

硬 X 線光電子分光法を用いたリチウムイオン蓄電池用
シリコン系電極の表面被膜に関する研究
A Study on Solid Electrolyte Interphase of Silicon-based
Negative Electrodes 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
伊集院 泰行^a, 水田 浩徳^b, 安野 聡^c
Shinichi Komaba^a, Kei Kubota^a, Mika Fukunishi^a,
Hiroyuki Ijuin^a, Hironori Mizuta^b, and Satoshi Yasuno^c

^a東京理科大学, ^b和光純薬工業(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bWako Pure Chemical Industries, Ltd., ^cJASRI

リチウムイオン電池は充電時に負極材料表面に形成される不動態被膜によって電解液の還元分解を防いでいる。しかし、Si 系電極では Li 挿入に伴う Si の膨張、微細化が被膜の劣化を招くとされている。本課題では、硬 X 線光電子分光法を用いて、Si 系負極上に形成される表面被膜を分析し、被膜が酸化分解/溶出しない電位範囲を調査した。その結果、放電電圧を制限することで、被膜の劣化を抑制し、電池の長寿命化につながることを明らかにした。

キーワード： リチウムイオン電池、シリコン、被膜、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

近年、リチウムイオン二次電池は、小型電子機器から電気自動車の電源や電力貯蔵システムなどへと用途が拡大しており、さらなる高容量・高エネルギー密度化を可能にする電極材料の開発が強く求められている。負極材料には一般的に黒鉛が用いられているが、近年は黒鉛よりも高容量を示す Si が利用されつつある。一般的にリチウムイオン二次電池では、初回充電過程において、電解液が負極材料表面で還元分解し、堆積することでリチウムイオンは通し、電子は通さない不動態被膜を形成し、この被膜が電解液の更なる分解を防いでいる。Si 系負極では、充電時のリチウム挿入に伴って Si の体積が約 4 倍に膨張するため、Si 表面に形成した不動態被膜に亀裂が生じ、被覆されていない Si 表面が現れることで、電解液が分解する。また、放電時に高電位領域で被膜が酸化分解もしくは溶出するという報告もある。度重なる電解液の分解は被膜抵抗の増大、電極内の電子伝導経路の消失につながり、充放電を繰り返すことで容量が著しく減少する。したがって、Si 系負極では、Si/電解液界面の制御が電池特性向上の鍵となる。

我々は Si 系負極のバインダー選択の重要性とともに[1,2], 電極上の被膜が酸化分解/溶出しない電位範囲を検討し、負極の上限終止電位を下げることで、容量維持率と充放電効率が向上することを見出した[2,3]。これは負極の上限終止電位すなわち放電電圧の制限によって被膜の劣化を抑制し、充放電サイクル特性が向上したと考えられる。

本課題では、Si 系負極の上限電位の低減による被膜への影響を明らかにするため、異なる電位範囲で充放電した Si 系負極材料の表面を、非破壊かつ電極深部まで分析可能な HAXPES 測定を用いて調査した。

実験：

活物質である Si と黒鉛、導電剤としてアセチレンブラック(AB)、結着剤として架橋型ポリアクリル酸ナトリウムを重量比 30:50:10:10 で混合し、イオン交換水を加えてスラリーを作製し、銅箔上に塗布、乾燥することによって、Si 系合剤電極を調製した。これを作用極とし、対極には Li 金属、電解液には 1 mol dm⁻³ LiPF₆/炭酸エチレン:炭酸ジメチル(EC:DMC, 1:1 vol.%)を使用してコインセルを作製した。充放電試験では 0.0 - 0.5, - 0.7, - 2.0 V(vs. Li) の 3 つの電圧範囲で、1 サイ

クルまたは 10 サイクル定電流充放電を行った。試験後セルを解体し、作用極を DMC で洗浄後、乾燥して測定試料を調製した。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、アナライザーのパスエネルギーを 200 eV とし、中和銃は使用せずに測定した。得られたデータのエネルギーは sp^2 炭素(-C-C-)のピーク位置を 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 1a に 0 - 0.5, - 0.7, - 2.0 V の電圧範囲で 1 サイクル充放電させた Si 電極の充放電前後の C 1s に対応する HAXPES スペクトルを示す。充放電前の電極 (pristine) では結着剤由来のピーク (288, 287, 286, 285 eV) と導電剤由来のピーク (284.5 eV) が観察された。初回充放電後も、終止電圧が 0.7 と 2.0 V の電極でそれぞれのピークが見られた。0.5 V 終止電極では導電剤由来のピーク (284.5 eV) は見られず、Li アルキルカーボネート等に由来するピーク (288, 287 eV) が観測された。これは Si 内に残留した Li が試料移送中にトランスファーベッセル内の揮発溶媒やわずかな空気と反応して表面に析出したと考えられる。Figure 1b に 10 サイクル後のスペクトルを示す。どの試料でも 1 サイクル後で見られたピークに加えて、電解液の分解生成物である Li_2CO_3 由来のピーク (292 eV) が観測された。また、上限電圧が 0.5 と 0.7 V の電極では、 Li_2CO_3 由来のピークがはっきりと見られるが、2.0 V で終止した電極ではほとんど見られない。さらに、 sp^2 C 由来のピークの相対強度は終止電圧が低いほど小さい。このことから、充放電を繰り返すことで電極材料表面に電解液分解物が堆積し、その厚さは負極の上限終止電位が低いほど厚く、電位を下げることで被膜の劣化が抑制されたと考えられる。

このように本研究では、HAXPES を用いることで負極の上限終止電位の低減による Si 系負極材料表面被膜への影響を明らかにした。充放電に伴う被膜の劣化機構を詳しく理解することで、リチウムイオン二次電池のさらなる性能向上につながると期待する。

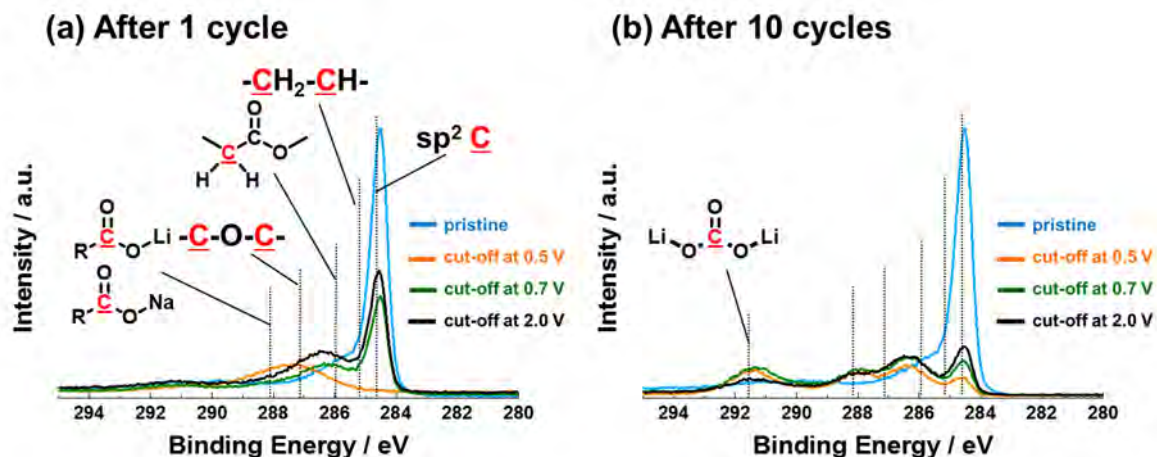


Figure 1. HAXPES spectra of C 1s for Si/graphite electrodes with cross-linked $PAH_{0.2}Na_{0.8}$ binder in Li cells with 1 mol dm^{-3} $LiPF_6/EC:DMC$ (1:1 by volume) in the voltage range of 0.0 - 0.5, - 0.7, and - 2.0 V after (a) 1 cycle and (b) 10 cycles.

参考文献：

- [1] S. Aoki, S. Komaba *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2245-A2249 (2015).
- [2] T. Mochizuki, S. Komaba *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 6343-6355 (2017).
- [3] M. Fukunishi, S. Komaba *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15017-15026 (2016).