

# リチウムイオン電池負極厚み変化の定量評価

## The Quantitative Evaluation of Anode Thickness Change for Lithium-ion Batteries

高橋 尋子\*<sup>1</sup>  
Hiroko Takahashi

新垣 雅進\*<sup>1</sup>  
Masanobu Aragaki

樋上 俊哉\*<sup>2</sup>  
Toshiya Hikami

### 〈概要〉

活物質を含む電極の膨張収縮を高さ情報として、充放電中に測定する電極厚み測定技術を確認した。黒鉛系およびシリコン系電極厚みの定量評価により、充放電サイクル数を重ねるに従い、電極厚みが膨張し続ける挙動を明らかにし、充放電試験後の電極は断面SEM(走査型電子顕微鏡; Scanning Electron Microscopy) 観察結果から正確な厚みが測定できていることを確認した。これは活物質の膨張収縮挙動だけでなく、電解液の浸透やSEI(イオン導電性被膜; Solid Electron Interface)の堆積などにより体積膨張が継続するものと推測される。この厚み測定結果と充放電特性と照らし合わせて、電極変化を観察することで、電極挙動を明らかにすることができ、最適な銅箔選定のための情報を得ることができる。

### 1. はじめに

リチウムイオン二次電池(LiB)は高出力・高容量電池として、携帯機器や電気自動車を中心として用途が拡大している。図1にLiBの模式図を示す。部材は活物質・集電体箔からなる電極、セパレータ、電解液で構成されている。近年、負極活物質の高容量化が図られてきたが、更なる高密度化のため集電体箔にも薄肉化への要望が高まっており、特に負極集電体銅箔の薄肉化に際しては、充放電中の活物質の膨張収縮による応力に耐え得る機械的特性が重要となる。

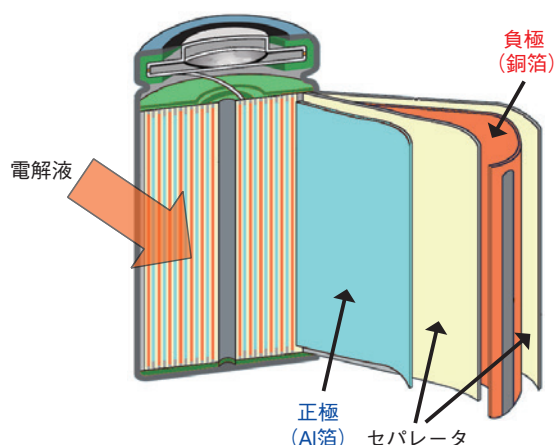


図1 リチウムイオン電池の模式図  
The Schematic View of a Lithium-ion Battery.

例えば、広く用いられている黒鉛系活物質の理論容量は372 mAh/g<sup>1)</sup>であり、黒鉛層間にリチウムが挿入脱離することで最大110%まで体積が膨張する。これに対して、高容量活物質であるシリコン(Si)単体では、リチウムとの合金化反応により4200 mAh/gの容量を持つものの、体積膨張も400%以上と大きい<sup>2)</sup>。またSiの体積膨張を抑制する目的で開発されたSiO<sub>x</sub>系活物質は1200 mAh/g程度の容量を持ち、すでに上市されている。Si系単体と比較して体積膨張程度は抑制できているものの、黒鉛以上の体積膨張が報告されている<sup>3)</sup>。このように高容量活物質を用いた負極の場合、膨張収縮時の変化量は非常に大きい。それゆえ、高容量活物質の体積膨張を抑制する研究とともに、電極の膨張収縮による体積変化を定量的に評価する手法が求められてきた。

リチウムイオン電池に関しては、角型、円筒型、ラミネート型など多くの電池形状がある。いずれの形状においても充放電に伴う負極集電体を含む電極全体を变形させる主要因は、前述の活物質の膨張収縮と電解液分解由来のSEIであると考えられている。これらの2つの要因が重なりあうことで、塗膜の膨張収縮・変形が発生し、負極電極が劣化することで容量低下が発生することが知られている<sup>4)</sup>。現在までに、充放電中の体積膨張による劣化を解析する手法として交流インピーダンス法<sup>5)</sup>や電流休止法<sup>6)</sup>が、結晶形態を解析する手法としてはin-situ XRD測定や放射光を使用した測定<sup>7)</sup>など様々な測定法が開発されてきた。しかしながら、劣化や集電体変形の直接要因である活物質膨張収縮を評価する手法としては間接的であり、体積変化を数値として得られないことから、電池形状を単純化した形で、実電池に近い構造を保ったまま、電極劣化が発生する長期に渡る定量的測定手法が求められてきた。

これまでに電極厚みを測定する技術として報告されているいくつかの文献を示す。P. Novak<sup>8)</sup>らは、粉末状の電極を使用し

\*<sup>1</sup> 研究開発本部 先端技術研究所

\*<sup>2</sup> 研究開発本部 企画部

て厚み測定を実施している。対極の影響が排除できる環境で1サイクル目までに電極が膨張し、0.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>以下で黒鉛のステージ構造に応じた厚み増加が観察されている。境ら<sup>9)</sup>もSi系電極に関する論文に電極厚みを測定した結果を示しており、黒鉛、Si、更にSiO<sub>x</sub>系活物質それぞれについて充放電中の厚み測定を実施しているが論文には2サイクル目までのみが示されている。精密な測定に成功しているものの測定結果は1サイクル目までに留まり、長期的な厚み変化の挙動としては不明である。したがって現状の知見では、負極電極のみの連続的かつ高精度での測定は報告されておらず、銅箔の変形挙動までに言及できる厚み測定は報告されていなかった。そこで、充放電中膜厚測定装置を用いた評価手法を確立することで、放電中の挙動を定量的に明らかにし、充放電中の活物質膨収縮に伴う銅箔負極集電体変形に関しても有益な情報を得ることを試みた。

本稿では、充放電中膜厚測定装置を用いることで現行のリチウムイオン電池に広く用いられている黒鉛系負極活物質、さらには次世代活物質であるSi系活物質の膨張収縮の挙動およびそれに伴う集電体変形について、定量的に明らかにした結果について述べる。

## 2. 実験手順

前章までに述べたとおり、電池形状を単純化した形で、実電池に近い構造を保ったまま電極劣化が発生する長期に渡る定量的測定手法として、我々は負極電極の膨張収縮挙動を高さ情報として測定することを試みた。

その実験手法については以下のとおりである。今回の実験に用いた装置の概略図を図2に示す。測定装置には市販の静電容量式の厚み測定装置を用いた。さらに精密な測定を追求するため、高精度の測定が継続できる環境を整えた。電池内部では、多孔質体のセパレータを用いることで、対極と試験極間の距離は一定に保たれ、充放電に伴う試験極の膨張収縮以外に電極の高さ変動はない環境にある。更に、試験極のごく近傍に参照極を設置することで、精密な電位制御を試みた。

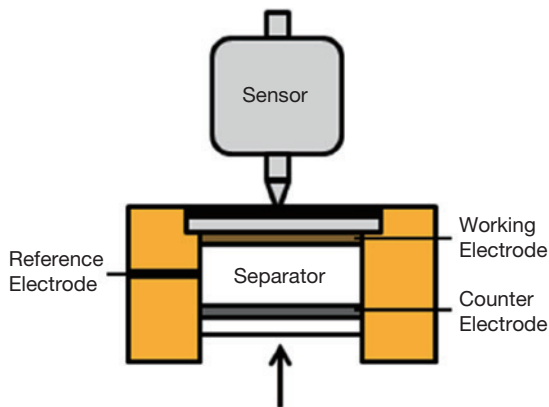


図2 装置概略図  
The setup of the electrochemical dilatometer.

この装置にSolatron社製電気化学測定装置Solatron 1280Cを接続し定電流(CC充電, CC: Constant Current)もしくは定電位(CV充電, CV: Constant Voltage)にて通電することにより充放電試験を行った。なお、充放電試験のレートについて一定の低レートを保持し、電極全体に均一な充放電が行われることを確認した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 黒鉛系電極を使用した長期電極厚み測定

表1にセル構成を示す。まずは、LIBとして標準的な負極である人造黒鉛を活物質に用いた。

表1 充放電条件一覧

The list of charge and discharge condition.

セル構成	
試験極:	電極組成…人造黒鉛/SBRバインダー / CMC=97:2:1 (重量比)を片面塗工 集電体銅箔…電解銅箔(従来箔 厚み10 μm)
対極:	リチウム箔
参照極:	リチウム箔を参照極構成内に充てん
電解液:	リチウム塩を EC/DECに添加 温度:25℃
充放電試験条件	
電位範囲:	0.0-1.5 V, cutoff 0.05 C 1cyc:0.1 C, 2cyc ~:0.2 C

測定した電極厚み変化量と電位を図3に示す。充放電の電位が充電方向から放電方向へと切り替わるのに従い、鋸波状の膨張収縮挙動が観測された。この挙動が連続して10サイクル以上観察されていることから、連続した膨張挙動が測定できていた結果が得られた。

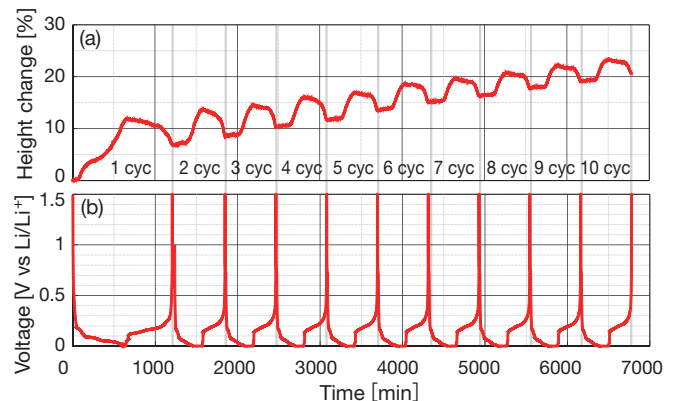


図3 厚み測定法による黒鉛電極高さ測定結果  
(a)高さ変化 (b)電位変化  
The measurement result of graphite electrode height using thickness measurement method.  
(a) Height change vs. charge/discharge cycles.  
(b) Potential change vs. time.

初回の充放電のみに注目すると、充電時には膨張挙動はCC充電中、更にはCV充電中にも示されたのに対し、収縮挙動はCC放電中にのみ観測された。満充電時には充電前に対して

電極厚みが11%増加していた。これに対して放電終了時には電極厚みは6.8%増加したままであり、膨張した電極が充放電前の厚みまで収縮しないことが確認された。同様の挙動は2サイクル目以降も継続して観測され、10サイクル目まで一定の膨張挙動が観測された。

10サイクル目まで充放電を繰り返した結果、クーロン効率は94%を維持する一方、充放電サイクル数を重ねるに従い、電極厚みは膨張し続け、黒鉛の理論的膨張率を超えて体積変化する挙動が継続して観測された。この結果より、黒鉛のリチウムイオン挿入以外の要因が厚み増加に関与している可能性が示唆された。

さらに、充放電反応時に黒鉛特有の電位に応じた膜厚変化を正確に測定できていることを確認するため、膜厚変化に関して黒鉛系電極で知られるステージ構造理論値と比較を行った。ステージ構造の模式図を図4に示す。

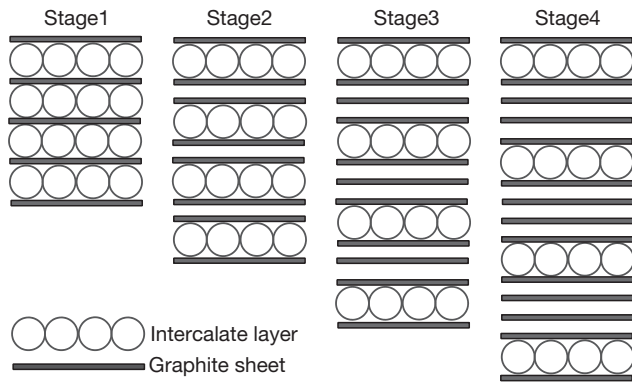


図4 黒鉛(グラファイト)のステージ構造模式図  
The schematic diagram of the graphite stage structure<sup>11)</sup>.

黒鉛系活物質は、黒鉛の結晶層間にリチウムイオンが挿入(インターカレーション, intercalation)することで充電される。その際、リチウムイオンの挿入量に応じて、c軸方向に層間距離を変化するため4つのステージ構造を取ることが知られており<sup>10)</sup>、これに伴う体積膨張が観測される。また、そのステージ構造が変化するには電流応答が確認され<sup>11), 12)</sup>、電流応答は電極に充電もしくは放電された電気量Q[Coulomb]を電位V[Voltage vs. Li/Li<sup>+</sup>]で微分することによって求められる。

この膜厚測定結果においても同様のステージ構造変化と電流応答、それに伴う膜厚変化が観測できているのではないかと推測した。そこで実際に観測された初回充電時の電流応答を図5に示す。

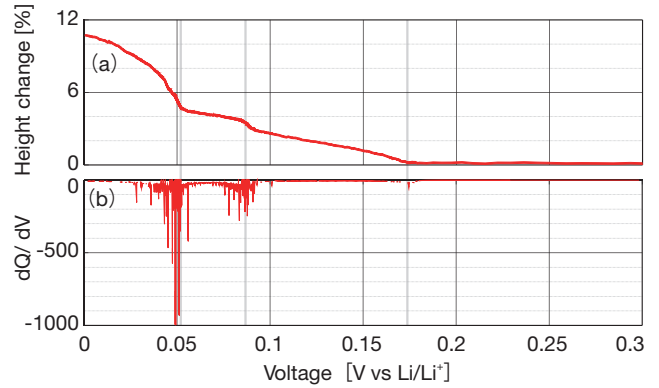


図5 1サイクル目黒鉛電極測定結果  
(a)高さ変化 (b) dQ/dV  
The measurement result of graphite electrode after 1 cycle.  
(a)Height change (%) (b) dQ/dV vs. Voltage (V vs Li/Li<sup>+</sup>)

図5に示すとおり、ステージ構造が変化すると推測される電位において強い電流応答が観測され、厚み変化挙動の傾きが変化していた。既報<sup>11)</sup>と同様の、黒鉛へのリチウムインターカレーションに特有ステージ構造の変化が起きているものと考えられる。放電側でも同等の電流応答が観測されたが、充電時の応答は特に顕著であった。さらに電極の厚み変化の値から算出した理論膨張率およびステージ変化電位を論文値<sup>12)</sup>と比較してみると、各ステージ構造での膨張理論値とよく整合している。

今回充放電試験に用いた電極は、組成のほとんどが黒鉛で占められているうえ、c軸に配向させた黒鉛活物質<sup>13), 14)</sup>を用いていることから、理論値と比較的一致する測定値が得られたものと推測される。一方で、膜厚膨張に関しては活物質の体積変化以外にも負極自体がもつ空隙や、電極に含有されているバインダーなどの添加物も大きく寄与する<sup>15)</sup>。今回は活物質を含む塗膜自体が民生用電極と同等に比較的密であったため、理論値と整合したものと考えられる。

測定終了後の測定についても、実際の膜厚と一致することを確認するため、十数サイクル試験した電極厚みの測定結果と併せ、充放電前後の電極断面のSEM写真を図6にそれぞれ示す。点Aは充放電前の電極厚みを、点Bでは充放電終了後の電極厚みである。電極中心の複数点から活物質厚みを測定したSEM写真より、放電後電極は平均して24%程度の電極厚み膨張が観察された。

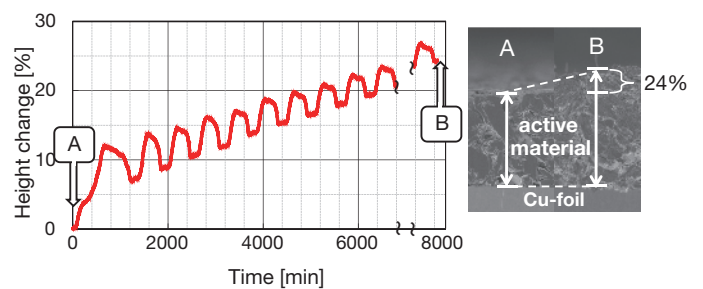


図6 厚み測定法による黒鉛電極測定結果および充放電試験後SEM像  
(A)充放電前 (B)充放電後  
The graphite electrode measurement result and the SEM image after charge and discharge cycles.  
(a) original (b) after the charge and the discharge cycles.



SEM観察の結果、膜厚測定終了時の測定結果と一致するため、この電極厚み測定が正確に実施されていることが証明された。

これら充放電中と充放電後測定結果のそれぞれについて調査することで、膜厚測定値に関して妥当な結果が得られた。これにより、電極劣化が発生する長期に渡る定量的な電極高さ情報を厚みとして測定する手法が確立できたと考える。

黒鉛系電極における継続した電極厚みの増加要因に関して考察を行う。今回観測された膜厚について、リチウムイオン挿入脱離以外の増加要因2点について議論する。まず、電極自体の膨張による負極膜厚増加である。電解液がセル内に充てんされていても、電極は完全に浸漬していない構成である。それゆえ、電解液の浸透は充放電反応に依存するところが大きいと推測される。1サイクル目の充放電効率に対して2サイクル目が大きく向上していることから、1サイクル目の充放電時には活物質層への電解液浸透による膨張が関与しているものと思われる。

次に、電解液由来の成分である電解液分解物の堆積およびSEIの形成である。リチウムイオン電池においては、電解液の分解反応が発生することが知られている。また、前述のとおり電解液分解物由来のイオン伝導性被膜が生成することが知られており<sup>1)</sup>、SEIが電極表面に生成することで、リチウムイオンが黒鉛に挿入脱離する反応を促進し<sup>1)</sup>負極電極において充放電効率が向上することが知られている。

今回の測定結果においても、SEI生成分および電解液分解による反応物堆積が、総じて膜厚の増加として観測されているものと推測される。2サイクル目に充放電効率が向上し、その後のサイクルにおいても充放電効率が維持されたことから、1サイクル目にはSEI形成が支配的な反応であったと推測される。さらに、2サイクル目以降も膜厚膨張が継続する傾向が見られたことから、2サイクル目以降にもSEI生成もしくは電解液分解が発生していたものと推測される。これらの要因が複合的に寄与することにより、電池の劣化が促進されていくものと考えられる。

### 3.2 シリコン系電極を使用した電極厚み測定

前章までの結果により、黒鉛電極劣化に伴う電極高さ情報を厚みとして定量的に測定する手法が確立できたことから、次に機械的特性の異なる集電体銅箔を使用したシリコン系電極厚み測定調査を実施した結果について述べる。

異なる種類の銅箔を用いて充放電試験を実施した場合、電極の塗膜保持能力に差異が生じ、活物質の容量維持率にも変化が生じることが明らかになっている。境ら<sup>8)</sup>の報告でも銅箔の強度によりシリコン系活物質を用いた充放電試験の結果に差異が生じている試験結果が示されており、高強度金属であるSUS箔を負極集電体箔として使用した充放電試験では、従来の銅箔種に比べ高い充放電効率を長期サイクルでも維持すると報告されている。

このような集電体箔種による変形程度の差異は、集電体箔の耐力および伸びの力学的特性値によって、活物質膨脹に対して異なる変形挙動を生じるためであると考えられている。特にポリイミド系などの有機系バインダーを用いて強固に銅箔と電極を密着した場合、銅箔に対して直接膨脹収縮による応力がかかり、銅箔が塑性変形していると考えられる。そこで、高容量活

物質の膨脹収縮と併せて充放電試験中の銅箔の変形挙動についても測定することを目指し、3.1章で確立した手法で電極厚み測定を実施した。

Si系活物質と人造黒鉛を混合して800 mAh/g程度の電極を設計し、集電体銅箔の片面に塗工し電極を作製した。変形挙動について比較するため、銅箔の種類は10 μm厚の従来箔(Conventional)と、高強度箔(High-Strength)の2種類を用いた。電極情報以外は表1に準ずる条件とし、充放電試験を10サイクル実施した。

まず、従来箔を用いた試験結果について、図7に充放電中の厚み変化挙動および放電容量を示す。

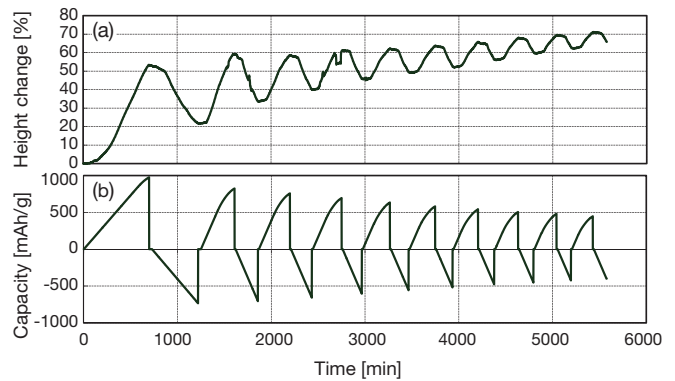


図7 従来箔を使用した厚み測定法によるSi系電極高さ測定結果  
(a)高さ変化 (b)容量変化  
The result of the electrode height measurement by the thickness measurement technique using a conventional foil.  
(a)Height change (b) Capacity change

電極の高さ変化から、前章で述べた黒鉛系と同様の充放電に伴う鋸歯状の膨脹収縮挙動が観測された。CC充電とCV充電中に電極が膨張し、CC放電中には電極が収縮していた。初回の充電量は976 mAh/gに対し、放電容量は733 mAh/gであり、その充放電効率は75%であった。SEI生成等の副反応が発生しているため過充電が発生しているものと推測される。しかしながら2サイクル目以降には、充放電容量が低下し続ける結果となり、10サイクル目には放電容量は20%程度まで低下していた。放電容量の低下に伴い、鋸歯状の膨脹収縮挙動のピークが小さくなっていく様子が観測された。原因として、シリコン系活物質の激しい膨脹収縮挙動を負極集電体銅箔が支え切れず、電極剥離が発生し放電容量が低下していることが推測される。また、電極の膨脹収縮は3.1項で述べたとおり、活物質の膨脹収縮挙動と併せて、電解液浸透による膨脹、更には電解液分解物の堆積およびSEIの形成がそれぞれ寄与していることが明らかになったが、これらの要因が複合的に寄与することにより銅箔の変形が促進されるものと推測される。

この結果から、シリコン系活物質の連続した10サイクルの充放電中での厚み測定に初めて成功した。しかしながら、容量の低下が激しく、充放電反応由来の厚みの増加挙動を十分に観察できたとは言い難い結果となった。

ここで、厚み変化挙動を詳細に観察すると、従来箔による充

放電試験の2サイクル目の放電時と4サイクル目の充電時において、充電に伴う膨脹とは異なる不連続な高さ変動が見られた。図8にその不連続な高さ変動を拡大した図を示す。

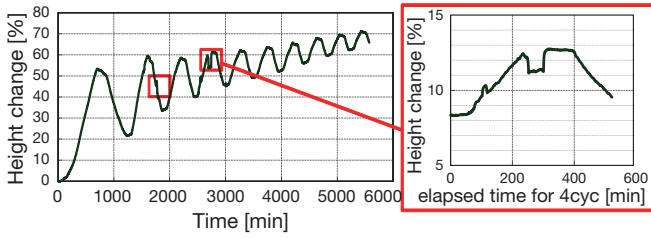


図8 図7(a)の拡大図  
The enlarged view of the discontinuous height change in Figure7.(a).

この図より、膨脹挙動のみが観測されるべき充電中において、不連続な収縮が観測されていることから、集電体銅箔の変形・収縮がこの点において発生している可能性が示唆された。

次に高強度箔を用いた試験結果について、図9に充放電中の厚み変化挙動および放電容量を示す。

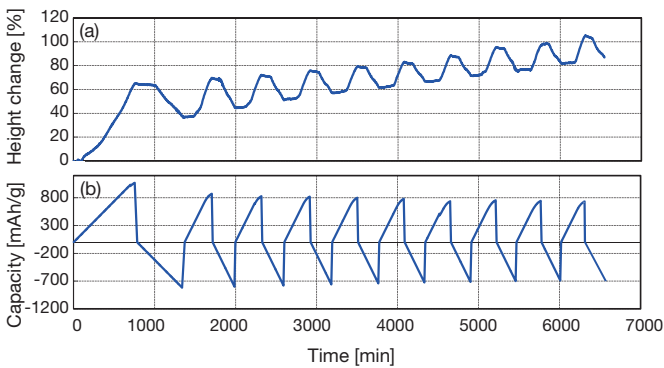


図9 高強度銅箔を使用した厚み測定法によるSi系電極高さ測定結果  
(a)高さ変化 (b)容量変化  
The measurement result of the Si based electrode height by the thickness measurement technique using the high strength copper foil.  
(a)Height change (b) Capacity change

1サイクル目に、800 mAh/g程度の放電容量を達成しており、初回の充放電効率は76.5%であり、2サイクル目以降は初回放電容量に対し9割程度放電量を維持したまま、10サイクル目まで充放電を継続することを確認した。電極の膨脹量に関しては、10サイクル目終了時に於いて電極厚みは87%膨脹する挙動が明らかになった。

先に述べた従来箔に対して、高強度箔を用いた場合は初回放電容量に対し9割程度放電量を維持したままであり、高強度箔を用いたことで、容量維持率が改善する効果があることが確認された。高強度箔を使用したことで、集電体銅箔の変形が抑制されるため、塗膜の剥離と脱落が減少したものと考えられる。

次に充放電試験後の集電体銅箔の変形程度を比較するため、放電試験終了後の電極を集電体銅箔側から撮影した。外観写真

を図10に示す。高強度箔の場合、僅かに表面に凹凸が観察できるものの、集電体全体が変形している様子は観察されなかった。また、銅箔に塗工した活物質についても殆ど剥離は見られなかった。これに対し、従来箔の場合は銅箔が内側に反り、電極は下に凸の形に大きく変形していた。また、塗工した活物質は大きく剥離しており、僅かな活物質のみが集電体に密着していた。これらの電極厚み測定結果および充放電試験結果より、予測されていた銅箔の変形が実際に発生していることを確認した。

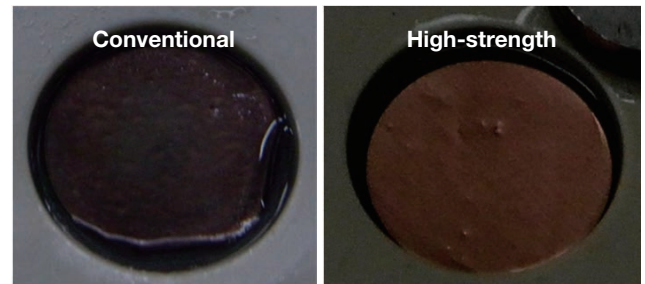


図10 10サイクル充放電後の集電体外観  
The appearance of the electrode after 10 cycles.

測定終了後、膜厚測定結果が実際の膜厚と一致することを確認するため、活物質が多く表面に残っていた高強度箔について、SEMによる断面厚み観察を実施した。試験した電極厚みの測定結果と併せ、充放電前後の電極断面のSEM写真を図11に示す。SEM像から電極を観察した場合、平均的に電極は87%の膨脹を示しているのに対し、測定高さも一致する結果となり、活物質を含む電極の厚みを正確に測定できていることが確認された。

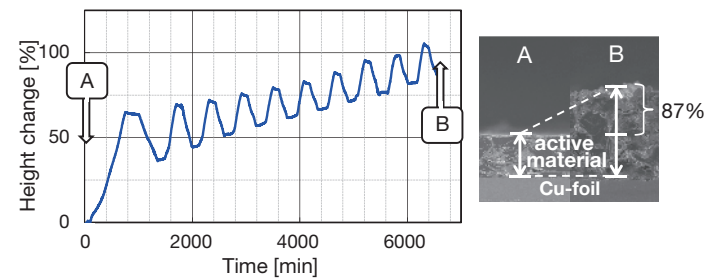


図11 厚み測定法による黒鉛電極測定結果および充放電試験後SEM像  
(A)充放電前 (B)充放電後  
The graphite electrode measurement result by the thickness measurement technique and the SEM image after the charge and discharge cycles.  
(a) original (b) after the charge and the discharge cycles.

この結果から、電極の厚み膨脹と銅箔の変形挙動に関して、その双方を併せた結果が高さ情報として測定できていることを確認した。

#### 4. 結論

- (1) 充放電中の連続した定量的な電極厚み変化の測定手法を確立した。
- (2) 黒鉛系およびシリコン系電極厚みが膨張し続ける挙動を明らかにした。
- (3) 実際の電極変形は、活物質の膨張・収縮以外の要因の影響も大きいことを明らかにした。その要因として、電解液浸透による活物質層の膨張、電解液副反応生成物の堆積およびSEIの生成が考えられる。
- (4) 高強度銅箔を用いることで、銅箔の変形を抑制させシリコン系活物質の充放電効率を向上させることに成功した。
- (5) 塗膜および銅箔の変形挙動の充放電中観測に成功した。

#### 4. おわりに

リチウムイオン電池は携帯機器など様々な用途に拡大するに従い、用途や電池の形状に併せ銅箔が電池用部材としてになう役割や特性も多様化していくものと推測される。今後は、充放電中に発生する現象について総合的な理解を深めていくことで、次世代電池部材の充放電評価技術の確立を通して、負極集電体銅箔に対する知見を深める。

#### 参考文献

- 1) C. Daniel and J. O. Besenhard (Editors), Handbook of Battery Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 70-75 (2011)
- 2) M. N. Obvovac et al., J. Elec. Chem. Soc., 154 (9), 849-855 (2007)
- 3) Hun-Joon Sohna et al., J. Power. Source., 222, 129-134 (2013)
- 4) R.J Staniewicz et al., J. Power. Source., 97-98, 13-21 (2001)
- 5) Y. Y. Wang et al., J. Elec. Chem. Soc., 151 (4), A542-A547 (2004)
- 6) 矢田静邦 他, リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術, 技術情報協会 (2009)
- 7) 奥山良一 他, GS Yuasa Technical Report, 9 (1) 7-13 (2012)
- 8) R.Kötz et al., Electrochem. Solid-State Lett., 11 (9), A151-A154 (2008),
- 9) T. Sakai et al., Electrochemistry, 80 (6), 405-408 (2013)
- 10) 工藤徹一, 日比野光宏, 本間 格, リチウムイオン電池の化学 ホストゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで, 株式会社内田老鶴圃, 131-138 (2010)
- 11) 松田好春, 竹原善一郎 他, 電池便覧 第3版 260-261 (2001)
- 12) 福田憲二 他, マテリアルインテグレーション, 17 (1), 45-50 (2004)
- 13) 小久見善八編著第2版, リチウム二次電池, 株式会社オーム社 (2010)
- 14) J.O.Besenhard et al., J. Power. Source, Soc., 54, 228-231 (1995)
- 15) 石田義人 他, 日立化成テクニカルレポート, 36, 27-36 (2001)