

硬 X 線光電子分光法を用いたリチウムイオン電池用
シリコン系負極に生成する表面被膜に関する研究
**A Study on Solid Electrolyte Interphase of
Silicon-based Electrodes for Lithium Ion Batteries by
Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

駒場 慎一^a, 山際 清史^a, 久保田 圭^a, 望月 貴博^a,
陰地 宏^b, 安野 聡^b

Shinichi Komaba^a, Kiyofumi Yamagiwa^a, Kei Kubota^a, Takahiro Mochizuki^a,
Hiroshi Oji^b, Satoshi Yasuno^b

^a東京理科大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bJASRI

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。特に、充放電時の激しい体積変化を伴う劣化が問題とされるシリコン系負極においては、従来の黒鉛負極以上に表面の被膜構造が充放電サイクル特性に影響を及ぼすことが知られている。本課題では、8 keV 励起 HAXPES を用いることで、バインダーおよび電解液添加剤が電極表面被膜に与える影響を調べた。バインダーにポリ- γ -グルタミン酸(PGlu)を用いることで電極の容量維持率は改善し、電解液に炭酸フルオロエチレン(FEC)を添加することによりサイクル特性のさらなる向上が観測されている。本測定結果から、1 サイクル充放電後の PGlu 電極ではポリフッ化ビニリデン(PVdF)電極と比較して薄い堆積物被膜の形成と支持塩の分解物成分の増加、FEC 添加系では無添加系と比べて厚い堆積物被膜形成および支持塩の分解物成分の増加が確認され、バインダーと添加剤が充放電後に形成される堆積物被膜に影響を及ぼすことがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、シリコン系負極、天然高分子バインダー、電解液添加剤、
硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

近年、電力の効率的利用を目的としたスマートグリッドシステムの構築が切望されるが、その実現には現在よりも大型化、低コスト化された蓄電デバイスの開発が必要不可欠である。この大型エネルギー貯蔵デバイスの候補にはリチウムイオン電池が挙げられており、より高いエネルギー密度を実現する電極材料の開発が急務となっている。我々は、リチウムイオン電池で一般的に用いられる黒鉛に替わる高容量負極材料としてシリコンに着目し、リチウム-シリコン合剤負極の性能向上を目指して研究を行ってきた。リチウムイオン電池の黒鉛負極においては、初期充放電サイクルで電極表面に生成するリチウムイオン導電性を有する不動態被膜(固体電解質界面(SEI))の構造や組成の違いが、電極性能に大きく影響することが知られている。シリコン系負極では、充放電時の激しい体積変化に伴いこの不動態被膜が破壊され、過剰の堆積物被膜形成を導くことが、劣化の要因の1つと考えられる。そのため、従来の黒鉛負極以上に表面の被膜構造が充放電サイクル特性に及ぼす影響が大きくなる。これまで、電極合剤作製に用いる結着剤(バインダー)に着目し、特にポリアクリル酸系バインダーを採用することでシリコン系負極の特性向上を見出してきた[1][2]。さらに、身近な天然デンプン系高分子に着目し、バインダーに用いることで、シリコン系負極のサイクル特性の改善に成功し、またそのバインダーが電極材料への被覆性やシリコンおよび導電剤の分散性に与える影響を考察している[3]。

我々は最近の研究から、新たな天然高分子系バインダーとして、納豆の粘り成分としても知られているポリ- γ -グルタミン酸(PGlu)を使用することで、一般的に使用されるポリフッ化ビニリデン(PVdF)に比べてシリコン系負極の充放電サイクル特性(容量維持)の向上を見出している。PGlu をバインダーに使用した場合、特に電極材料への被覆性および Si 活物質への親和性の向上が期待できる。また、PGlu を使用した電極において、電解液に炭酸フルオロエチレン(FEC)を添加することでサイクル特性(容量維持)の更なる向上が確認された。これは電極表面被膜が、電解液添加剤の影響により安定化されたためと推測される。サイクル特性に影響を与える因子として特に初期サイクルにおいて構築される SEI の組成・構造的要因が大きいと考えられる。実験室 X 線源(Mg K 線：約 1.3 keV)を用いた軟 X 線光電子分光(SOX PES)による評価では被膜の最表面部(検出深さ：2-3 nm)の情報しか得られず、表面被膜構造の理解には不十分と考えられる。そこで、本課題においては、BL46XU における 8 keV 励起硬 X 線光電子分光(HAX PES)(検出深さ：～十数 nm)を用いてバインダーと添加剤が 1 サイクル充放電後の電極表面被膜に与える影響を調査した。

実験：

試料：活物質であるシリコンと黒鉛、導電剤(アセチレンブラック；AB)とバインダーを 3:5:1:3(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スラリーを作製し、銅箔集電体上に塗布、乾燥させることにより電極を得た。作用極として Si 電極、対極にリチウム金属を、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC:DMC (1:1)}$ または FEC を 2 vol% 加えたものを使用してコインセルを作製し、定電流充放電試験によって 2.0-0 V (vs. Li/Li⁺) の電位範囲で 1 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 Si 電極を取り出し、ジメチルカーボネート(DMC)で洗浄し、乾燥した。その後、Si 電極の HAX PES 測定を行った。

測定条件：8 keV 励起 HAX PES 測定には VG Scienta R4000 電子分光器を用いた。測定条件として、励起 X 線のエネルギーは 7.94 keV とし、光電子脱出角は 80 度で固定して行った。また、電子分光器のパスエネルギーは 200 eV とした。試料は、大気暴露を避けるために 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 結合由来の C 1s ピークの結合エネルギーを 284.6 eV として校正し、強度は sweep 回数で規格化した。

結果および考察：

Fig.1 に PVdF または PGlu をバインダーに用いてそれぞれ作製した電極の充放電前後の C 1s, Si 1s, O 1s, F 1s, P 1s HAX PES スペクトルを示す。充放電前(pristine)の活物質 Si⁰(バルク部、1839.5 eV)とその表面酸化被膜 SiO₂(1844 eV)に着目すると、PGlu 電極では PVdF 電極よりも Si⁰の強度が低く、バルク部から放出される光電子が少ないことを示している。このことから、PGlu が Si 表面を厚く被覆していることがわかる。また、PVdF 電極では、SiO₂ のピークがよりブロード化していることが確認されるが、これは光電子放出に伴うチャージアップに起因すると考えられる現象である。PVdF を用いた場合には、電子伝導性の乏しい Si 粉末と炭素材料の分散が十分でなく、凝集して電気化学的に孤立した Si 粒子における局所的なチャージアップに繋がるのが原因と推察される[2]。

充放電後の PVdF および PGlu 電極(FEC 未添加)のスペクトルを比較すると、どちらの電極も C 1s の 284.6 eV に観測される黒鉛(導電剤)由来のピーク、および Si 1s の 1839.5 eV 付近に観測されるバルクシリコン(Si⁰)由来のピーク強度の減少が確認される。これは初回充電時に電解液が分解し電極表面に堆積物被膜が形成されたためである。PGlu 電極(FEC 未添加)の方がこれらのピーク強度の減少が小さく、PVdF 電極よりも充放電サイクルによる膜厚の増加が少ないことを示している。PVdF 電極では特に Si⁰ または SiO₂ のピークが充放電後に消失しつつあり、HAX PES の検出深さ(～十数 nm)を考慮す

ると、Si 活物質上の堆積物被膜の厚さは、同程度と予想される。このようにピーク強度の違いによる表面被膜の厚さの比較は、検出深さが SOXPES よりも深い HAXPES を利用することで可能であり、リチウムイオン電池の電極被膜構造を解明する上で、非常に有用な測定手法といえる。さらに、PVdF 電極では充放電後の O 1s スペクトルの 533 eV 付近(ROCO₂Li)に観測されるピーク強度が高く、より多くのアルキルカーボネート系成分が表面に堆積していると考えられる。また、F 1s および P 1s スペクトル共に、どちらの電極も支持塩(LiPF₆, 688.5 eV 付近)と、その分解生成物(Li_xPF_yO_z, 686.5 eV 付近)に由来するピークが観測された。Fig.2 に P 1s および F 1s スペクトルのピーク分離図を示す。PVdF 電極の F 1s スペクトルでは充放電後もバインダーPVdF 由来の F 成分が含まれており、PGlu とのピーク強度の比較が困難であるため、P 1s スペクトルに着目した。支持塩の分解物である Li_xPF_yO_z のピーク積分強度を算出したところ、PVdF 電極($I_{\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z} = 2.9 \times 10^4$)よりも PGlu 電極($I_{\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z} = 5.5 \times 10^4$)において強度が高く PGlu 電極の堆積物被膜には支持塩の分解物が多く含まれていることがわかる。支持塩の分解物が多く含まれることが堆積物被膜の安定化に寄与していることが考えられるが、1 サイクル充放電後の結果だけでは判断が難しく、長期サイクル後の結果と比較する必要がある。

次に、電解液添加剤として FEC を使用して充放電した PGlu 電極と FEC 無添加の PGlu 電極を比較する。Fig.1 から、FEC 添加系の方が無添加系よりも、C 1s の 284.6 eV のピークおよび Si 1s の 1839.5 eV 付近のピーク強度が小さく、より厚い被膜の形成を示している。また、O 1s の 533 eV 付近のカーボネート由来のピーク強度は無添加系よりも大きく、FEC は厚い被膜形成に寄与していると考えられるが、そのサイクル特性の向上にカーボネートを含む SEI が寄与しているかは現状では不明である。また、Fig.2 の P 1s および F 1s スペクトルのピーク分離図において、ピーク積分強度を算出したところ、無添加系(P 1s; $I_{\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z} = 5.5 \times 10^4$, F 1s; 同 1.6×10^5)よりも FEC 添加系(P 1s; $I_{\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z} = 5.9 \times 10^4$, F 1s; 同 2.0×10^5)において強度が高く、FEC を添加した場合の表面堆積物にはより多くの支持塩の分解物が含まれることを示している。しかし、前述した PVdF と PGlu の比較結果と同様に、支持塩の分解物の影響を調べるためには長期サイクル後の結果と比較する必要がある。

以上の結果より、バインダーおよび添加剤によって、充放電後に形成される被膜の厚さや成分等に違いがあることがわかった。バインダーの違いや添加剤の有無によって、シリコン系負極のサイクル寿命には顕著な違いが観測されており、その要因にはバインダーによる被覆性や活物質の分散性の違い、充放電後に生成する堆積物被膜の厚さや支持塩分解物の量などが大いに関係していると考えられる。今後は、長期充放電サイクル後の表面被膜構造の分析を行うことで、シリコン系負極のサイクル特性へ与える影響の究明を目指す。

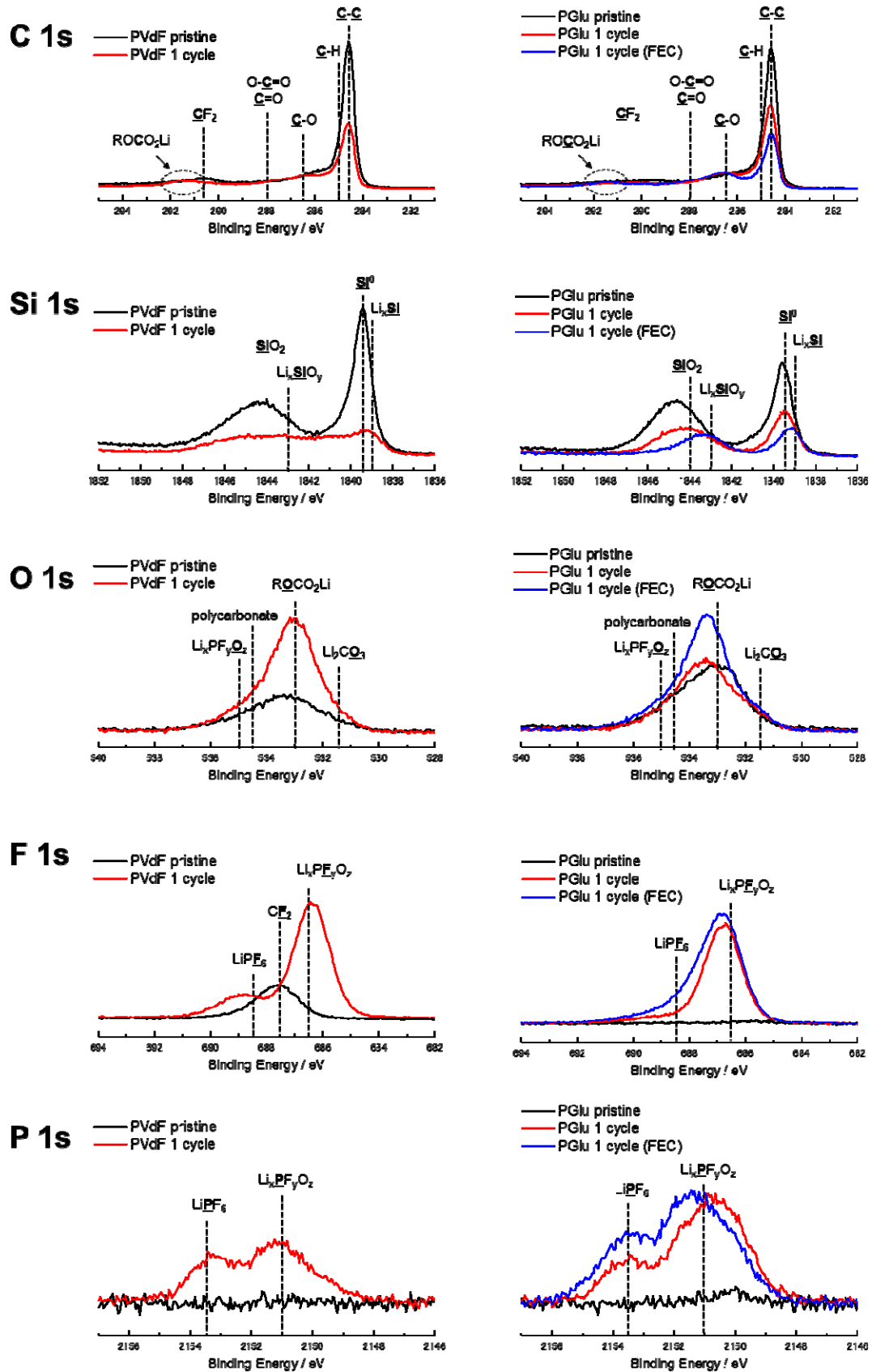


Fig.1. C 1s, Si 1s, O 1s, F 1s and P 1s HAXPES spectra of silicon-based electrodes with PVdF or PGlu binders before and after first cycle in additive-free or FEC 2% containing electrolyte.

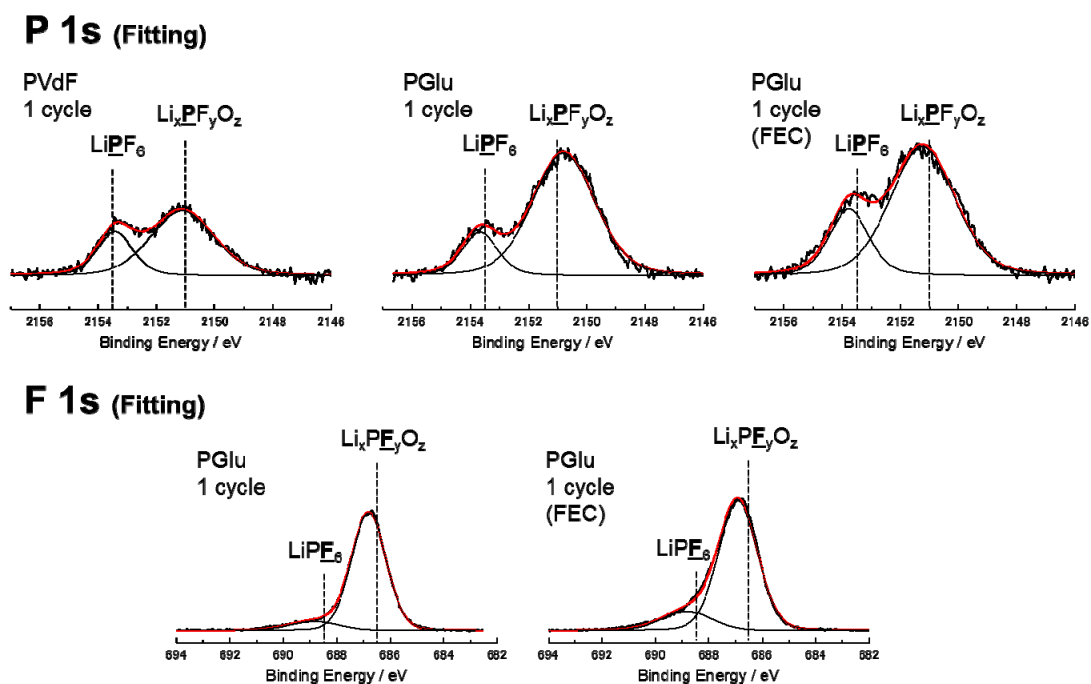


Fig.2. Curve fitting of P 1s and F 1s spectra of silicon-based electrodes with PVdF or PGlu binders after first cycle in additive-free or FEC 2% containing electrolyte.

参考文献：

- [1] N. Yabuuchi et al., *Advanced Energy Materials*, **1**, 759-765 (2011).
- [2] Z.-J. Han et al., *Energy & Environmental Science*, **5**, 9014-9020 (2012).
- [3] M. Murase et al., *ChemSusChem*, **5**, 2307-2311 (2012).