

硬 X 線光電子分光法を用いたリチウムイオン電池正極に
生成する表面被膜の構造に関する研究
**A Study on Surface Structure and Solid Electrolyte Interphase
of Positive Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries
by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

駒場 慎一^a, 久保田 圭^a, 山際 清史^a, 人見 彰一^a,
孫 珍永^b, 崔 芸涛^c, 陰地 宏^d
Shinichi Komaba^a, Kei Kubota^a, Kiyohumi Yamagiwa^a, Shouichi Hitomi^a,
JinYoung Son^b, Yitao Cui^c, Hiroshi Oji^d

^a東京理科大学, ^bスプリングエイトサービス(株), ^c東京大学, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bSPring-8 Service Co., Ltd., ^cUniversity of Tokyo, ^dJASRI

リチウムイオン電池において、主に負極表面に生成される不動態被膜が電気化学特性に大きく影響を及ぼすことはよく知られているが、近年、高電位型正極でも不動態被膜の重要性が報告されている。本課題では、8 keV 励起 HAXPES を用いることで、結着剤による高電位正極の表面被膜構造の違いを調べた。結着剤によって電極特性には顕著な違いが観測されたが、本測定結果からは結着剤に因らず、電解液の分解生成物が充放電サイクルに伴って電極表面に堆積し続けることがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、ラテックス系バインダー、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

我が国は、世界第 4 位のエネルギー消費国である一方、エネルギー自給率は 6% 程度と資源に乏しく、エネルギーの大半を輸入に頼っている。したがって、今後我が国ではエネルギー・セキュリティの向上が必要であり、そのためには電力の高効率利用化および負荷平準化に向けた高性能な大型電力貯蓄システムの開発が不可欠となっている。

最もエネルギー密度の高い蓄電池としてリチウムイオン電池が挙げられるが、既存の材料での特性向上は限界に達しており、より高エネルギー密度を実現する電極材料の開発が急務とされている。そこで我々は、高電位で作動する正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に着目し、エネルギー密度の向上を目指してきた。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いる上での課題として、現状使用されている電解液では耐酸化性に乏しく、高電位で電解液が正極表面で分解し、堆積することが知られている[1, 3]。近年、リチウムイオン電池の負極表面被膜と同様に、正極表面上に生成する被膜が電極性能に大きく影響を及ぼすことがわかりつつあるが、その報告例は少ない。これまでに、黒鉛や Si 負極に対して、結着剤としてポリアクリル酸ナトリウム(PAANa)、ポリアクリル酸(PAAH)などを使用することで被膜構造を変化させ、電気化学特性が向上することを報告してきた[2, 3]。

すでに我々は、高電位作動型正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に対しても同様に結着剤による充放電特性への影響を調べ、従来の結着材ポリフッ化ビニリデン PVDF に代わりスチレンブタジエンゴム(SBR)/カルボキシメチルセルロース(CMC)やアクリルゴム(AR)/カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いることで長期充放電サイクルを実現することに成功している[4]。このような結着剤の違いによる要因を軟 X 線光電子分光(SOX PES)や TOF-SIMS 等の表面分析を用いて調べ、結着剤の違いによって表面被膜中のリン成分に差異があることを確認している。リンは電解液に含まれる電解質 LiPF_6 の構成元素であり、結着剤が電解液の分解および分解堆積物の成分に影響を及ぼすことを示している。この電解液の分解による表面堆積物の蓄積がサイクル特性に悪影響を与える要因の一つになっていると考えられる。しかし、1.3 keV 励起 SOXPES や TOF-SIMS だけでは最表面の情報しか得られず、表面堆積物の被膜構造を理解する上では不十分であり、サイクル特性との関連性も現状では解明できない。そこで、本課題では、より高い励起光を用いた 8 keV 励起硬 X 線光電子分光(HAXPES)を利用し、電極表面に堆積する不動態被膜の最表面から内部にかけての被膜構造を調べた。

実験：

試料：正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と導電材(アセチレンブラック ; AB)とポリフッ化ビニリデン(PVDF)を 80:10:10、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$:AB(SBR もしくは AR):CMC を 80:10:2.5:0.5(重量比)の割合で混合し、N メチルピロリドンもしくは水を溶剤として加えてスラリーを作製し、アルミ箔集電体上に塗布、乾燥することにより電極を得た。作用極として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極、対極にリチウム金属を、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ /エチレンカーボネート(EC):ジメチルカーボネート(DMC)(1:1)を使用してコイン型セルを作製し、定電流充放電試験によって 3.5 – 5.0 V の電位範囲で 30,50,100 サイクル充放電を行った。充放電試験後、コインセルを解体して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極を取り出し、DMC で洗浄し、乾燥した。その後、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極の HAXPES 測定を行った。

測定条件：励起 X 線のエネルギーは 7.95 keV とし、光電子検出角度は 80 度で固定して行った。

また、アナライザーのパスエネルギー 200 eV とした。また、大気暴露を避けるため、試料は Ar 雰囲気下のグローブボックス中で調製し、試料の分光装置への導入はトランスファーベッセルを用いて行った。得られたデータのエネルギー軸は、C-C 結合の結合エネルギーを 284.5 eV として校正し、強度は C-C のピーク強度で規格化した。

結果および考察：

Fig.1 に PVDF、SBR/CMC、AR/CMC 結着剤を用いてそれぞれ作製した電極の 30 サイクル充放電前後の F 1s, O 1s, P 1s に対応する HAXPES スペクトルを示す。Pristine の電極は、電解液に 1 日浸漬した試料である。AR/CMC および SBR/CMC 結着剤使用時は充放電前の状態で、O 1s スペクトルの 532-534 eV に、エーテル基やカルボキシル基に帰属されるピークが確認され、529.7 eV 付近の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の酸素のピーク強度は PVDF と比較して低いことから、AR/CMC および SBR/CMC を結着剤として用いると、正極表面は結着剤で覆われていることがわかる。AR/CMC および SBR/CMC を用いた充放電後の電極では電極を洗浄したにも拘わらず、P 1s スペクトルにおいて、電解液に含まれる LiPF_6 のピークが観測され、そのピーク強度は PVDF よりも強いことがわかる。これは AR/CMC、SBR/CMC 結着剤の膨潤性に起因すると考えられ、電解液成分を吸収しやすいことが予想される。さらに、SBR/CMC、AR/CMC 電極の 30 サイクル後の P 1s スペクトルでは、電解質 LiPF_6 の分解成分である Li_xPF_y や $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ のピークが観測され、この分解生成物がサイクル特性に影響を与えている可能性がある。

Fig.2 に結着剤として PVDF または AR/CMC を用いた際の、F 1s, O 1s, P 1s HAXPES スペクトルの充放電サイクル依存性を示す。PVDF を用いた場合は、F 1s スペクトルの 687.6 eV 付近に観測される PVDF 中の C-F 由来のピーク強度が 30,100 サイクル後では低減した。また、O 1s スペクトルでも格子酸素のピーク強度が 30,100 サイクル後では減少している。さらに、P 1s スペクトルにおいて、100 サイクル後では電解質(LiPF_6)の分解生成物($\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$)に由来するピーク強度の増加が観測された。このことから、100 サイクル充放電することで電極表面被膜の厚みが増加したことがわかる。一方、結着剤として AR/CMC を用い、30 サイクル、50 サイクル充放電を繰り返した後の電極では、50 サイクル充放電を繰り返した後も PVDF 電極と同様に電解液の分解成分($\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$)のピーク強度が増加し、O 1s スペクトルからも格子酸素のピーク強度が減少した。また、アルキルカーボネートの R-C-O-(C=O)-O-成分が増加していることが観察でき、AR/CMC 結着剤を用いても電解液の分解が抑制されてはいなかった。さらに AR/CMC 電極では、P 1s スペクトルにおいて、30 サイクルと 50 サイクル後で LiPF_6 のピークには変化が少ないが、 Li_xPF_y や $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ のピーク強度が大きく増加しており、30 サイクル以降はフッ素成分と比較してリン成分を多く含む分解生成物が主に堆積し、電解質の分解も抑制されないことがわかった。

これらの結果より、PVDF および SBR/CMC、AR/CMC すべての電極において長期充放電サイクル後には、電解液の分解によって表面堆積物の被膜が厚くなる傾向にあることがわかった。しかし、PVDF 結着剤よりも CMC 系結着剤を用いると、充放電サイクル寿命が向上することがわかっており、電極表面を被覆しやすい CMC 系結着剤を用いることで、電解液の分解は抑制されないものの、活物質の電氣的孤立化及び Mn 溶出が抑制され、サイクル特性の向上に繋がったと考えられる。したがって、リチウムイオン電池特性のさらなる向上には、電解液の分解を完全に抑制する必要があると考える。本課題では、8 keV 励起 HAXPES を用いることで、結着剤による高電位正極の表面被膜構造の違いを調べ、結着剤に因らず電解液の分解生成物が充放電サイクルに伴って電極表面に堆積し続けることがわかった。結着剤として AR/CMC を用いることで充放電サイクル寿命は改善されており[4]、電解液の分解を抑制することで更なるサイクル特性の向上が期待できる。

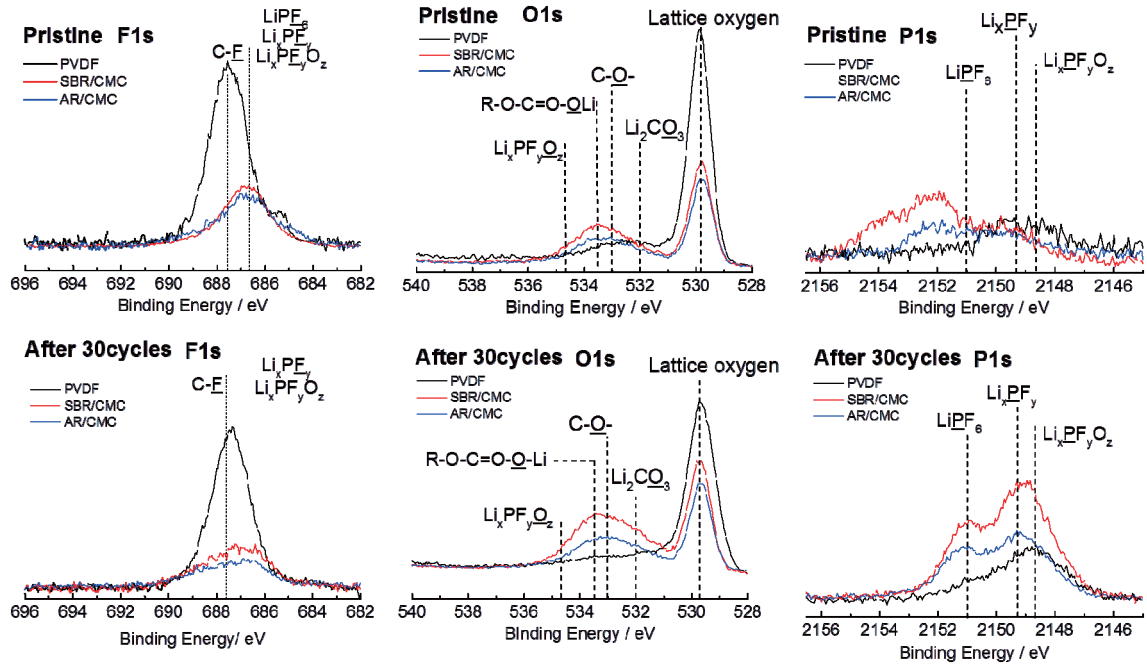


Fig.1. F 1s, O 1s, and P 1s HAXPES spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes with AR-latex/CMC, SBR-latex/CMC and PVDF binders before and after 30 cycles in Li cells.

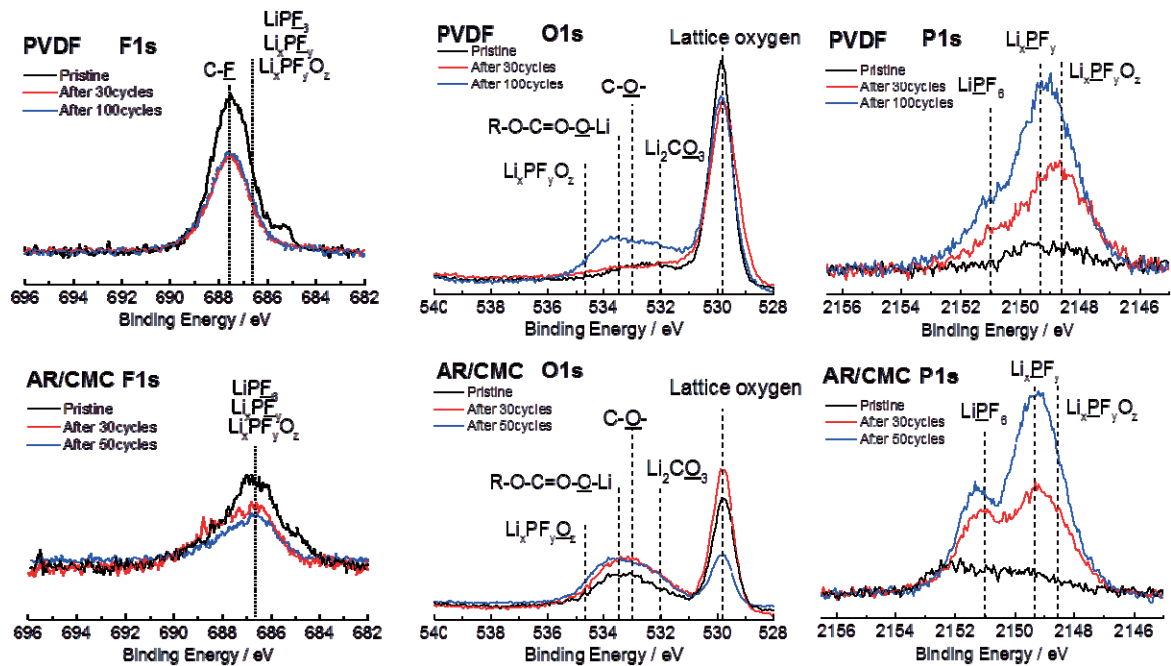


Fig.2. F 1s, O 1s, and P 1s HAXPES spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes with PVDF and AR/CMC binders after 30th, 100th and 30th, 50th cycles in Li cells, respectively.

参考文献：

- [1] L. Yang et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (8), A95 (2010).
- [2] N. Yabuuchi et al., *Adv. Energ. Mater.*, **1**, 759 (2011).
- [3] S. Komaba et al., *Energ. Environ. Sci.*, **5**, 9014 (2012).
- [4] S. Hitomi et al., The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Abs. 111, Osaka, Japan (2013).