

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月13日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550177

研究課題名（和文）リチウム系蓄電デバイスにおけるSEI皮膜成長過程に係る研究

研究課題名（英文）Research for the growth of SEI layer inside the lithium-type energy storage devices.

研究代表者

曾根 理嗣（SONE YOSHITSUGU）

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号：70373438

研究成果の概要（和文）：

我々はリチウムイオン二次電池の劣化や運用性の研究を進めており、インピーダンス計測から得られた情報の運用へのフィードバックを試みてきた。特に、異なる電池設計をもつリチウムイオン二次電池を用意し、長期使用の中で変化する電池反応に係わる活性化エネルギーについて、経時的な評価を進めてきた。ここではSEI被膜成長をコントロールする添加剤の有無による電池活性化エネルギーのトレンド解析を進めており、活性化エネルギーのトレンドにSEI皮膜成長の制御が影響しないことを見出した。

研究成果の概要（英文）：We focused our research on the storage and life cycle performance of the lithium-ion secondary cells for the long term operations. Furthermore, we measured the impedance and calculated the activation energy. We especially prepared the lithium-ion secondary cells with and without additives to control the SEI layer, and tried to evaluate the effect of the additives to the trend of the activation energy to assure the safety.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	2,200,000	660,000	2,860,000
22年度	800,000	240,000	1,040,000
23年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：電池、電気化学、SEI皮膜、評価解析、リチウム

## 1. 研究開始当初の背景

より大電力での放電を可能にする蓄電デバイスとしてリチウム系蓄電デバイスの研究が進んでいる。これらのデバイスでは、負極での安定な反応を維持するためには負極表面上に形成される皮膜（通称、SEI（Solid Electrolyte Interface）皮膜）の形成が不可欠である。この皮膜により、負極材料の電解液への溶解を防ぎつつ、電池としての安定な充放電反応が実現されている。ただしこの皮膜はインピーダンスが高く、皮膜成長が進むと電池内部抵抗が増大する。また皮膜成長には負極内部のリチウムイオンが消費されるため、皮膜成長に従い電池の容量が低下してしまう。

このようにリチウムイオン二次電池およびリチウムイオンキャパシタを安定に動作させるために不可欠である SEI 皮膜であるが、過大に成長すると内部抵抗（インピーダンス）の増大や容量の低下を起こして電池の性能を劣化させることに繋がるため、厚さや成長に係り適切な制御が望まれるところである。

## 2. 研究の目的

そのような中で、リチウムイオン二次電池の研究の中では、高温では SEI 皮膜の成長が助長されることが知られている。

ここでは、この皮膜成長が影響する電池内部インピーダンスの計測を行いながら、このインピーダンスから算出される活性化エネルギーの推移に対して、SEI 被膜成長の影響の有無について検討することとした。

特に、我々はこれまで、電池の長期保管や連続充放電の中で変化するインピーダンスに着目してきた。このインピーダンスの温度依存性からは電池反応に必要な活性化エネルギーが求まる。

一方で、電池に過度な熱負荷などがかかるとハザードに至ることは知られている。この活性化エネルギーは、長岡技術科学大学の梅田実教授のグループが求めており、100kJ/mol 以上であることが解っている。

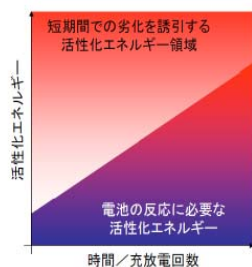


図1 本研究の中で識別を目指した活性化エネルギーに係る概念  
短期間で電池の性能を変化させる反応が必要とする活性化エネルギーと、電池の充放電反応に必要な活性化エネルギーの値が、長期の電池の使用の中で接近すると、少しのエネルギー入力で電池の性能が大きく変化する可能性がある。

図1には、活性化エネルギーを安全指標に求める考え方を示した。通常の利用の範囲では、この二種の活性化エネルギーは充分差がありハザードに至ることはない。

過去の我々の研究では、本来の電池反応が必要とする活性化エネルギーは 40kJ/mol 程度であることが解っている。この活性化エネルギーは、時として電池の長期の評価試験の中で大きく変化することも確認されている。この変化の仕方は、異なる電池内部構造や組成により、大きく依存する。

本研究の中では、異なる正極材料をもつセルの試作や、電解質組成を変化させたセルを用意し、活性化エネルギーのトレンドが組成等にどのように依存するかを明確にすることを試みてきた。特に、近年いずれの電池にも使用されるようになったカルボニル系化合物を添加剤として持つ電池と、添加剤を持たない電池を用意した。

SEI 皮膜の成長は電池内部の抵抗の変化に大きく影響することは知られている。これを長期のトレンドの中で計測し、皮膜成長の進み方が電池の活性化エネルギー、ひいては安全性等に影響を及ぼしうるか、評価することとした。

また、研究代表者は、宇宙探査機の電源系の運用にも従事していることから、並行して、多年にわたり実施されてきているリチウムイオン二次電池での実環境使用における性能変化の中でも、インピーダンスの傾向変化に着目し、ここで実施された地上試験から得られる傾向との比較まで含めて、評価手法に係る研究展開の糸口を探ることとした。

## 3. 研究の方法

研究当初には、異なる正極材料をもち、負極と電解質組成を統一したリチウムイオン二次電池や、リチウムイオンキャパシタなどを入手し、それぞれの性能の経時的な変化をみつつ、その SEI 皮膜成長との関連を調査することを目指した。

特に、研究半ばからは、比較に耐える同一メーカーにより製作されたセルとして電解液に SEI 皮膜成長を制御する添加剤を加えられたセルと、加えられていないセルを共に入手することができたため、この両者の比較を行いながら、SEI 皮膜の成長の仕方が、電池活性とどのように結びついているかを確認することに注力し、研究を展開した。

供試体には 7 Ah 級リチウムイオン二次電池を使用した。ここでは特に、電解液として SEI 被膜生成を制御するための添加剤を加えているセル (Type-A) と、加えていないセル (Type-B) を用意した。これらのセルにおいては、電解液以外の組成および製造

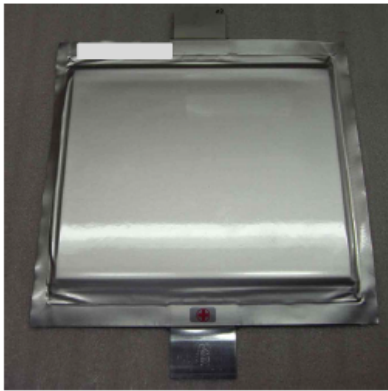


図3 試験に使用したマンガン系リチウムイオン二次電池

時期はほぼ同一とし、充放電サイクル試験と保管試験に供した。

サイクル試験では約 16 時間毎に 0.5 C/4.2 V での定電流/定電圧充電を 60 分と 0.5 C 放電を 30 分間を 5 サイクル行う作業を繰り返し実施し、保管試験では 4.2 V の定電圧充電を継続した。これらの試験を通じて温度は 35°C に保ち続け、数百時間を目途に、SOC を 95%、50%、5% に段階的に変化させつつ、各 SOC にて 25°C から 60°C の範囲で 10,000 Hz から 10 mHz の間での交流インピーダンスを計測した。

#### 4. 研究成果

過去に実施した研究では、供試体として我々が人工衛星に使用する電池の設計を踏襲したセル (Type-A') と、同様の極板材料を使用して高率放電用に設計したセル (Type-B') を用意し、充放電サイクル試験と保管試験を実施していた。

サイクル試験では約 16 時間毎に、0.5 C/4.0 V での定電流/定電圧充電を 60 分と 0.5 C 放

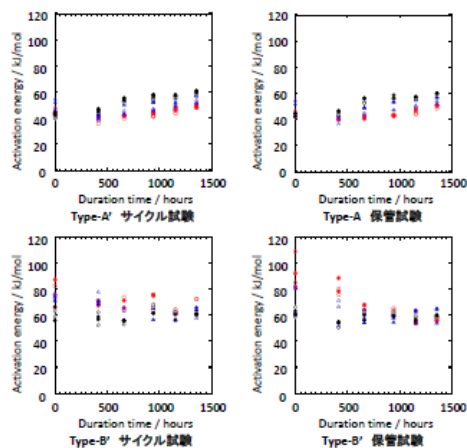


図2 試験経過に伴う各SOCでの活性化エネルギーの推移  
低周波数側インピーダンス成分の温度依存性から得られる  
活性化エネルギー

○; SOC=100%, ●; SOC=95%, △; SOC=75%, ▲; SOC=50%,  
◇; SOC=25%, ◆; SOC=5%

電を 30 分間を 5 サイクル行う作業を、継続して実施した。また充電維持試験では 4.0 V の定電圧充電を継続している。これらの試験を通じて温度は 35°C に保ち続け、試験時間の累積として 300~400 時間を目途に、SOC を 100% から 5% に段階的に変化させつつ、各 SOC にて 25°C から 60°C の範囲で 10,000 Hz から 10 mHz の間での交流インピーダンスを計測していた。

このような試験において、一般的性状として、高率放電用に設計されたセルでは、直流および交流インピーダンスが他方よりも小さく、放電時の電圧は常に高めに推移する。また、放電末期電圧が経時的に減少してきている傾向は Type-A' のほうが若干大きい、Type-A' と Type-B' のいずれにおいても累積 1400 時間の試験の中では容量や放電末期電圧の大幅な低下はなかった。電池の充電維持と充放電サイクル試験を継続し、定期的に交流インピーダンスを計測した。

インピーダンス計測は累積 300~400 時間ごとを目途に 25°C~60°C の異なる温度環境のもとで実施し、特に低周波数側の抵抗成分に着目し活性化エネルギーを算出したところ、図 2 に示すように Type-A' と B' では異なる傾向が現われた。初期においては、Type-A' では SOC が高いほど活性化エネルギーが小さく、逆に Type-B' では SOC が低いほど活性化エネルギーが小さかった。また Type-A' では試験の経過につれて活性化エネルギーが増加する傾向にあり、Type-B' では減少する傾向がみられた。その後、時間を経るにつれて Type-A' / Type-B' とともに 60kJ/mol 程度に収束する傾向が見られた。

当時使用したセルは同一メーカーにより製作された同定度の容量のセルであり、正極と負極の材料は同様のものを使用していた。その一方で、高率放電に適した設計と、衛星運用に依った設計とが採用されていた。このため、セル内部構造としては極板設計に違いがあったほか、電解液組成にも違いがあった。

そのため、活性化エネルギーの経時的な変化の違いが大きく顕れることを見出した一方で、この違いが電池設計のどの部分に依存するのか、明確には出来ていなかった。

使用した供試体は、いずれも同一のメーカーにより製造された物ではあったが、レート特性の違いにより極板厚さが違っていた。また電解液組成にも違いがあり、これらのパラメータを少しずつ変えて、活性化エネルギーのトレンドが最も影響をうけるパラメータを絞り込む作業をすすめたいと考えた。

特に、電池のインピーダンスの増加は、セル内部の極板材料の劣化とともに、極板表面における SEI 皮膜の成長が挙げられる。この皮膜成長による抵抗の変化がインピーダンスの変化の違い、ひいてはその温度依存性が



ら求められる活性化エネルギーの違いに影響を及ぼしている可能性があったため、特に電解液組成に着目し、比較可能なセルの入手に努めることとした。

そこで、いずれも同じマンガン酸リチウムとグラファイトを正極/負極に使用したリチウムイオン二次電池を用意し、電解液組成のみを変更を加えた供試体を使用し、長期間の保管試験と、保管過程に充放電を加えたサイクル試験を並行して実施しつつ、同様に、インピーダンスの温度依存性から求められる活性化エネルギーの比較を行うこととした。

図3には、使用した供試体の外観を示した。ここでは特に、製造時期もほぼ同一時期に限定し、設計上異なっている点は、SEI被膜成長を制御するための電解液への添加剤の有無のみとし、添加剤を加えられているサンプルを Type-A、加えられていないサンプルを Type-B とした。

Type-A と Type-B のいずれにおいても、複数のサンプルに対して充電維持を続けた保管試験と、一日に5サイクルの放電深度25%までの充放電サイクル試験を加えたサイクル試験を継続実施し、定期的に交流インピーダンスを計測した。

交流インピーダンス測定から得られたナイキストプロットにおいては Type-A と B のいずれからも二種類の交流抵抗成分が確認された。

過去の検討では、特に低周波数側のインピーダンスから得られた活性化エネルギーのトレンドにおいて、電池設計に依存するとみられた顕著な違いが顕れたことから、ここでも特に低周波数側のインピーダンスの温度依存性から得られた活性化エネルギーのトレンドを示した。

図4には、特に低周波数側の交流抵抗成分から算出される活性化エネルギーのうち、サイクル試験の結果から得られた物を示した。横軸にとっている時間は、35°Cに曝された時間としている。

インピーダンス計測は各測定時期において容量測定後に所望のSOCを設定し、各SOCにおいて25°C、35°C、40°Cの異なる温

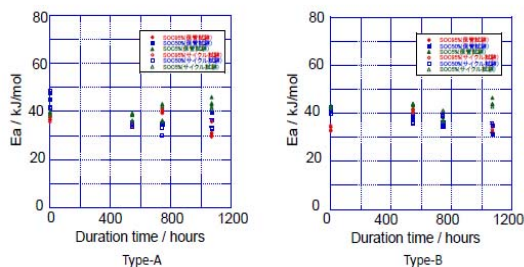


図4 試験経過に伴う各SOCでの活性化エネルギーの推移

- ・ 35°Cの温度環境においてSOC=100%での保管、および充放電サイクル試験を実施。
- ・ 低周波数側インピーダンス成分の温度依存性から得られる活性化エネルギーの変化に添加剤の有無が影響する傾向は見られなかった。

度環境のもとで実施した。

図3より解るように、添加剤の有無による活性化エネルギーの違いは、両者において確認されていない。SOCの違いによる活性化エネルギーの違いもほとんど見られておらず更にこの傾向は、1,000時間を越えるトレンドとして大きな変化としては顕れなかった。

この評価の中では、Type-A と Type-B との間で有意と見なされる違いは確認されておらず、添加剤の有無により活性化エネルギーが異なる変化を示さないことが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Y. Sone and M. Umeda, Cycle-Life and Storage Tests of Lithium-ion Secondary Cells with and without Additive in Electrolyte Solution, Electrochem., submitted. 査読あり
- ② Y. Sone, Long-term Operation of the Energy Storage System for Lunar and Planetary Missions, Transactions of JSASS Space Technology Japan, Vol.8, Vol. 8, No. ists27, pp. Tk\_1-Tk\_6, online, 2010年. 査読あり

〔学会発表〕(計3件)

- ① 曾根理嗣, 梅田実, 「リチウムイオン二次電池の長期運用中における電池反応速度パラメータの変化」, 第52回電池討論会, 平成23年10月20日, 船堀.
- ② 曾根理嗣, 梅田実, 「リチウムイオン二次電池の長期評価試験における電池反応速度パラメータの推移」, 第51回電池討論会, 平成22年11月9日, 名古屋.
- ③ 曾根理嗣, 「航空宇宙用蓄電技術の研究」, 電気化学会九州支部秋期講演会, 平成21年9月28日, 種子島.

〔図書〕(計1件)

- ① 小林哲彦, 宮崎義憲, 太田 璋 監修, 図解でなっとく二次電池～その基礎と応用～, 日刊工業新聞社, 第6章 宇宙、深海、宇宙探査機, pp.52-53, 2011年.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等, なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

曾根 理嗣 (SONE YOSHITSUGU)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授 研究者番号: 70373438