bottom. Open circuit potential of the negative electrode was 1.55 V vs. Li/Li⁺. (a) C_{1s}, (b) P_{2p3/2}, and (c) Ti_{2p3/2}.

機成分をほとんど含まない点で炭素負極上に生成する被膜と大きく異なっている。

一般に、炭素負極の作動電位は0.1 V vs. Li/Li⁺であって、チタン酸リチウムのそれよりも著しく卑である。にもかかわらず、室温での寿命性能は比較的良好である。このことは、炭素材料上の被膜による電解液の還元分解反応を抑制する機能がすぐれることを示唆している。すなわち、チタン酸リチウム負極上に形成される有機成分の被膜では、電解液の還元分解を抑制する機能は弱いものと推察される。

3.2 有機・無機二成分表面被膜の形成

チタン酸リチウム負極上の被膜は、その作動電位である1.55 V vs. Li/Li⁺で自然に形成されたものであり、一般的な炭素負極上に形成された被膜と比較すると、負極がさらされた電位は大きく異なる。そこで、初期充電時のみチタン酸リチウム負極の電位を炭素負極と同等の0.20 V vs. Li/Li⁺として、有機成分および無機成分の両者を備えた表面被膜の形成を試みた。そのために、前節で用いたLiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄系角形電池を52 mAで、今度は、設定電圧を4.10 Vと高く設定して充電をおこない、同様にXPSによる深さ分析をおこなった。その結果をFig. 2に示す。

C_{1s} スペクトルでは、0～86 nmのすべての深さにおいて286, 288 および 290 eV にそれぞれ有機成分

に帰属されるピークが検出される。一方、Ti_{2p3/2} スペクトルでは、0～29 nmにはほとんどピークが検出されず、40 nm よりも深い部分に456 および 457 eV に充電状態のチタン酸リチウムに帰属されるピークが検出される。有機成分が認められる深さ領域とチタン酸リチウムが検出され始める深さ領域との間にズレが生じるが、これは、エッチング時間が長くなったことにより、被膜に含まれる各元素のエッチングレートの違いが強く影響することによるものと考えられる。また、86 nmの深さにおいてチタン酸リチウムに帰属されるピークが強く現れることから、この被膜の厚さは40 nm以上であると見積もられ、これはチタン酸リチウム負極の作動電位(1.55 V vs. Li/Li⁺)で形成された被膜よりも著しく厚いものといえる。

P_{2p3/2} のXPS スペクトルでは、PやFなどの無機成分(Li_xPF_yO_z など)に帰属される135 eVのピークが5.8～86 nmの領域で認められる^{6,7)}。したがって、負極電位を0.20 V vs. Li/Li⁺として生成させた被膜は、有機成分および無機成分の両者をそなえた表面被膜であるものと考えられる。

3.3 負極に有機・無機二成分表面被膜を形成した角形リチウムイオン電池の高温寿命性能

初期充電電圧を4.1 Vとして、負極に有機・無機二成分の表面被膜を電気化学的に形成した520 mAh級

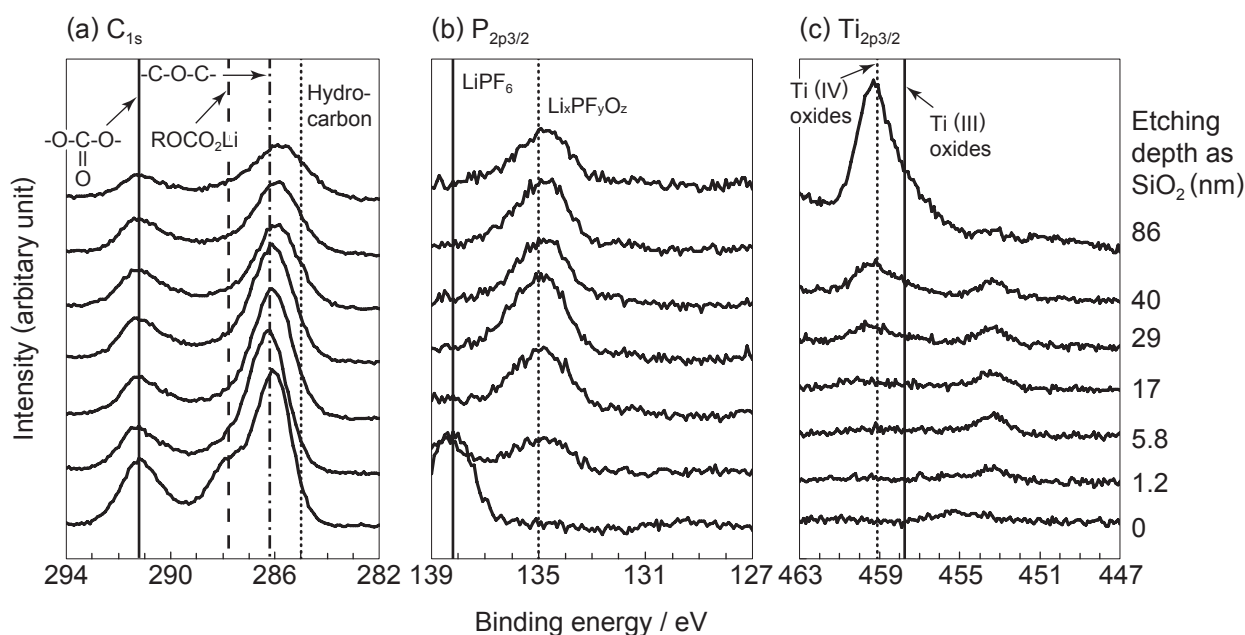


Fig. 2 XPS spectra on the surface of negative electrode disassembled from 520 mAh class prismatic LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ lithium-ion cell after charged up to 4.10 V. Ar⁺ ion etching was carried out intermittently after each XPS measurement, and each XPS spectrum was piled up from the bottom. Open circuit potential of the negative electrode was 0.20 V vs. Li/Li⁺. (a) C_{1s}, (b) P_{2p3/2}, and (c) Ti_{2p3/2}.

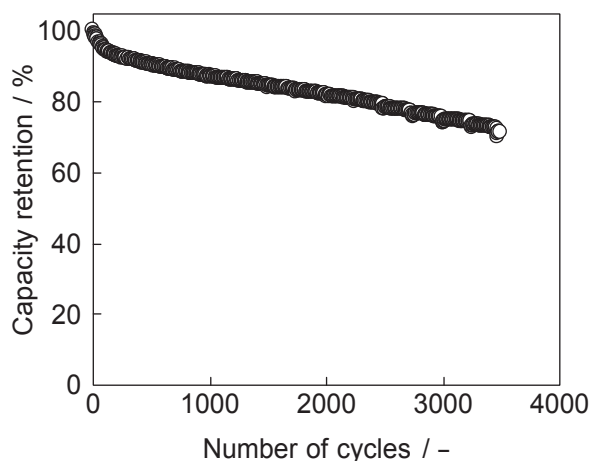


Fig. 3 Change in capacity retention of 520 mAh class prismatic $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ lithium-ion cell using negative electrode with electrochemically formed surface film comprising organic-inorganic binary constituents under cycling between 2.5 and 1.0 V at 520 mA at 80 °C.

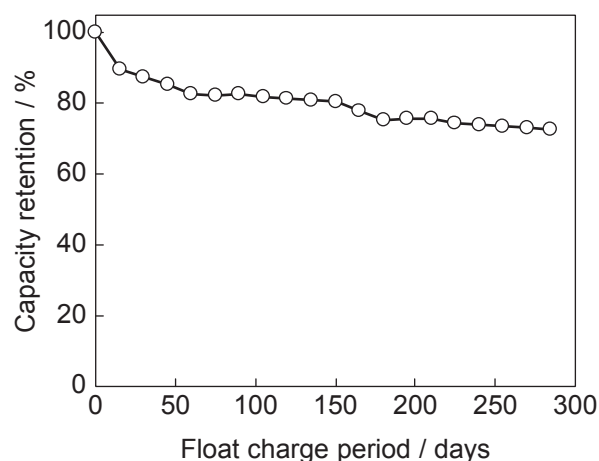


Fig. 4 Change in capacity retention of 520 mAh class prismatic $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ lithium-ion cell using negative electrode with electrochemically formed surface film comprising organic-inorganic binary constituents under float charging of 2.5 V after charge at 520 mA to the same voltage at 80 °C.

角形リチウムイオン電池の 80 °C における高温サイクルおよびフロート寿命試験をおこなった。その寿命性能の結果を Fig. 3 および 4 にそれぞれ示す。これらの図から、この二成分表面被膜を形成した電池は、3500 サイクル後および 285 日フロート充電後の容量維持率がそれぞれ 71.5% および 73.6% と高い値であり、80 °C での寿命性能がきわめてすぐれていることがわかる。

4 結言

チタン酸リチウム負極を用いた電池の高温寿命性能を向上させるために、その性能が低下する原因を調査し、さらに、これを改善する方法を検討した結果、つぎのことが明らかになった。

- (1) チタン酸リチウム負極上では 1.55 V vs. Li/Li^+ の電位において、電解液である $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{PC} + \text{DEC}$ (7 : 3) が還元分解されて、C や O などの有機成分のみからなる表面被膜が形成される。
- (2) チタン酸リチウム負極を 0.20 V vs. Li/Li^+ の電位に保持すると、有機成分および無機成分の両者を含む表面被膜が生成する。
- (3) チタン酸リチウム負極に有機・無機二成分表面被膜を電気化学的に形成した電池は、3500 サイクル

後および 285 日フロート充電後の容量維持率がそれぞれ 71.5% および 73.6% と高い値であり、80 °C での寿命性能がきわめてすぐれている。

文 献

- 1) E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, and D. Aurbach, *J. Power Sources*, **174**, 1263 (2007).
- 2) J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Moeller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, *J. Power Sources*, **147**, 269 (2005).
- 3) K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Power Sources*, **81-82**, 300 (1999).
- 4) X. Zhang, R. Kostecki, T. J. Richardson, J. K. Pugh, and P. N. Ross, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1341 (2001).
- 5) E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, and D. Bartow, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3482 (1998).
- 6) M. Herstedt, D. P. Abraham, J.B. Kerr, and K. Efstoem, *Electrochimica Acta*, **49**, 5097 (2004).
- 7) J. Shu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**, A238 (2008).