

硬 X 線光電子分光法を用いた分子構造の異なる SBR バインダーの
リチウムイオン電池 LiCoO_2 正極の表面被膜への影響調査
**Influence of SBR Binders with Different Molecular Structure of
 LiCoO_2 Positive Electrode for Lithium Ion Battery
by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

駒場 慎一^a, 久保田 圭^a, 福西 美香^a,
五十棲 隼太^a, 松山 貴志^b, 安野 聡^c
Shinichi Komaba^a, Kei Kubota^a, Mika Fukunishi^a,
Hayata Isozumi^a, Takashi Matsuyama^b, and Satoshi Yasuno^c

^a東京理科大学, ^b日本エイアンドエル(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bNippon A & L Inc., ^cJASRI

リチウムイオン電池用の充放電特性は結着剤に依存することが知られている。本課題では、硬 X 線光電子分光法を用いて、 LiCoO_2 上に形成される表面被膜を分析し、SBR 結着剤の組成と充放電特性との関係を調査した。その結果、分子構造内にニトリル基を有する SBR を使用した場合、充放電過程に生じる堆積物が効果的な不動態被膜として機能し、電気化学特性の向上に寄与することがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、結着剤、電極界面、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

リチウムイオン電池は携帯電子機器の電源を初めとして電気自動車や大型電力貯蔵システムにも利用されつつある。エネルギー需要の増加とともに更なる高性能化が求められており、従来から正極材料として使用されているコバルト酸リチウム(LiCoO_2)をより高電位まで利用しようとする取り組みがある。一般的に 4.2 V 以上の高電位では電解液が活物質表面で酸化分解するため、活物質表面を金属酸化物の不動態で被覆して電解液との接触を断ち、電解液の分解を抑制した LiCoO_2 リチウムイオン電池が開発されている。しかし、金属酸化物による被覆処理は電極作製のコストの増大につながり、用途が高価な小型デバイスに限定される。

そこで我々は、電極活物質を被覆する機能を兼ね備えた機能性結着剤に注目しており、結着剤として一般的に用いられているポリフッ化ビニリデン(PVdF)に代わり、スチレンブタジエン共重合体(SBR)と増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)を混合した SBR/CMC 結着剤を使用し、結着剤が LiCoO_2 粒子を被覆することで電解液分解を抑制し、充放電サイクル寿命が改善することを報告した。[1] しかし、 LiCoO_2 -SBR/CMC 電極の急速充放電特性は実用化の域に至っていない。また、我々はこれまでに合金系負極用の結着剤に関する研究も行っており、結着剤の分子構造を最適化することで電気化学特性の向上に成功している。[2]

本課題では、従来用いてきた SBR(SBR_{std})を基準として分子鎖間の架橋を増加させた高架橋度品(SBR_{high})、分子鎖間の架橋を減らした低架橋度品(SBR_{low})、極性の高い官能基として知られるニトリル基を付加したもの (SBR_{CN})、の 4 種類の SBR を調製し、それぞれ CMC と混合した SBR/CMC 結着剤を使用して、 LiCoO_2 正極の急速充放電特性を評価し、 SBR_{low} 、 SBR_{CN} 電極が従来の SBR_{std} 電極よりも優れた急速充放電特性を示すことを見出した。これは架橋度および官能基が異なることで集電体や活物質、導電剤間の結着性や電解液との親和性に違いが生じ、 LiCoO_2 表面における電解液の分解生成物や堆積量、被膜形態が異なるためであると推測される。そこで、非破壊かつ電極深部まで分析可能な HAXPES 測定を用い、結着剤の組成が電池用正極の表面堆積物に与える影響を調査した。また、電極は DMC や DEC 溶媒で洗浄すると表面堆積物が溶解する可能性もあるため、洗浄の有無による影響も調査した。

実験：

活物質である LiCoO_2 と導電剤アセチレンブラック(AB)を結着剤と 80:10:10 もしくは 80 : 10 : 0.5 : 2 (重量比)の割合で混合し、N-メチルピロリドンまたは水を溶剤として加えてスラリーを作製し、アルミ箔に塗布、乾燥することにより LiCoO_2 電極を得た。結着剤には PVdF、もしくは SBR/CMC を用いた。SBR/CMC 結着剤は SBR と CMC を 0.5 : 1.5 (重量比)の割合で混合して調製した。作用極には LiCoO_2 電極、対極には Li 金属、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{炭酸エチレン} : \text{炭酸ジメチル(EC:DMC, 1:1 vol. \%)}$ を使用したコイン型セルを作製し、3.0 - 4.5 V (Li/Li⁺)の電位範囲で 10 サイクルまたは 50 サイクル充放電を行った。その後セルを解体し、 LiCoO_2 電極を DMC で洗浄後乾燥させた。未洗浄の試料は解体後洗浄せずに乾燥させて調製した。大気暴露による表面の汚染を避けるため、試料は Ar 雰囲気下のグローブボックス中で準備し、トランスファーベッセルを用いて移送した。

8 keV 励起 HAXPES 測定は BL46XU で行い、VG Scienta R4000 電子エネルギー分析器を用いた。励起 X 線のエネルギーは 7.94 keV、光電子放出方向に試料平均表面から脱出角 80 度、アナライザのパスエネルギー 200 eV とし、中和銃は使用せず測定した。得られたデータのエネルギー軸は sp^2 炭素(-C-C-)の結合エネルギーを 284.5 eV として校正し、強度はスイープ回数で規格化した。バックグラウンドは Linear 法で推定した。

結果および考察：

Figure 1 に PVdF、もしくは 4 種類の SBR/CMC 結着剤を用いてそれぞれ作製した電極を 10 サイクルもしくは 50 サイクル充放電した、Co 2p に対応する HAXPES スペクトルを示す。Co2p_{1/2}、Co 2p_{3/2} に帰属されるピークがそれぞれ 794.8 eV、779.8 eV 付近に検出されており、どちらも活物質 LiCoO_2 由来であると考えられる。電極の洗浄の有無で比較すると、未洗浄のスペクトルでは結着剤によって大きな違いは見られなかったが、洗浄することで、活物質由来のピークがはっきりと観察され、PVdF と SBR/CMC で違いが見られた。10 サイクル後および 50 サイクル後の PVdF 電極のスペクトルでは、洗浄後に活物質由来のピークの強度が増大していることから、洗浄過程で堆積物が洗い流されたと考えられる。SBR/CMC を用いて作製した電極においても、10 サイクル目の時点では洗浄により活物質由来のピーク強度が増大しているが、50 サイクル目には PVdF 電極ほど顕著なピーク強度の変化は観察されていない。また SBR/CMC 電極の中で、SBR_{CN} を用いて作製した電極では、サイクル数に関わらず活物質由来のピークが洗浄前後でほぼ同じ強度を示しており、洗浄を行っても活物質が電解液の分解生成物に覆われた状態を維持していることが推測される。

次に Figure 2 に PVdF、もしくは 4 種類の SBR/CMC 結着剤を用いてそれぞれ作製した電極を 10 サイクルもしくは 50 サイクル充放電した、O 1s に対応する HAXPES スペクトルを示す。Fig. 2 の 10 サイクル後の洗浄後試料の O1s スペクトルでは、 LiCoO_2 の格子酸素由来のピークが 529.4 eV、電解液溶媒の分解物である炭酸エステル系化合物に対応する C=O ピークが 532.4 eV、電解質塩が酸化分解した $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ に対応するピークが 534.3 eV に観測された。洗浄の有無で比較すると、異なる結着剤試料での C=O および $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ ピークの強度序列が洗浄の有無によって変わっており、洗浄によって堆積物が一部除去されている。このことから、10 サイクル後では洗浄によって除去可能な不動態被膜が形成されていることがわかる。しかし 50 サイクル後の電極では、SBR_{CN} 以外の電極は洗浄前後での違いは少なく、電解液依存性も少ない。このことから、SBR 電極では 10 サイクル後の表面堆積物は DMC に溶解しやすく、50 サイクル後では DMC にも溶解しにくい、もしくは溶解しても十分に厚い安定な不動態被膜が形成されていることがわかった。

一方、Figure 3 に示す洗浄後の 50 サイクル後の F1s および P1s スペクトルから、PVdF 電極では顕著な LiF の存在が観察されている。これは電解質塩である LiPF_6 が過度に分解されて F が遊離し、活物質中の Li⁺ と反応したことで生じたものと推測される。このことから、SBR/CMC 結着剤を用いることで過度な電解液分解を抑制することができたと考えている。SBR_{CN}、SBR_{low} 電極においては LiPF_6 由来のピークが強く観察され、電解質塩を多く含んでいることがわかった。これらの SBR 結着剤は電解液の膨潤性が高く、電解液溶媒と共に電解質塩が SBR に吸収され、活物質表面に電解液の分解物と共に電解質塩も堆積したと考えられる。以上の測定結果から、SBR 結着剤の組成にニトリル基を付与することで、電解質塩による厚い不動態被膜が形成されることが分かった。

このように本課題では、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明らかにした。電解液の分解を抑制する不動態膜を理解することで、リチウムイオン電池特性の更なる向上につながると期待する。

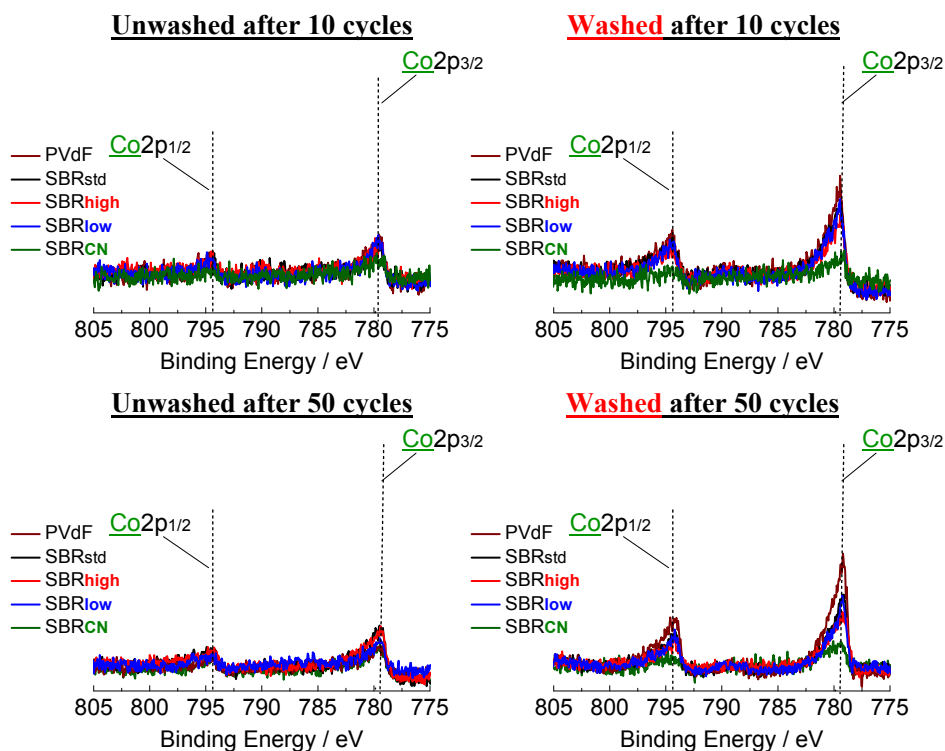


Figure 1. HAXPES spectra of Co2p for LiCoO₂ electrodes with PVdF, various SBR/CMC binders after 10 cycles and after 50 cycles in 1M LiPF₆ EC / DMC(1:1, vol. %) sol.

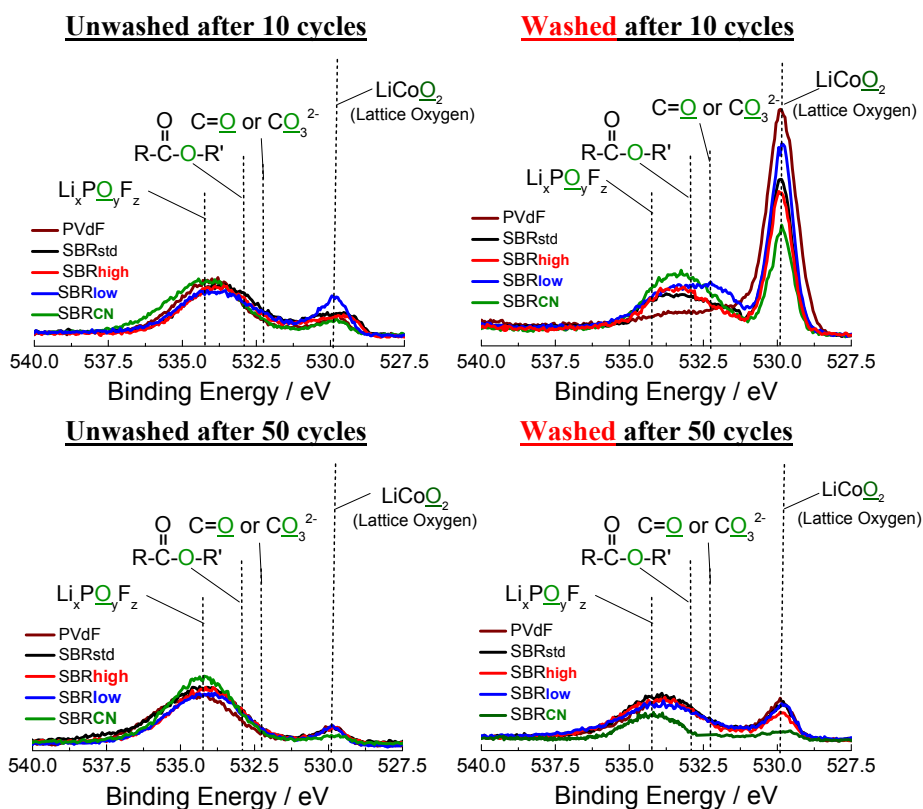


Figure 2. HAXPES spectra of O 1s for LiCoO₂ electrodes with PVdF, various SBR/CMC binders after 10 cycles and after 50 cycles in 1M LiPF₆ EC / DMC(1:1, vol. %) sol.

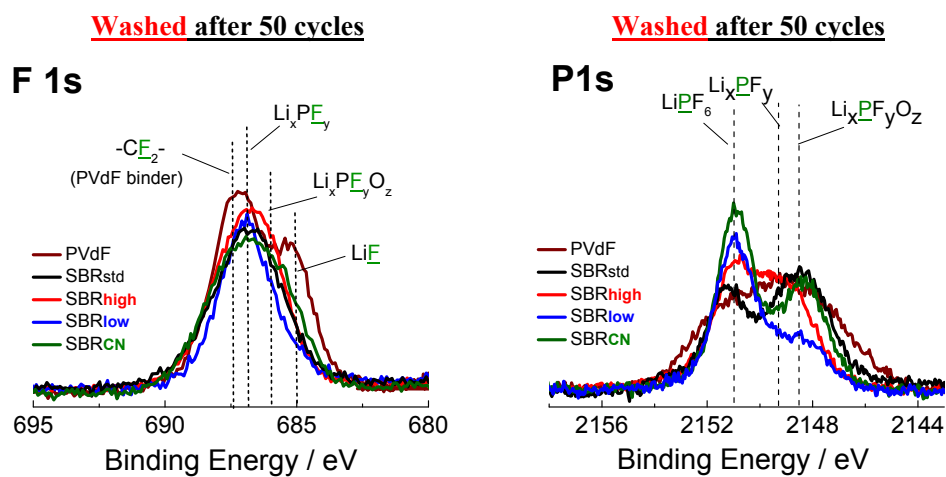


Figure 3. HAXPES spectra of F 1s and P 1s for LiCoO₂ electrodes with PVdF, various SBR/CMC binders after 50 cycles in 1M LiPF₆ EC / DMC (1:1, vol. %) sol.

参考文献：

- [1] N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (4), A538 (2015).
- [2] S. Aoki, S. Komaba *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (12), A2245 (2015)