

硬 X 線光電子分光法を用いた、メチルメタクリレートと共重合した SBR バインダーをリチウムイオン電池用正極に適用した場合の、充放電の長寿命化及び自己放電抑制機構の解明

**Elucidation of Long-Life and Self-Discharge Suppression Mechanisms of the Positive Electrodes with SBR Binder Copolymerized with Methyl Methacrylate for Lithium-Ion Batteries by Using Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy**

久保田 圭<sup>a</sup>, 阿部 善也<sup>a</sup>, 梅澤 拓磨<sup>a</sup>,

松山 貴志<sup>b</sup>, 安野 聡<sup>c</sup>, 駒場 慎一<sup>a</sup>

Kei Kubota<sup>a</sup>, Yoshinari Abe<sup>a</sup>, Takuma Umezawa<sup>a</sup>,

Takashi Matsuyama<sup>b</sup>, Satoshi Yasuno<sup>c</sup>, Shinichi Komaba<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学, <sup>b</sup>日本エイアンドエル (株), <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Nippon A&L Inc., <sup>c</sup>JASRI

リチウムイオン電池の充放電特性は主に正・負極で決まり、電極作製に使用する結着剤によっても左右されることが知られている。我々は LiCoO<sub>2</sub> 正極に SBR 系結着剤を使用し、メチルメタクリレートと共重合した SBR 系結着剤によって、充放電特性が向上することを明らかにした。本研究では、LiCoO<sub>2</sub> 電極表面への結着剤による影響を硬 X 線光電子分光法を用いて調べ、メチルメタクリレートと共重合した SBR 系結着剤では充放電中電極表面に堆積した電解液分解物が不動態被膜として機能し、電池の自己放電を抑制することがわかった。

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

**背景と研究目的:**

リチウムイオン電池は携帯電子機器の電源を初めとして電気自動車や大型電力貯蔵システムにも利用されつつあり、需要の増加と共に更なる高性能化が求められている。特に小型携帯電子機器には高電圧かつ高容量型電池が必要であり、従来から正極材料として使用されている LiCoO<sub>2</sub> をより高電位まで充電する取り組みがなされている。これまでは 4.2 V 以上の高電位では活物質表面で電解液が酸化分解するため、上限充電電圧及び作動電圧、可逆容量が制限されていた。そこで近年では、活物質表面を金属酸化物で被覆し、電解液との接触を断ち、電解液の分解を抑制することで、LiCoO<sub>2</sub> を 4.45 V という高電位まで充電し、可逆的に放電可能とされている。しかし、表面被覆処理はコストの増大につながり、電池用途が高価な小型デバイスに限定される。

そこで我々は、電極活物質を被覆する機能を兼ね備えた機能性結着剤に注目しており、結着剤として一般的に用いられているポリフッ化ビニリデン (PVdF) に代わり、スチレンブタジエン共重合体 (SBR) と増粘剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) を混合した SBR/CMC 結着剤を使用した。結着剤が LiCoO<sub>2</sub> 粒子を被覆することで電解液の酸化分解を抑制し、充放電サイクル寿命が改善することを見出している [1]。さらに我々は、高電圧な充電状態でも自己放電の少ない電極の実現を目指し、従来用いてきた SBR (SBR<sub>std</sub>) を基準として、SBR<sub>std</sub> のスチレン部位半量をメチルメタクリレートで置換した (SMBR)、スチレン部位全量をメチルメタクリレートで置換した (MBR)、スチレン部位 2/3 を 2-ビニルピリジンで置換した (2/3VPL) の 4 種類の SBR を調製し、CMC と混合した SBR/CMC 結着剤として LiCoO<sub>2</sub> 電極に使用した。上限充電電圧である 4.5 V で 7 日間室温下で保持して自己放電試験を行ったところ、従来の SBR<sub>std</sub> 電極よりも SMBR 電極の方が自己放電が少ないことを見出した。結着剤の LiCoO<sub>2</sub> 表面被覆能や被膜形態の異なりによって、LiCoO<sub>2</sub> の自己放電特性に違いが現れたと推測される。そこで本研究では、非破壊かつ電極深部まで分析可能な HAXPES 測定を用いて LiCoO<sub>2</sub> 表面を分析し、結着剤が正極表面被膜に与える影響の解明を目指した。

## 実験：

活物質である  $\text{LiCoO}_2$ 、導電剤アセチレンブラック (AB) 及び結着剤を 80:10:10 もしくは 80:10:2 の重量比で混合し、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、アルミ箔に塗布、乾燥することにより  $\text{LiCoO}_2$  電極を得た。結着剤には PVdF、もしくは SBR/CMC を用いた。SBR/CMC 結着剤は SBR と CMC を 0.5:1.5 の重量比で混合して調製した。その  $\text{LiCoO}_2$  電極を作用極に、負極には 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.%) を用いてコイン型セルを作製し、3.0–4.5 V の電圧範囲で定電流試験を行った。自己放電試験として、6 回目の充電後に開回路で 7 日間室温で緩和し、その後に 3.0 V まで放電した電極を自己放電電極 (以降、self-discharge と表記) とした。さらに、定電流充放電を 50 サイクル行った電極 (50<sup>th</sup> と表記) も調製して比較した。試験後のセルを解体して電極をセルから取り出し、大気圧下の室温で乾燥して測定電極試料を調製した。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、Scineta 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。測定を行った元素は、C 1s, F 1s, O 1s, P 1s, N 1s, Co 2p で、1 元素あたり約 5 分、1 種類の電極を測定するのに約 30 分を要した。得られたデータのエネルギー軸は  $\text{sp}^2$  炭素 (-C-C-) の結合エネルギーを 284.5 eV として校正した。バックグラウンドは Linear 法で推定した。

## 結果及び考察：

Fig. 1 に PVdF, SBR<sub>std</sub>, SMBR を結着剤として用いた  $\text{LiCoO}_2$  電極の Co 2p スペクトルを示す。ここでは結着剤の比較と共に、充放電前 (以降は pristine と表記)、50<sup>th</sup>、self-discharge、の 3 種類の電極状態でも比較する。何れの電極試料でも、780 及び 794 eV 付近に  $\text{LiCoO}_2$  の Co 2p<sub>3/2</sub> と 2p<sub>1/2</sub> 由来のピークが観測された。そのピーク強度は PVdF を用いた電極では高い順に pristine > self-discharge > 50<sup>th</sup> となっており、長時間の高電圧下よりも充放電サイクルを重ねるほど  $\text{LiCoO}_2$  が堆積物で厚く覆われていると推測される。一方、SBR<sub>std</sub> を用いた場合では、ピーク強度が self-discharge 及び 50<sup>th</sup> 電極試料でほぼ等しく、堆積被膜の厚さは自己放電後と 50 サイクル後でほぼ同等であると推測される。SBR 系でもメチルメタクリレート置換体である SMBR を用いた場合では、pristine > 50<sup>th</sup> > self-discharge の順となり、サイクルを重ねるよりも自己放電試験すなわち高電圧下での長時間緩和を行った場合の方が、堆積被膜が厚いことを示唆している。したがって、PVdF と SBR<sub>std</sub> を用いた場合は、電極表面を堆積被膜が覆っても、長時間の高電圧下において溶解している可能性が考えられるが、SMBR を用いた場合は堆積被膜の溶解が前者と比較すると起きにくく、電極表面に堆積しやすい性質をもつと考えている。このような結果は Co のスペクトルだけではなく、Fig. 2 に示す C 1s スペクトルでも同様に得られた。具体的には、いずれの試料でも 284.5 eV に導電助剤の  $\text{sp}^2$  混成 C-C 由来のピークが観測され、そのピーク強度の順序が Co 2p スペクトルと同様に、PVdF を用いた電極では高い順に pristine > self-discharge > 50<sup>th</sup>、SBR<sub>std</sub> を用いた場合には self-discharge と 50<sup>th</sup> 電極ではほぼ等しく、SMBR を用いた場合では pristine > 50<sup>th</sup> > self-discharge の順となった。これは、電極調製時に炭素表面も結着剤で被覆されており、充放電中に電解液等の分解物が堆積する厚みの変化が、上述の  $\text{LiCoO}_2$  表面と同様であることを示唆している。

上記の通り、本研究では HAXPES を用いることで結着剤による高電位正極材料表面における堆積被膜の違いを明らかにした。現時点では、電解液の分解によって形成する堆積被膜の厚みの差によって、自己放電抑制能の違いが説明できると考えている。今後更なる調査によって、被膜形態や成分が電池に与える影響を明らかにし、電池性能向上を目指す。

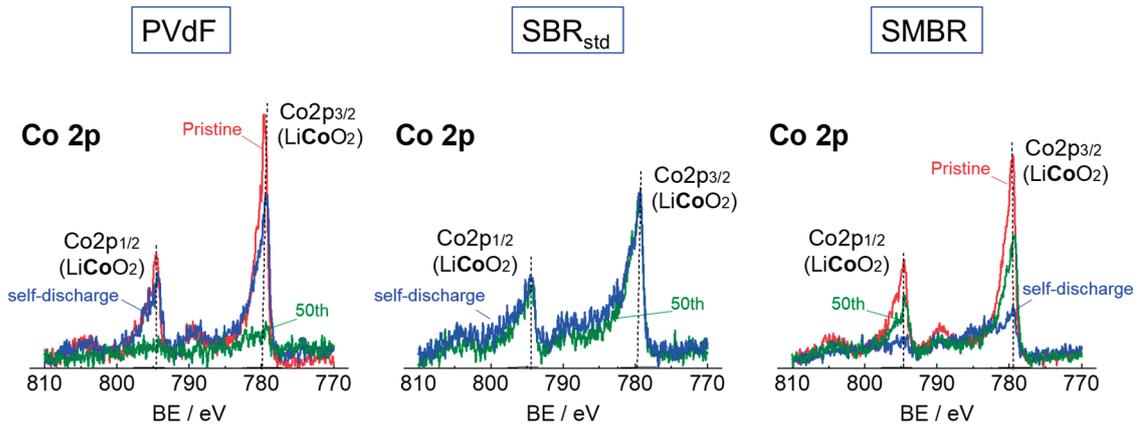


Fig.1 Comparison of Co 2p HAXPES spectra at different electrode states.

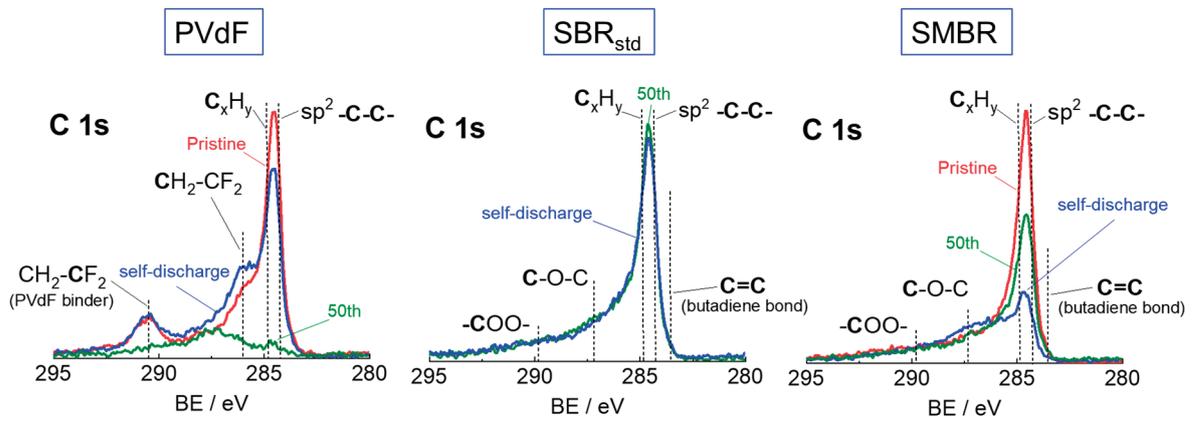


Fig.2 Comparison of C 1s HAXPES spectra at different electrode states.

参考文献：

[1] N. Yabuuchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (4) A538 (2015).