

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へのマチュレーション処理に関する研究

Studies of Maturation Effect on the Surface of a Si-Based Negative Electrode for Li-ion Batteries and Electrochemically Formed Passivation Layer by Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy

山崎 正悟^a, 多々良 涼一^a, 河野 景^b, 安野 聡^c, 駒場 慎一^a
Shogo Yamazaki^a, Ryoichi Tatara^a, Kei Kawano^b, Satoshi Yasuno^c, Shinichi Komaba^a

^a 東京理科大学, ^b 富士フイルム和光純薬株式会社, ^c (公財)高輝度光科学研究センター
^a Tokyo University of Science, ^b FUJIFILM Wako Pure Chemical Co. Ltd., ^c JASRI

リチウムイオン電池は初回充電時に負極表面上に形成される不働態被膜によって、電解液の還元分解を抑制している。特にシリコン(Si)系負極では、充放電に伴う膨張収縮が大きく電極構造が破壊されるため、被膜の劣化が促進される。本研究では、Si系負極表面への結着剤とマチュレーション処理による影響を、硬 X 線光電子分光法を用いて調査した。その結果、分子内に架橋剤を導入したポリアクリル酸結着剤の使用とマチュレーション処理によって、不働態被膜の破壊が抑制され電池の長期安定化に寄与することを明らかにした。

キーワード: リチウムイオン電池, 結着剤, シリコン, 電極界面, 硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的:

現在、Liイオン電池は小型電子機器用電源を始めとして電気自動車や大型電力貯蔵システムなどへの適用が進んでいる。特に電気自動車に搭載される蓄電池として、リチウムイオン電池の更なる高容量・高エネルギー密度を実現する電極材料が希求されている。そこで、従来負極材料として使用されている黒鉛に代替する高容量負極材料として、Siが近年注目されている。しかし、Siは充放電に伴う体積変化が大きく、電極構造が安定に維持できないため、容量の長期安定性に課題を残している。一般に負極では、初回充電時に電解液が還元分解し電極表面に堆積することで、電池性能を左右する不働態被膜を形成する。ところが体積変化の大きいSi系負極では、活物質表面に形成した不働態被膜に亀裂が生じるため、充放電の度にSiの新生面が電解液と接し、分解反応が連続的に進行してしまう。また、膨張収縮の繰り返しにより粒子が電極基板上で孤立し、電子伝導経路が消失するため、容量劣化が著しくなる。従ってSi系負極の繰り返し充放電によって起こる表面反応の理解は極めて重要である。

そこで我々は、Si系負極用の機能性結着剤に注目してきた。結着剤としてポリアクリル酸(PAA)や天然高分子のポリグルタミン酸(PGlu)を利用することで、放電容量・容量維持(サイクル特性)が向上することを見出し、学術誌に発表している[1, 2]。論文中では、PAAやPGluが電解液分解を抑制する被膜を形成し、電池特性が向上することを報告した。更に、PAAに新たに架橋剤を導入した架橋型部分中和PAA(CLPA)をSi系電極に使用することで、優れたサイクル特性を示すことを見出している[3]。また、電極を相対湿度80%以上の高湿度下に数日間静置する「マチュレーション処理」を行ってから乾燥を行うことで、サイクル特性が向上することが報告されている[4]。本研究において我々は、カーボンコートSiO電極(C-SiO電極)に結着剤としてCLPAを使用することで、従来結着剤として用いられてきたポリフッ化ビニリデン(PVdF)と比較して優れたサイクル特性を示すことを見出し、マチュレーション処理を行うことで更なる特性向上を実現した。これはマチュレーション処理によってカーボンコートSiO粒子を被覆しているバインダーが流動し、集電体付近や活物質粒子間に溜まり粒子間の接着性が上がることにより、電極構造が安定に維持され表面被膜の劣化を抑制したためだと推測される。そこで結着剤とマチュレーション処理による不働態被膜の影響を、非破壊かつ電極深部まで分析可能なHAXPES測定を用い、調査を行った。

実験：

活物質であるカーボンコート SiO と導電剤アセチレンブラック(AB)を結着剤と 80:10:10 (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、銅箔に塗布、乾燥することにより C-SiO 電極を得た。結着剤には PVdF、もしくは CLPA を用いた。結着剤に CLPA を用いたマチュレーション電極(M-CLPA)は、乾燥前に常温大気圧下で 1 日静置後、2 日間 92%の高湿度環境下に曝してから、乾燥を行い作製した。作用極には C-SiO 電極、対極には Li 金属、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{炭酸エチレン} : \text{炭酸ジメチル}(\text{EC}:\text{DMC}, 1:1 \text{ vol.})$ に 2 vol% の炭酸フルオロエチレン(FEC)を添加したものをを用いたコイン型セルを作製し、0–1.0 V (Li/Li⁺)の電位範囲で 40 サイクル充放電を行った。その後セルを解体し、C-SiO 電極を DMC で洗浄後乾燥させた。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、Scienta Omicron 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 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 sp²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 sp²炭素(-C-C-)のピーク面積で規格化した。バックグラウンドは Shirley 法で推定した。

結果および考察：

Figure 1 に、PVdF, CLPA を結着剤に用いた C-SiO 電極、及びマチュレーション電極の充放電前と 40 サイクル後の Si 1s スペクトルを示す。いずれの電極試料においても充放電前では活物質由来である SiO₂、及び Si に対応するピークがそれぞれ 1845, 1840 eV 付近に観測された[2]。そのピーク強度は結着剤に PVdF を用いた場合に最も強く、CLPA を用いた場合ではマチュレーション有無で違いが見られなかった。AB の分散性やカーボンコート SiO への結着剤の被覆性が CLPA を用いた場合では高く、カーボンコート SiO 由来のピーク強度が弱く現れたのだと推測される。一方で 40 サイクル後においては PVdF を用いた場合にピークは確認できず、CLPA を用いた電極ではマチュレーション処理に依らずピークは観測された。CLPA を用いた場合、カーボンコート SiO への被覆性の高さから連続的な電解液分解反応が抑制され、薄く安定な不動態被膜が形成しているのだと推測される。マチュレーション処理の有無によるピーク強度の変化は殆ど見られないことから、被膜の厚さやカーボンコート SiO の化学状態の違いは殆どないと考えられる。

Figure 2 に、PVdF、CLPA を結着剤に用いた C-SiO 電極、及びマチュレーション電極の充放電前と 40 サイクル後の C 1s スペクトルを示す。充放電前のスペクトルに着目すると、PVdF を用いた場合では PVdF 由来の -CH₂-CF₂- に対応するピークが 290.5 eV 付近に確認できるが、その他に関しては 3 電極間のスペクトル形状に相違は見られない[5]。一方で 40 サイクル後のスペクトルは、結着剤に CLPA を用いた場合は、291.5 eV 付近に不動態被膜成分である炭酸リチウム由来のピークが観測された[5]。このことから、CLPA を用いた場合は不動態被膜が安定に存在していると推測される。更にマチュレーション処理を行った場合、286–290 eV 付近に現れる電解液分解物由来のピークが強く確認できる[5]。このことから、マチュレーション処理によって電極構成物の分散性が変化し電極表面の安定化につながったのだと考えられる。

このように本課題では、HAXPES を用いることで結着剤に加えてマチュレーション処理による表面被膜構造の違いを明らかにした。不動態被膜の形成・劣化機構の更なる調査によってリチウムイオン電池特性の向上につながると期待する。

Si 1s

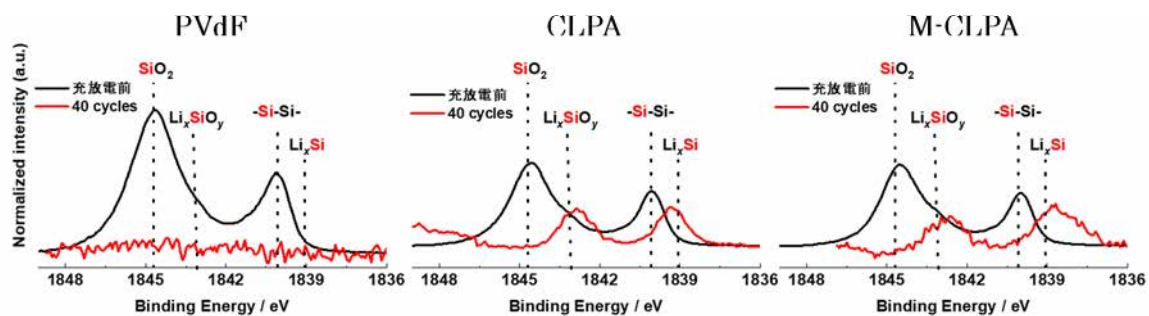


Figure 1 HAXPES spectra of Si 1s for C-SiO electrodes before and after 40 cycles.

C 1s

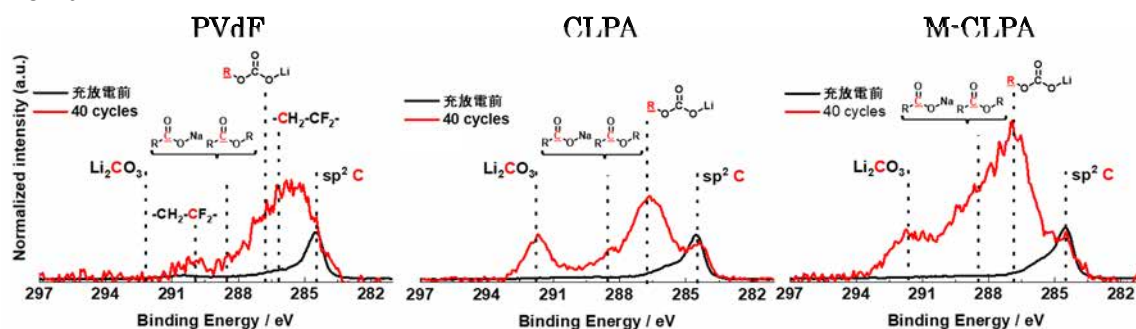


Figure 2 HAXPES spectra of C 1s for C-SiO electrodes before and after 40 cycles.

参考文献：

- [1] Z. J. Han *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 3783 (2015).
- [2] T. Mochizuki *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 6343 (2017).
- [3] S. Aoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2245 (2015).
- [4] C. R. Hernandez *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **8**(6), 1701787 (2017).
- [5] M. Nie *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1001 (2015).