

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(II) Analysis of the Electrode Surface with LiFSI-containing Liquid Electrolyte in Lithium Ion Secondary Battery by HAXPES(II)

平田 和久, 水野 弘之, 小島 貴之, 久保田 是史, 栗山 明子, 伊藤 広一
Kazuhiisa Hirata, Hiroyuki Mizuno, Takayuki Kobatake, Korefumi Kubota, Akiko Kuriyama, Hirokazu Ito

株式会社日本触媒
NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

LiFSI を含む電解液を用いた電池は、 LiPF_6 のみからなる電解液を用いた電池と比較して高い高温保存特性を示した。メカニズムを解析するため通常の XPS および HAXPES を用いて電極の表面分析を行った。その結果、LiFSI を含む電解液を用いた電池は負極および正極に LiFSI 由来の被膜を生成し、電解液の分解を抑制していることが分かった。

キーワード： リチウム ビス（フルオロスルホニル）イミド、LiFSI、HAXPES、SEI

背景と研究目的：

近年、二酸化炭素の排出量削減や資源制約の多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活発に行われている。また、スマートフォン、タブレット端末をはじめとする携帯機器の性能向上が著しい中、電池の高容量化が携帯機器用の小型電池においても求められている。高容量化の最も有望な手法の一つが電池の高電圧化である。高電圧化することにより、正極活物質の単位体積当たりの容量を向上させるだけでなく、電力容量も向上させることができる。しかしながら、電池を高電圧化すると電池の劣化が早くなるという課題があった。

近年、リチウム ビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）を含む電解液を用いることにより、リチウムイオン電池の特性が向上することが報告されている^[1,2,3]。我々は LiFSI を含む電解液を高電圧電池に用いることにより、サイクル特性、高温保存特性等を改善できることを確認している^[4]。しかしながら、そのメカニズムに関しては不明な部分が多かった。

リチウムイオン電池のメカニズムを解析するには電極表面の分析が有効な手法である。通常の XPS では軟 X 線を用いているため検出深度が浅く、ごく表層の原子の状態の情報が得られる。しかしながら、被膜層が比較的厚い電極の分析においては XPS では被膜層の奥の活物質の情報は得られず、被膜層の表層の情報のみが得られる。一方、硬 X 線を用いる HAXPES は検出深度が深いので、非破壊で「より内部」や「埋もれた界面」の化学状態解析が可能である。被膜層が比較的厚い場合にも、その奥の活物質の情報まで得ることができる。

本検討においては、検出深度の異なる XPS および HAXPES を用いて高温保存後のリチウムイオン電池の電極の表面分析を行うことにより、LiFSI 含有電解液が活物質および被膜層へ与える影響を詳細に検討した。

実験：

コバルト酸リチウム、黒鉛、セパレータおよび、 LiPF_6 のみからなるカーボネート系電解液または LiFSI および LiPF_6 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を作製した。LiFSI のみからなる電解液を用いたセルを電池 (A)、LiFSI を含む電解液を用いたセルを電池 (B) とした。セルを初期充放電によりエージングしたのち、4.4 V まで充電し、60°C にて 3 日間の高温保存試験を行った。試験項目として、高温保存後の OCV (Open Circuit Voltage)、残存容量 ([試験後の放電容量]/[試験前の放電容量])、レート特性 ([試験後の 3C 放電容量]/[試験後の 0.2C 放電容量]) を評価した。

高温保存試験後のセルをアルゴン雰囲気グローブボックス中で解体し、正極および負極を取り出した。得られた電極をジメチルカーボネートで洗浄後、トランスファーベッセルにより大気

暴露せずに通常の XPS 装置および BL46XU の HAXPES 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、電極表面被膜層の内側にある活物質の信号強度が予想以上に弱かったため、十分な S/N 比、分解能を得るために当初予定していた測定時間より 3 倍程度の時間を要した。その結果、申請したすべてのサンプルを測定できなかった。本報告書においては測定が完了した高温保存試験後の結果について詳細に報告する。

XPS

装置：日本電子社製 JPS-9000MX
 アナライザー：日本電子社製 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 $5/2$)

HAXPES

測定装置：BL46XU
 アナライザー：VG SCIENTA 社製 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)

パスエネルギー：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：

高温保存試験結果

図 1 に高温保存後の電池特性を示す。LiFSI を含む電解液を用いた電池(B)は、高温保存後の OCV、残存容量、レート特性のいずれにおいても LiPF₆ のみからなる電池(A)と比較して良好な特性を示した。

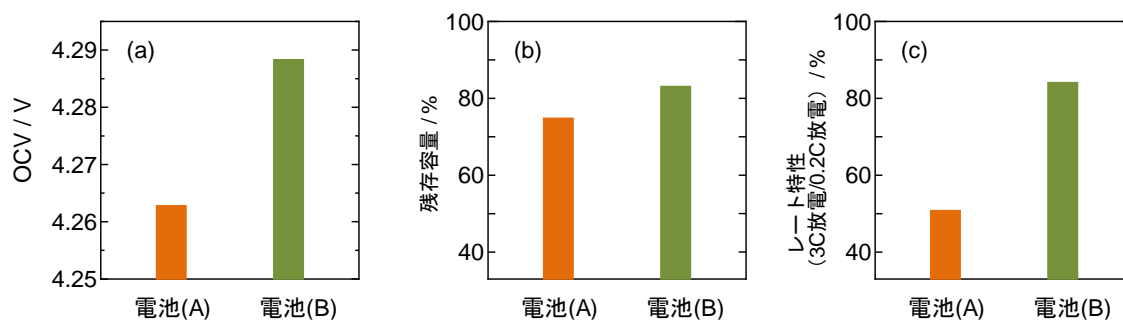


図 1 高温保存後の(a)OCV、(b)残存容量、(c)レート特性

表面分析 (負極)

図 2 に電池(A)と電池(B)の XPS および HAXPES の C 1s スペクトルの測定結果を示す。XPS 測定においては、電池(A)、電池(B)ともにグラファイトのピーク (283 eV) が炭化水素のピーク (284.6 eV) と比較して小さく観測されており、電解液の分解による炭化水素成分を含む被膜層が活物質であるグラファイト上に形成されていることが示唆された。一方、HAXPES 測定においては、電池(A)では XPS と同様に炭化水素のピークが強く観測されたのに対し、電池(B)ではグラファイトのピークが強く観測された。より検出深度の深い HAXPES 測定においてグラファイトのピーク強度が高く観測されたことから、LiFSI を含む電池(B)に生成した負極上の被膜は電池(A)よりも薄い

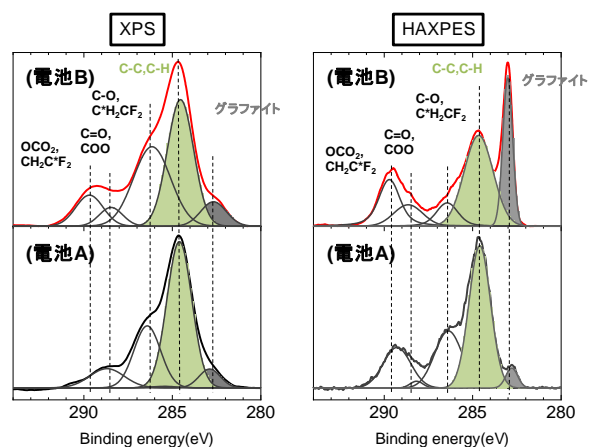


図 2 負極の XPS および HAXPES の C 1s スペクトル

ことが
分かった。

一般的に炭化水素成分を含む被膜は溶媒が電極上で分解して生成する。LiFSI を含む電解液を用いることにより高温保存中の電解液の分解が抑制されたため、電池(B)は電池(A)よりも高いOCVおよび残存容量を示したと考えられる。また、負極上に生成した被膜も薄いため、抵抗の上昇が抑制されレート特性も向上したと考えられる。

図3に電池(B)のS 2p_{3/2} (XPS) および S 1s (HAXPES) スペクトルの測定結果を示す。XPS および HAXPES 測定の結果、硫黄原子が負極上に確認されたことから、LiFSI 由来の被膜が負極上に形成されていることが確認された。また、LiFSI 由来の SO_x (XPS : 169 eV、HAXPES : 2478 eV) だけでなく、SO_x が還元された電子状態が複数確認された (XPS : 161 eV、163 eV、HAXPES : 2469 eV、2471 eV)。S-P 結合 (XPS : 166 eV、HAXPES : 2475 eV) と思われるピークも確認されたことから、LiFSI と LiPF₆ とが反応して生成したと推測される成分が被膜に含まれていることも分かった。

図4にF 1s スペクトルの測定結果を示す。LiFSI を含む電池(B)の被膜は電池(A)よりもLiF を多く含むことが分かった。また、HAXPES の方がXPS よりもLiF の強度が強く、より深部の電極表面に近い部分にLiF が多く存在することが示唆された。電池(B)はLiFSI 由来の F-SO₂ 結合からなる成分を含むことも確認された。

以上のとおり、LiFSI を含む電池(B)の負極表面上の被膜はLiFSI が還元分解することにより生成する特異的な成分で構成されることが分かった。Piper らは、DFT 計算によりLiFSI が還元状態では素早くF と SO₂ に分解しLiF および SO_x や硫黄成分を含む被膜層を形成することを報告している^[5]。また、LiFSI が還元分解して生成するLiF を含む被膜が電池の性能を向上させることも報告されている^[5,6]。本検討においても、LiFSI 由来の特異的な被膜が負極上で形成され、高温・高電圧下においても電解液の分解を抑制したと考えられる。

表面分析 (正極)

図5に正極のC 1s スペクトルのXPS および HAXPES の測定結果を示す。いずれの測定においても導電助剤由来のグラファイトが強く検出されており、正極上の電解液の分解物由来の被膜は比較的薄いことが分かった。XPS 測定の結果、LiFSI を含む電池(B)の炭化水素成分 (284.6 eV) の強度が電池(A)よりも小さいことから、

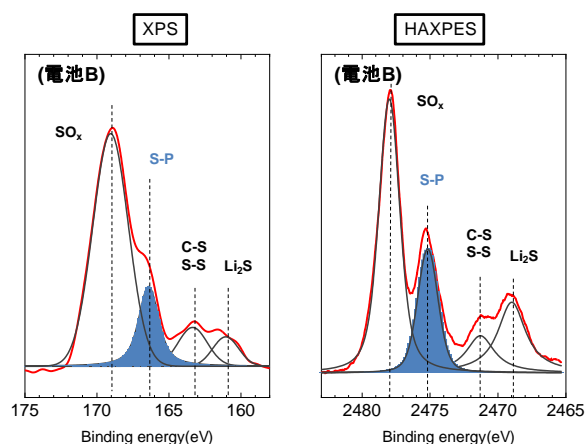


図3 負極のXPS (S 2p_{3/2}) および HAXPES (S 1s) スペクトル

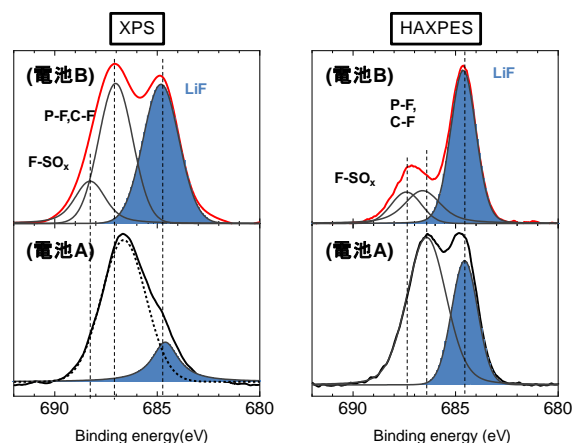


図4 負極のXPS および HAXPES のF 1s スペクトル

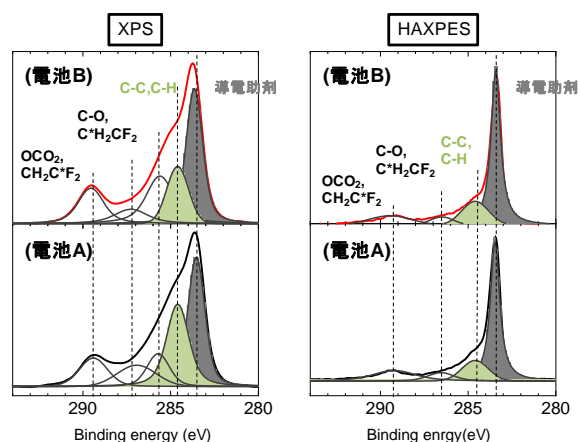


図5 正極のXPS および HAXPES のC 1s スペクトル

正極においても電池(B)の電解液の分解が抑制されていることが示唆された。負極と同様に、電池(B)の電極上の薄い被膜が高温保存後の良好な OCV、残存容量、レート特性をもたらしたと考えられる。

図 6 に電池(B)の S $2p_{3/2}$ (XPS) および S $1s$ (HAXPES) スペクトルの測定結果を示す。いずれの測定においても硫黄成分が検出され、正極においても LiFSI 由来の被膜が生成していることが確認された。SO_x (XPS : 169 eV、HAXPES : 2478 eV) だけでなく、SO_x が還元されたと思われる電子状態のピークも確認された (XPS : 163 eV、HAXPES : 2471 eV)。また負極と同様に、2474 eV 付近に S-P 結合に帰属されると推測されるピークが観測された。

図 7 に正極の Co $2p_{3/2}$ スペクトルの XPS および HAXPES 測定結果を示す。電池(B)からはコバルトの酸化物に帰属されるピークのみが観測されたが、LiPF₆のみからなる電池(A)の XPS 測定では CoF₂ のピーク (782 eV) が確認された。LiPF₆は電解液中の微量の水分と反応し HF を生成することが知られており、電解液中の HF と LiCoO₂ が反応して CoF₂ が生成したと考えられる。電池(B)は LiFSI を含むため HF の発生が抑制された結果、LiCoO₂ 表面のフッ素化が進行せず CoF₂ が生成しなかったと推測される。正極表面に CoF₂ が生成すると、リチウムイオン電池の抵抗が上昇する。電池(B)では正極の LiCoO₂ 表面に CoF₂ 層が生成していないことも、高いレート特性の要因であると考えられる。

まとめ

LiFSI を含む電解液を用いた電池(B)の表面分析の結果、負極および正極のいずれからでも LiFSI 由来の成分を含む被膜が存在することが確認された。これらの被膜が高電圧・高温保存下でも効果的に電解液の分解を抑制し、電池の性能を向上させたと考えられる。また、LiFSI を用いることにより正極のコバルト表面のフッ素化を抑制していることも確認された。

今後の課題：

本検討においては、XPS と HAXPES を併用することにより、非破壊で電極上の被膜および活物質表面の深さ方向の情報が得られることが確認され、リチウムイオン電池の電極表面の分析手法として非常に強力な手法であることが分かった。

今後は同様の手法を用い、LiFSI を用いることにより向上することを確認しているサイクル特性や低温特性のメカニズムを解明したいと考えている。

参考文献：

- [1] H. B. Han *et al.*, *Journal of Power Sources*, **196**, 3623 (2011).
- [2] K. Zaghbi *et al.*, *Journal of Power Sources*, **216**, 192 (2012).
- [3] 平田和久 他、電気化学会第 79 回大会予稿集, 2C06 (2012).

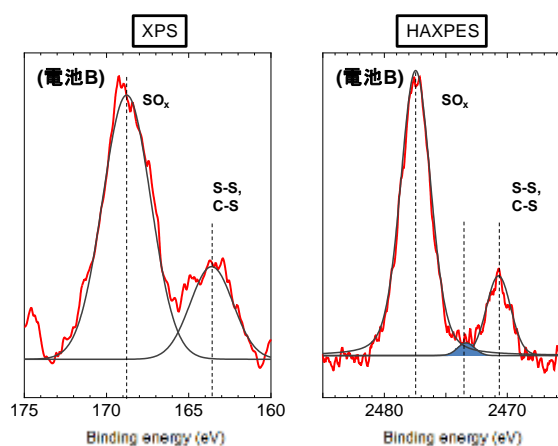


図 6 正極の XPS (S $2p_{3/2}$) および HAXPES (S $1s$) スペクトル

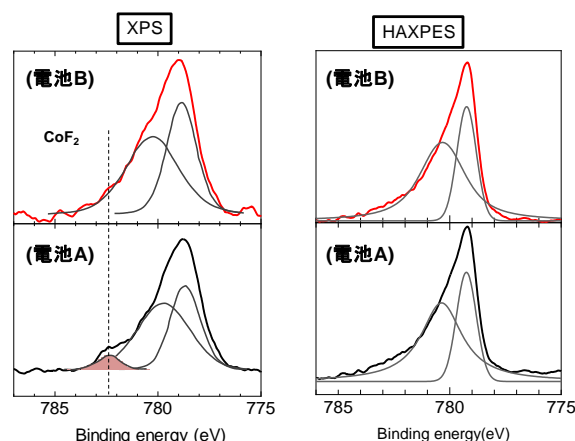


図 7 正極の XPS および HAXPES の Co $2p_{3/2}$ スペクトル

- [4] 平田和久 他、第 54 回電池討論会予稿集, 1F15 (2013).
[5] M. Piper, D. *et al.*, *Nat. Commun.*, **6**, 6230 (2015).
[6] K. Edström *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9829 (2013).

©JASRI

(Received: September 16, 2016; Early edition: March 24, 2017;
Accepted: July 18, 2017; Published: August 17, 2017)