

2012B1184

BL46XU

## HAXPES による LiFSI 添加電解液を用いた リチウムイオン二次電池の電極表面解析 Analysis of the Electrode Surface with LiFSI-containing Liquid Electrolyte in Lithium Ion Secondary Battery by HAXPES

平田和久、水野弘行、柴田慎弥、小川 賢、久保田是史、栗山明子、伊藤広一  
Kazuhiisa Hirata, Hiroyuki Mizuno, Shinya Shibata, Satoshi Ogawa, Korefumi Kubota, Akiko Kuriyama,  
Hirokazu Ito

株式会社日本触媒  
Nippon Shokubai Co., Ltd.

リチウム ビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) はリチウムイオン電池の主電解質としてだけでなく、添加剤として使用することにより電池の性能を向上させることができる。本検討では LiFSI をリチウムイオン電池の添加剤として使用し、満充電状態での高温保存試験を行った。高温保存試験の結果、LiFSI を添加することにより電池の容量維持率を向上させることが可能であった。また、保存試験後の正極を XPS および HAXPES による分析を行った結果、LiFSI の添加により正極最表面のコバルト原子の価数変化が生じないこと及び正極上の堆積物が低減することが確認された。

**キーワード：** リチウムイオン電池、リチウム塩、LiFSI、リチウム ビス (フルオロスルホニル) イミド、HAXPES、XPS

### 背景と研究目的：

近年、二酸化炭素の排出量の削減や資源制約の高い石油の依存から脱するために、リチウムイオン電池を搭載したハイブリッド自動車や電気自動車の開発が急速に進められている。また昨今の電力事情から、電力需要の少ない夜間に発電した電力を蓄電し、需要の多い昼間に放電することにより電力負荷を平準化する大型定置型蓄電システムの開発も進んでいる。このようにリチウムイオン電池の大型化が期待されているが、性能や安全性、コスト面で課題が多いのが現状である。

現在リチウムイオン電池のリチウム塩としては六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) が一般的に用いられている。しかしながら LiPF<sub>6</sub> は熱安定性が低く、電池の性能や安全性を低下させる要因となる五フッ化リン (PF<sub>5</sub>) やフッ化水素等を発生させることが知られている。これらの課題を克服するリチウム塩が開発されているが、最も有望なリチウム塩がリチウム ビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) である。LiFSI は、高熱安定性、高イオン伝導率を示すことなどから、現行の電池を凌駕する性能を示す電池の登場が期待されている[1,2]。

LiFSI は主電解質として使用するだけでなく、添加剤として用いることによっても寿命、高速充放電、高温保存特性、膨れの抑制などの電池性能を向上させることが可能である[3]。一般的な添加剤はある特定の性能のみを向上させることを目的に使用されるため、リチウムイオン電池には複数の添加剤が使用され、高コストの一因となっている。LiFSI は複数の特性を向上させることが可能であるため、電池の性能を向上させるだけでなく、添加剤の種類・使用量を減少させることにより電池の低コスト化にも寄与する。我々は、LiFSI を添加剤として用いることにより、負極に LiFSI 由来の被膜を生成し、負極上への電解液等の分解生成物による堆積を抑制していることを報告している[4]。コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) を正極に用いた電池においては、LiCoO<sub>2</sub> の最表面が還元され結晶構造が変化することにより Li イオンの脱挿入が阻害され、電池性能が劣化することが報告されている。LiFSI は正極にも被膜を生成するため、この LiCoO<sub>2</sub> の価数変化による劣化を抑制することが期待される。

本検討においては、深部まで分析が可能な HAXPES 及び通常の XPS(Mg Kα)を用いることにより、LiFSI の添加がコバルト酸リチウムの最表面の結晶構造へ与える影響を確認した。また、分析深度の異なる 2 種類の分析を行うことにより、正極上に生成する被膜成分の厚さに関する考察

も行った。

#### 実験：

コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>)、天然黒鉛、ポリエチレン製セパレーターおよび、LiPF<sub>6</sub>のみからなるカーボネート系電解液または LiFSI および LiPF<sub>6</sub> を含有するカーボネート電解液を用いてラミネートセル (試験セル) を作製した。LiPF<sub>6</sub>のみからなるカーボネート系電解液を用いた電池を電池(A)、LiFSI および LiPF<sub>6</sub> を含有するカーボネート電解液を用いた電池を電池(B)とした。試験セルを初期充放電によりエージングしたのち、4.2 V まで充電し、80°C にて1週間の高温保存試験を行った。高温保存後に放電を行い、セルの容量維持率を算出した。

高温保存後の試験セルをアルゴン雰囲気グローブボックス中で解体し、正極を取り出した。得られた電極をジメチルカーボネートにて洗浄後、トランスファーベッセルにより大気暴露せずに BL46XU の HAXPES 装置及び通常の XPS 装置に導入し測定を行った。試験条件は以下のとおりである。なお、本測定は試料のチャージアップにより良好な HAXPES スペクトルを得ることができなかつたため、測定条件の最適化に多くの時間を費やした。このため、予定していた全サンプルを測定することができず、2水準のみの測定となった。

#### XPS

装置：日本電子製 JPS-9000MX  
アナライザー：日本電子製 静電半球型  
励起エネルギー： $h\nu=1.25\text{ keV}$  (Mg K $\alpha$ )  
測定温度：室温  
分解能：900 meV(Ag 3d  $s_{1/2}$ )

#### HAXPES

測定装置：BL46XU  
アナライザー：VG SCIENTA R4000  
励起エネルギー： $h\nu=7.94\text{ keV}$   
測定温度：室温  
分解能：250 meV(Au Fermi edge)

パスイネルギー：200 eV  
スリット形状：curved 0.5 mm  
TOA：80°  
エネルギー較正方法：Au 4f

#### 結果および考察：

##### 高温保存試験

Table.1 に LiPF<sub>6</sub>のみを用いた電池(A)および LiFSI を添加剤として用いた電池(B)の高温保存前の充電容量、高温保存後の放電容量および容量維持率を示す。高温保存前は、LiFSI の添加の有無で同等の容量を示した。高温保存後には、LiFSI を添加しなかつた電池(A)の容量維持率は 44.7%、LiFSI を添加した電池(B)は 48.6%と、LiFSI を添加することにより容量維持率が向上した。

Table 1. 電池(A)および電池(B)の高温保存試験結果

	高温保存前充電 容量(mAh/g)	高温保存後放電 容量(mAh/g)	容量維持率※ (%)
電池(A)	148.5	66.4	44.7
電池(B)	147.9	71.8	48.6

※容量維持率 = (高温保存後の放電容量) / (高温保存前の充電容量) × 100

#### XPS 及び HAXPES 測定

高温保存前後の正極の Co 2p 軌道の HAXPES 測定結果を Fig.1(a)および(b)に示す。LiPF<sub>6</sub>のみを用いた電池(A)、LiFSI を添加剤として用いた電池(B)ともに、高温保存後も 794 eV に Co 2p<sub>1/2</sub> (Fig.1(a))、779 eV に Co 2p<sub>3/2</sub> (Fig.1(b)) に相当するピークが確認できた。またこれらのピークは同じ位置に観測されており、いずれの電池でもコバルト原子の原子状態は同じであることがわかる。このことから本検討における電池(B)の性能改善は、LiCoO<sub>2</sub> の価数変化による劣化抑制では説明できないことが示唆された。

通常の XPS (Mg K $\alpha$ ,  $h\nu=1.25\text{ keV}$ ) で測定した結果を Fig.2 に示す。XPS 測定においては、電池(A)では Co 2p<sub>1/2</sub>、Co 2p<sub>3/2</sub> ともピークは確認されなかつたが、LiFSI を用いた電池(B)では 796 eV および 782 eV 付近にそれぞれ Co 2p<sub>1/2</sub>、Co 2p<sub>3/2</sub> に帰属されるピークが確認された。前述のとおり、

HAXPES 測定においては、電池(A)、電池(B)ともに、Co 2p<sub>1/2</sub>、Co 2p<sub>3/2</sub>に相当するピークが明確に確認されている。電池 (A)は正極表面上の被膜層が厚く、LiCoO<sub>2</sub> 由来のコバルト原子は被膜層内部に存在するため、被膜層の表層部しか分析できない XPS ではコバルト原子の存在が確認できなかったと考えられる。一方で LiFSI を用いた電池(B)では、電極表面上の被膜層が薄いため、より表面敏感な XPS でも活物質由来のコバルト原子が確認されたと考えられる。

電池(B)の F 1s スペクトル (Fig. 3.(b)) からは LiPF<sub>6</sub> に帰属される成分 (687.5 eV) に加え、LiF (685.5 eV) が多く観測された。LiF は LiFSI を含む電解液を用いた電池からは多く検出されることが報告されている。また、電池(B)の S 1s の HAXPES スペクトル (Fig. 3.(c)) からもピークが検出された。硫黄原子は LiFSI にしか含まれていないことから、LiFSI 由来の硫黄原子を含む被膜の形成が示唆された。以上より、LiFSI を含む電解液を用いた電池(B)では正極の表面に LiFSI 由来の被膜層を形成していることが確認された。

電池の電極表面上に存在する被膜層は電解液やリチウム塩の分解生成物が堆積したものである。満充電での 80°C、1 週間という非常に過酷な条件下では、電極上で電解液が分解し堆積する。LiPF<sub>6</sub> のみを用いた電池(A)では電極上での電解液の分解が促進され、分解生成物が多く電極上に堆積した。一方、LiFSI を添加した電池(B)で LiFSI 由来の被膜を正極上に生成し、この被膜が電解液の分解を抑制し、正極表面上への分解生成物の堆積を減少させたと考えられる。このように LiFSI は負極だけでなく正極にも被膜を生成し、電池の性能を向上させることを確認した。

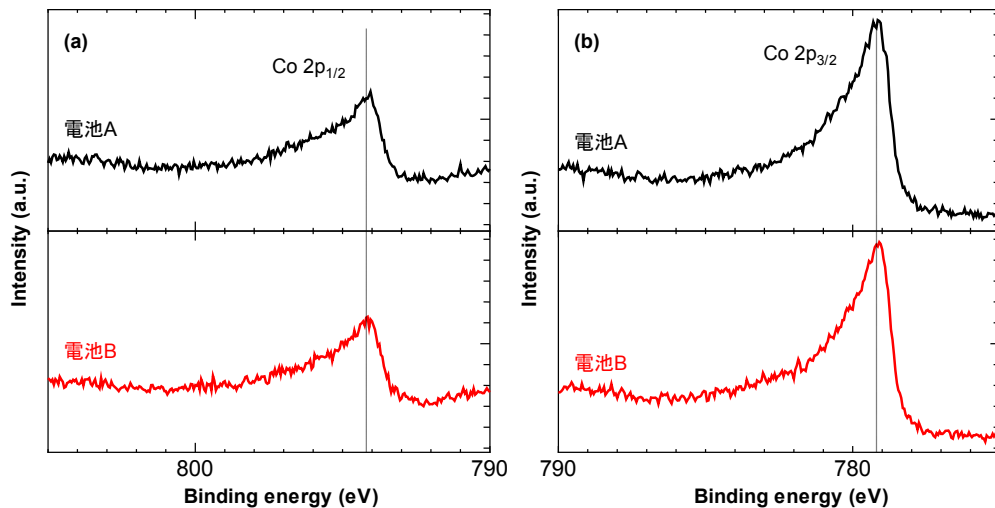


Fig. 1. 電池(A)および電池(B)の高温保存後の Co 2p<sub>1/2</sub> 軌道(a)および Co 2p<sub>3/2</sub> 軌道(b)の HAXPES スペクトル

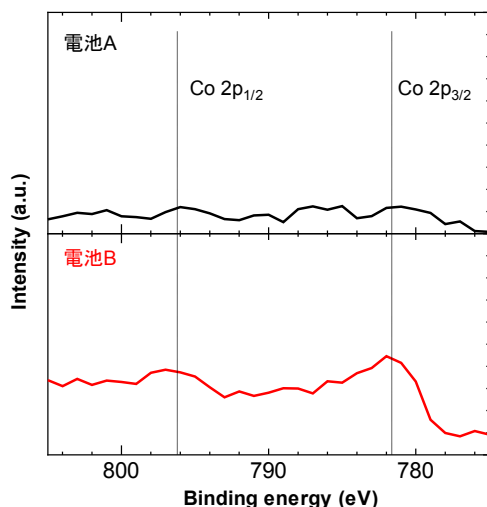


Fig. 2. 電池(A)および電池(B)の高温保存後の Co 2p 軌道の XPS スペクトル

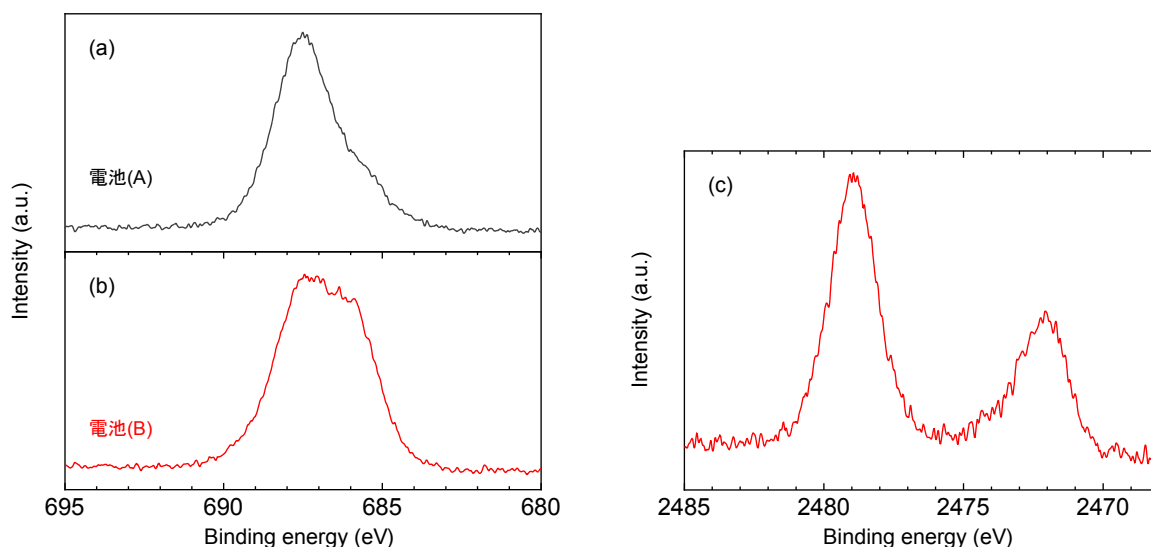


Fig. 3. 電池(A)および(B)の高温保存後の S 2p 軌道(a、b)、電池(B)の F 1s 軌道(c)の HAXPES スペクトル

#### 今後の課題：

本測定においては、非破壊で深部まで測定できる HAXPES を用いることにより、リチウムイオン二次電池の電極表面解析に重要な表面皮膜や分解生成堆積物だけでなく、その内部に存在する活物質の情報を得られることが分かった。

本実験において得られた測定条件を用いて、利用課題 2013A1296 にて LiFSI を含む電解液が電極表面に生成する被膜や活物質表面に与える影響に関して詳細に分析を行った。その結果は 2013A1296 の報告書[5]にて報告している。

#### 参考文献：

- [1] Hong-Bo Han, *Journal of Power Sources* **196**, 3623 (2011).
- [2] K. Zaghbi, *Journal of Power Sources* **216**, 192 (2012).
- [3] 佐藤信平 他、電気化学会第 79 回大会予稿集 2C05 (2012)
- [4] 平田和久 他、電気化学会第 79 回大会予稿集 2C06 (2012)
- [5] 平田和久 他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集 section B 早期公開。

©JASRI

(Received: March 28, 2017; Early edition: September 22, 2017;

Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)