

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 2

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; part 2

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の負極表面上には、初回充電時に電解液の過剰な分解を抑制する不動態被膜が形成される。現行の黒鉛負極の代替材料として注目されているシリコン(Si)系材料は、高容量を示す一方で充放電に伴う体積変化が大きい。この体積変化により電極構造が破壊され被膜の安定化が困難となる。本研究では、Si系負極表面に形成される被膜の、結着剤組成及び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、部分中和型架橋ポリアクリル酸結着剤(CLPA)の使用とマチュレーション処理によって、充放電初期に形成された被膜が充放電サイクル経過後も電極表面上に安定に存在し、電池の長期安定性に効果的であ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から電気自動車まで様々な機器への適用がなされており、その需要拡大に伴い高容量・高エネルギー密度化が求められている。そこで、現行の黒鉛負極に代替する高容量材料として、黒鉛の約10倍の理論容量を有するSiが注目されている。一方でSiは充放電に伴って粒子が大きく膨張・収縮し、電極構造を破壊するため、長期安定性に課題がある。一般にリチウムイオン電池では、初回充電時に負極表面上で電解液が還元分解し電極表面に堆積する。この堆積被膜が電解液の連続的な分解を抑制し電池性能を左右する。しかしSi系材料を用いた場合では充放電に伴う膨張・収縮が大きいいため、被膜に亀裂が生じる。これによりSiと電解液との接触面が充放電の度に新生し、電解液の過剰な分解を引き起こす。また、Siの体積変化により電極が基板から剥離し電子伝導経路が消失することで、容量の著しい劣化にも繋がる。従って、Si系負極における電極/電解液界面反応の理解は極めて重要となる。

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)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、学術誌に発表している[1]。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[2]。前回のBL46XUの利用課題(課題番号2021B1874)において我々は、電極活物質にカーボンコートSiO₂、結着剤にCLPAを使用した電極とそのマチュレーション電極(M-CLPA)における不動態被膜の影響をHAXPES測定によって調査を行った。結着剤にCLPAを使用した場合では、従来のポリフッ化ビニリデン(PVdF)を使用した場合と比較して、結着剤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を形成していることが示唆された。さらにマチュレーション処理により充放電後の電極の表面組成が変化することを確認でき、CLPA結着剤とマチュレーション処理がカーボンコートSiO₂電極/電解液界面反応に影響を与えていることが明らかになった。

そこで本課題では、繰り返し充放電に伴う各電極の表面組成変化に着目し、CLPA結着剤とマチュレーション処理がカーボンコートSiO₂電極の不動態被膜の形成に与える影響の更なる調査をHAXPES測定を用いて行った。

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カーボンコート 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。作用極にはカーボンコート SiO 電極、対極には Li 金属、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ /炭酸エチレン：炭酸ジメチル(EC:DMC、 1:1 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 5, 40 サイクル充放電を行った。その後セルを解体し、カーボンコート 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。

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 を結着剤に用いたカーボンコート SiO 電極、及びそのマチュレーション電極の充放電前、5 サイクル後、48 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[3]。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 を用いた場合に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。充放電後のスペクトルに着目すると、PVdF を用いた場合に活物質由来のピークは確認できなかった。これは充放電に伴い過剰に電解液が分解し、その分解物がカーボンコート SiO 上に堆積したのだと考えられる。CLPA を用いた電極ではサイクル経過に伴い低結合エネルギー側にシフトし、完全には脱リチウム化されていないカーボンコート SiO の存在が示唆されたが、マチュレーション有無でのスペクトル形状、強度に大きな違いは見られなかった。これより、カーボンコート SiO の化学状態はマチュレーション処理の有無で変化は起きず、サイクル経過に伴って徐々にカーボンコート SiO の Li 化/脱 Li 化の可逆性が低下することが示唆された。

Figure 2 に、PVdF, CLPA を結着剤に用いたカーボンコート SiO 電極、及びそのマチュレーション電極の充放電前、5 サイクル後、48 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 を用いた場合には 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[4]。充放電サイクル後のスペクトルに着目すると、286–290 eV 付近に電解液分解物由来のピークが新たに確認できた[4]。PVdF を用いた電極では 48 サイクル後のスペクトルにおいて、電解液分解物由来のピーク強度が最も強く、連続的な電解液分解が起こっていることが示唆された。CLPA を用いた電極のマチュレーション処理の有無で比較を行うと、マチュレーション未処理電極では 5 サイクル後のスペクトルと比較して、電解液分解物由来のピーク強度が増加した。一方でマチュレーション処理電極ではサイクル経過後もピーク強度、スペクトル形状に殆ど違いが見られなかった。このことから、マチュレーション処理によって電極構造が安定化し、過剰な電解液分解が抑制されたのだと考えられる。

Figure 3 に各電極の C, O, F, Si, P 1s スペクトルから求めた、5, 48 サイクル後における原子数比の半定量結果を示す。半定量化時の各元素の相対感度係数は JASRI の安野らによって報告されている値を使用した[5]。マチュレーション未処理電極では 5 サイクル後から 48 サイクル後にかけて、C, O の比が増加し F の比が減少した。これは電極表面の不働態化が不十分であり、サイクル経過に伴って電解液溶媒が分解したのだと考えられる。一方マチュレーション処理電極では、5 サイクル後から 48 サイクル後にかけて原子数比は殆ど変化しておらず、サイクル初期に形成された不働態被膜がマチュレーション処理による電極構造安定化によって、安定に維持されていると考

えられる。

このように本課題では、HAXPES を用いることでマチュレーション処理による表面被膜構造の形成過程の違いを明らかにした。不働態被膜の形成・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

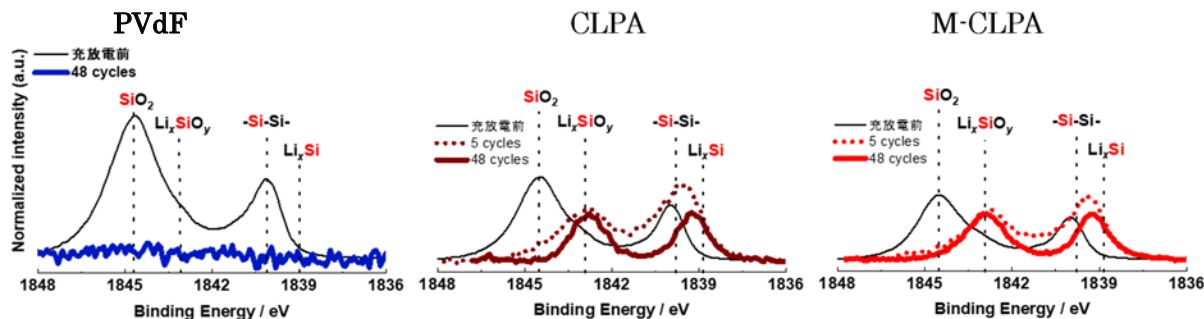


Figure 1 HAXPES spectra of Si 1s for C-SiO composite electrodes before cycle, after 5 and after 48 cycles.

C 1s

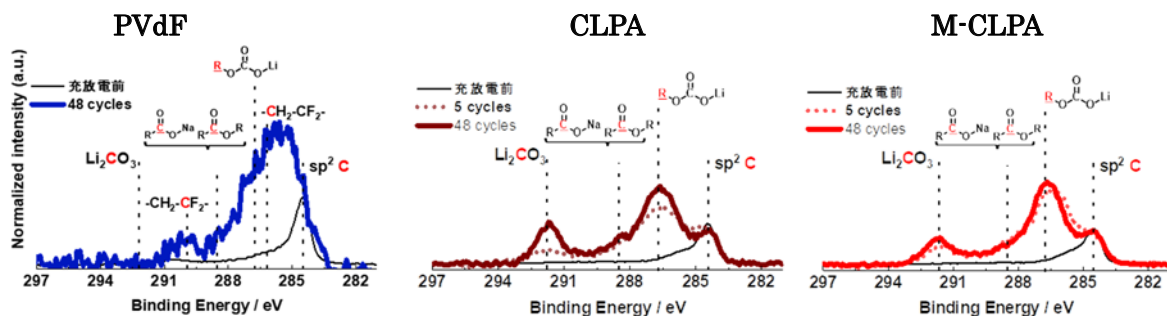


Figure 2 HAXPES spectra of C 1s for C-SiO composite electrodes before cycle, after 5 and after 48 cycles.

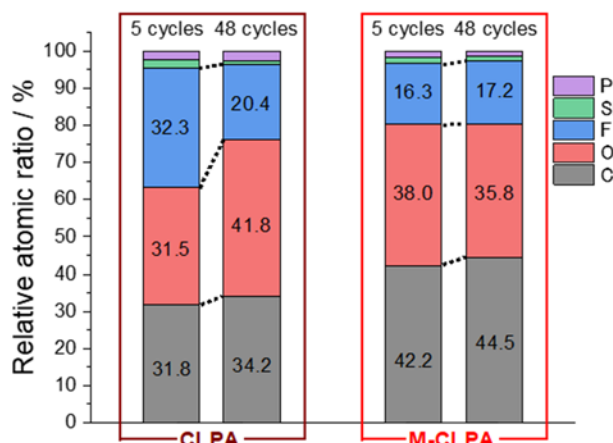


Figure 3 Relative atomic ratio to sp^2 carbon at standard and matured C-SiO composite electrodes surface.

参考文献：

- [1] S. Aoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2245 (2015).
- [2] C. R. Hernandez *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **8**(6), 1701787 (2017).
- [3] T. Mochizuki *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 6343(2017).
- [4] M. Nie *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1001 (2015).
- [5] S. Yasuno *et al.*, *Surf Interface Anal.*, **50**, 1191(2018)