

硬 X 線光電子分光法を用いた、スチレン-アクリルゴム系バインダーを リチウムイオン電池用正極に適用した場合の、充放電の長寿命化機構 及び自己放電抑制機構の解明

Revealing the Mechanism of Improved Cycling Performance of Lithium-ion Batteries by Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy: the Effect of Styrene- acrylic-rubber Binders in Positive Electrode

尹 璐^a, 山崎 正悟^a, 多々良 涼一^a, 松山 貴志^b, 安野 聡^c, 駒場 慎一^a

Lu Yin^a, Shogo Yamazaki^a, Ryoichi Tataru^a, Takashi Matsuyama^b, Satoshi Yasuno^c, Shinichi Komaba^a

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

^a Tokyo University of Science, ^b NIPPON A&L Inc., ^c 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。我々はこれまでに LiCoO₂ 正極にスチレンブタジエン共重合体(SBR)系結着剤を使用し、充放電特性が向上することを明らかにしてきた。本研究ではスチレンと種々のアクリル酸エステルを共重合したスチレン-アクリルゴム(SAR)系結着剤に着目し、LiCoO₂ 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査したところ、充放電中に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、電解液分解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る。エネルギー需要の増加とともに更なる高性能化が求められており、従来から正極材料として使用されているコバルト酸リチウム(LiCoO₂)をより高電位まで利用しようとする取り組みがある。一般的に 4.2 V 以上の高電位では電解液が活物質表面で酸化分解するため、活物質表面を金属酸化物の不動態で被覆して電解液との接触を断ち、電解液の分解を抑制した LiCoO₂ 系リチウムイオン電池が開発されている。しかし、金属酸化物による被覆処理は電極作製コストの増大につながり、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、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)や官能基を導入した SBR 系結着剤と、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 結着剤を使用してきた。これまでに結着剤が LiCoO₂ 粒子を被覆することで電解液分解を抑制し、充放電サイクル寿命が改善することを報告した[1, 2]。一方、SBR 系バインダーは C=C 二重結合を持つことから、高電位での酸化が懸念され、二重結合を持たないアクリルゴム(AR)バインダーにも着目してきた。AR/CMC バインダーを用いた場合、SBR 系と比較してより優れた初期放電容量を示すことを報告している[3]。

本課題では、これまでの SBR 系の知見と AR 系の知見を組み合わせ、スチレンにアクリル酸エステルを導入したラテックスである「スチレンアクリルゴム系ラテックス結着剤(SAR)」を合成した。アクリル酸エステルとしてアクリル酸ブチルを導入したものを SARB、アクリル酸 2-エチルヘキシルを導入したものを SAR2EH と表し、これらの架橋密度の大小によって SARB(high)、SARB(low)、SAR2EH(high)、SAR2EH(low)の 4 種類を結着剤として用いた。それぞれ CMC と混合した SAR/CMC 結着剤を使用して LiCoO₂ 正極の急速充放電特性を評価したところ、低架橋度の SARB(low)、SAR2EH(low) 結着剤を用いた電極はより優れた急速充放電特性を示すことを見出した。これは架橋度が異なることで集電体や活物質、導電剤間の結着性や電解液との親和性が変化し、LiCoO₂ 表面における電解液の分解生成物や堆積量、被膜形態に差異が生じたためであると推測される。そこで、非破壊かつ電極深部まで分析可能な HAXPES 測定を用い、結着剤の組成が電

池用正極の表面堆積物に与える影響を調査した。

実験：

活物質である LiCoO_2 と導電剤アセチレンブラック(AB)を結着剤と重量比で 80:10:10 (PVdF) もしくは 80:10:1 (SAR/CMC)の割合で混合し、*N*-メチルピロリドン(PVdF)または水(SAR/CMC)を分散媒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 LiCoO_2 電極を得た。結着剤には PVdF、もしくは SAR/CMC を用いた。SAR/CMC 結着剤は SAR と CMC を 0.5 : 0.5 (重量比)の割合で混合して調製した。作用極には LiCoO_2 電極、対極には Li 金属、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{炭酸エチレン} : \text{炭酸ジメチル(EC:DMC, 1:1 vol. \%)}$ を使用したコイン型セルを作製し、3.0–4.5 V (Li/Li^+)の電位範囲で 50 サイクル充放電を行った。その後セルを解体し、 LiCoO_2 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 AB 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取出し角 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 sp^2 炭素(-C-C-)の結合エネルギーを 284.5 eV として校正し、強度も同ピークを用いて規格化した。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 もしくは 4 種類の SAR/CMC 結着剤を用いてそれぞれ作製した充放電前の電極 (pristine)、電解液に一日浸漬させ洗浄した電極(soak)、50 サイクル充放電した電極の $\text{Co } 2p$ に対応する HAXPES スペクトルを示す。 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 、 $\text{Co } 2p_{3/2}$ に帰属されるピークがそれぞれ 794.8 eV、779.8 eV 付近に検出されており、どちらも活物質 LiCoO_2 由来であると考えられる。pristine 電極と soak 電極において、SARB(low)バインダーを用いた電極では、活物質の LiCoO_2 由来のシグナルが一番弱いことが確認された。このことから、SARB(low)バインダーは LiCoO_2 粒子表面により均一に被覆されていることが示唆された。一方、50 サイクル後の電極においては、いずれのバインダーを用いた場合でも LiCoO_2 由来のシグナル強度が減少していることから、厚さ数 nm の堆積被膜で覆われていることが示唆される。特に、PVdF を用いた場合には、 LiCoO_2 由来のシグナル強度が減少して、より厚い堆積被膜を生じたと推測される。

次に Figure 2 に、Figure 1 で示した電極の $\text{C } 1s$ に対応する HAXPES スペクトルを示す。PVdF を用いた 50 サイクル後の電極では、 C-C のピーク強度よりも -O-C- と $\text{-CH}_2\text{COO-}$ 由来のピーク強度が強くなり、これらのピークは、電解液溶媒である EC、DMC が酸化分解することで生じるポリカーボネートに起因すると考えられる。一方、SAR 系バインダーを用いた場合では、サイクル前後で電解液溶媒の分解に由来するピーク強度はあまり変わっていないことが分かる。このことから、PVdF 電極と比較してサイクル経過に伴う電解液溶媒の分解が抑制されていると考えられる。

Figure 3 に同じく $\text{F } 1s$ に対応する HAXPES スペクトルを示す。Pristine においては、PVdF バインダーに由来するシグナルしか確認されないが、50 サイクル後の電極では、PVdF と架橋度が高い SAR 系バインダーを用いた場合に、pristine 電極に比べて電解液分解物由来のピーク強度が増大していることが分かる。一方、架橋度が低い SAR 系バインダーを用いた場合では、pristine 電極と 50 サイクル後の電極で電解液分解物由来のピーク強度がほとんど変わっていない。これらのことから、PVdF と架橋度が高い SAR 系バインダーを用いた場合はサイクルを重ねるとともに電解液分解が進行し、分解物の堆積量が増えていくと考えられる。一方、架橋度が低い SAR 系バインダーを用いた場合は初期サイクルで安定な不動態被膜が形成され、以降のサイクルでは不動態被膜の形成により LiCoO_2 と電解液の直接接触が抑制され、電解液分解も抑制されていると予想される。

このように本課題では、HAXPES を用いることで結着剤による正極の表面被膜構造の違いを明らかにした。電解液の分解を抑制する不動態被膜を理解することで、リチウムイオン電池特性の更なる向上につながると期待する。

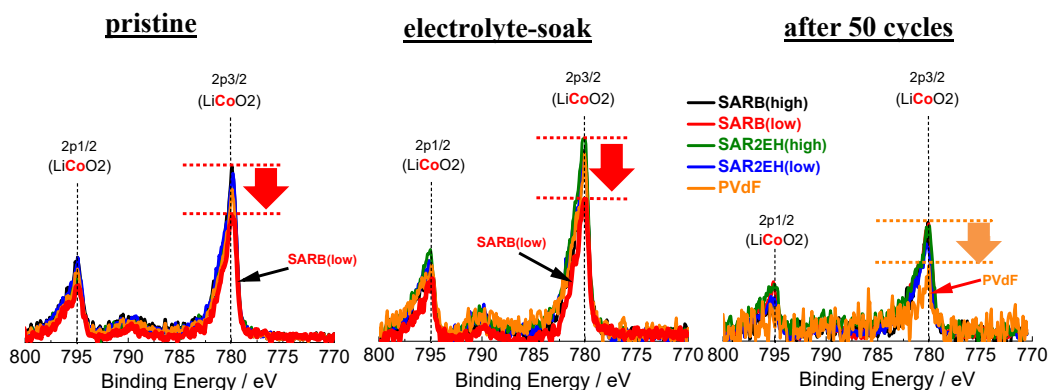


Figure 1 Co2p HAXPES spectra of LiCoO₂ electrodes with different binders before and after battery cycling.

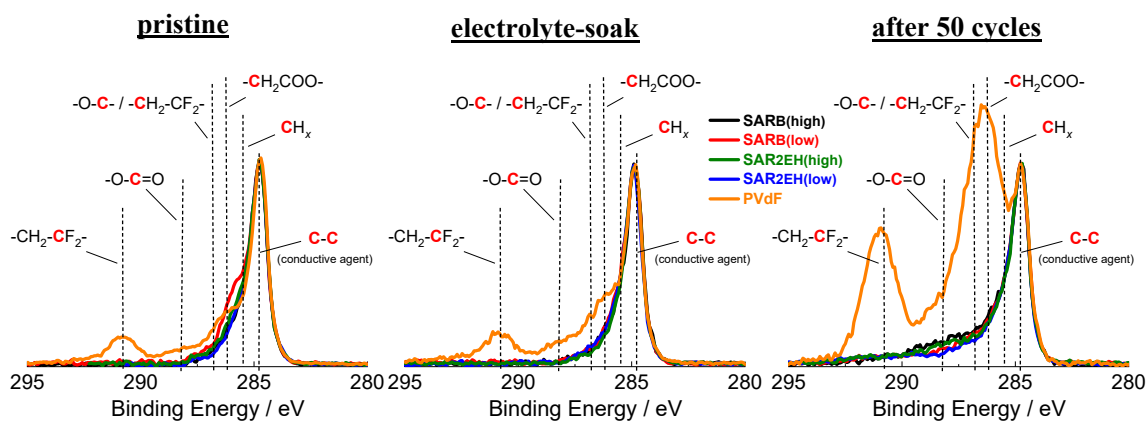


Figure 2 C 1s HAXPES spectra of LiCoO₂ electrodes with different binders before and after battery cycling.

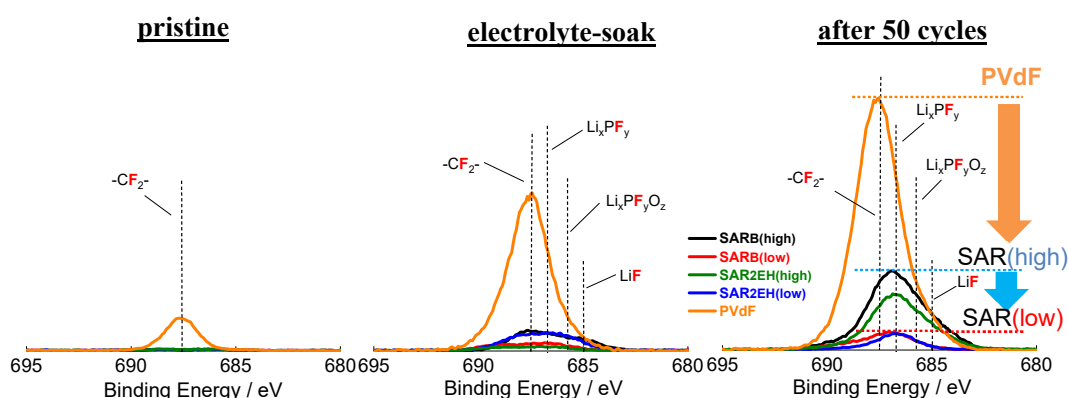


Figure 3 F 1s HAXPES spectra of LiCoO₂ electrodes with different binders before and after battery cycling.

参考文献：

- [1] N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (4), A538 (2015).
- [2] R. Tatara, S. Komaba *et al.*, *ChemElectroChem*, **8**, 4345 (2021).
- [3] S. Hitomi, S. Komaba *et al.*, *ChemElectroChem*, **6**, A5070-A5079 (2019).