

**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 弘行, 小畠 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.

LiPF₆ 電解液と LiFSI 含有電解液を用いて高電圧リチウムイオン電池の高温保存試験を行った結果、LiFSI 含有電解液を用いることにより高温保存後の開放電圧(OCV)の低下の抑制および残存容量の向上が確認された。HAXPES にて電極の表面分析を行ったところ、正極および負極から LiFSI 由来の SEI 層の存在を確認した。また、LiFSI の使用により、電解液の分解生成物の負極上への堆積が抑制されていることが分かった。

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、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求められている。高容量化の有望な手法の一つが電池の高電圧化である。しかしながら、電池を高電圧化すると劣化が早くなるという課題があった。

我々はリチウム ビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)を含む電解液を 4.2 V のリチウムイオン電池に用いることにより、サイクル特性、レート特性、高温保存特性が向上することや、LiFSI が正極または負極にて分解することにより、良好な SEI を形成することを報告している[1][2]。また、LiFSI は、高熱安定性、高イオン伝導度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[3][4]。

本研究では、LiFSI 含有電解液を用いて 4.4 V にて高温保存試験を行うことにより、LiFSI が高電圧電池に与える影響を確認した。また、高温保存後の電極を通常の XPS 及び、よりバルク内部の分析が可能な HAXPES(硬 X 線光電子分光)で分析することにより、LiFSI 含有電解液が SEI 及び被膜層へ及ぼす影響についても検討を行い、高温保存性能の改善メカニズムの考察を行った。

実験：

正極にコバルト酸リチウム、負極には黒鉛を用いた。電解液として、1.2 mol/L LiPF₆/EC:EMC(3:7 v/v)(LiPF₆ 電解液)および 0.6 mol/L LiPF₆ + 0.6 mol/L LiFSI/EC:EMC(3:7 v/v)(LiFSI 含有電解液)を用いてラミネートセルを作製した。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い、セルの OCV および残存容量を測定した。また、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、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(Mg K α , hv = 1.25 keV)および HAXPES 装置(hv = 7.94 keV、パスエネルギー200 eV)に導入し測定を行った。

結果および考察：

高温保存試験後の残存容量および OCV の結果を Fig.1 に示す。残存容量は LiFSI 含有電解液のほうが 8%程度高く、高温下においても劣化が抑制されていることが分かる。OCV も LiFSI 含有電解液のほうが高いことが確認され、電解液の分解が抑制されていることが示唆された。一般的に OCV が高いほど電解液の分解が促進され残存容量が低下するが、LiFSI 含有電解液を用いることにより高残存容量と高 OCV の両立が可能となった。

Fig.2 に LiFSI 含有電解液を用いた負極の S 2p 軌道の XPS および S 1s 軌道の HAXPES スペクトルを示す。いずれのスペクトルからも硫黄原子が電極表面に含まれることが確認され、LiFSI 由来の SEI が負極上に形成されたことが分かる。LiFSI のスルホン基に由来する SO_x に帰属されるピーク (XPS : 約 169 eV、HAXPES : 約 2478 eV) だけでなく、より低エネルギー側に複数のピークが確認されている。SEI 形成時に硫黄原子が還元されることにより、原子の電子状態が変化したと考えられる。また、XPS よりも HAXPES の方が低エネルギー側に存在するピーク強度が強いことから、より内部の負極活物質表面に近い部分に還元された状態の硫黄原子が多いことも示唆された。

Fig.3 および 4 に負極の C 1s 軌道の XPS および HAXPES スペクトルを示す。XPS では、LiFSI 電解液のほうが黒鉛 (約 283 eV) 及び PVdF (約 289 eV) のピーク強度がやや強く観測され、LiFSI 含有電解液を用いた電池の負極の被膜層が薄い可能性が示唆された。

より深い領域の情報が得られる HAXPES では、スペクトルは大きく異なった。LiPF₆ 電解液では活物質である黒鉛のピーク強度は非常に弱く、炭化水素 (約 285 eV) のピーク強度が強いことが確認された。一方、LiFSI 含有電解液では炭化水素のピーク強度が比較的弱く、黒鉛のピーク強度が非常に強くなった。電極上の炭化水素成分は主に電解液に用いられている EC や EMC が活物質で分解されることにより生成し、電極上に堆積する。LiPF₆ 電解液では負極上で分解される電解液が多く、黒鉛の表面が分解生成物で厚く被覆された結果、黒鉛のピーク強度が弱くなったと推測される。一方で LiFSI 含有電解液を用いることにより電解液の負極上での分解が抑制され、炭化水素成分の堆積が減少した結果、黒鉛が強く観測されたと考えられる。

これらの結果から、LiFSI 電解液を用いることにより LiFSI 由来の SEI 層が負極上に形成され、高温保存時の電解液の分解が抑制された結果、試験後の OCV の低下が減少し、残存容量が増加したと考えられる。また、分解した電解液の電極上への堆積が抑制されることにより分極が減少し、電池の残存容量の増加に寄与していると思われる。

今後の課題：

本検討では、検出深さの異なる表面分析手法である XPS 及び HAXPES 分析を行うことにより、非破壊でリチウムイオン電池の電極の SEI 及び被膜層の深さ方向の詳細な情報が得られた。また通常の XPS では不可能であった電解液分解物の堆積層の下に存在する SEI 層の情報を得られることが確認され、リチウムイオン電池のメカニズム解析において非常に有力な分析手法であること

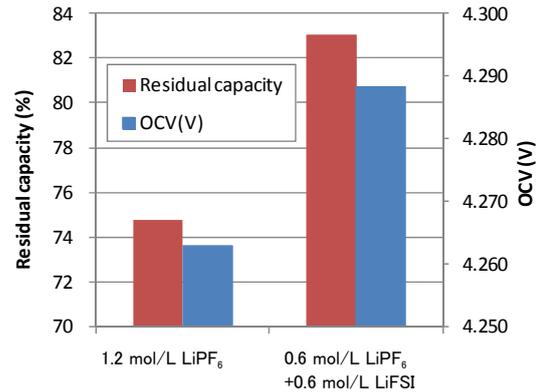


Fig.1. 高温保存試験後の残存容量および OCV

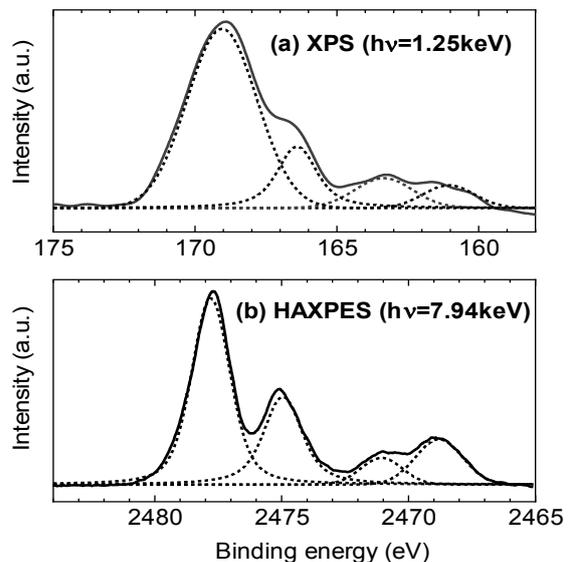


Fig.2. 高温保存試験後の負極の(a)S 2p 軌道の XPS スペクトルおよび(b)S 1s 軌道の HAXPES スペクトル

がわかった。今後は高温保存による劣化モードだけでなく、サイクル試験などの他の劣化モードでの LiFSI の性能改善メカニズムの解明を行う必要があると考える。

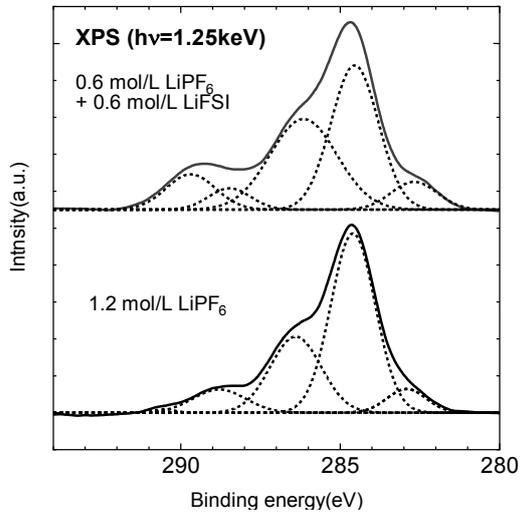


Fig.3. 高温保存試験後の LiPF₆ 電解液及び LiFSI 含有電解液の負極の C 1s 軌道 XPS スペクトル

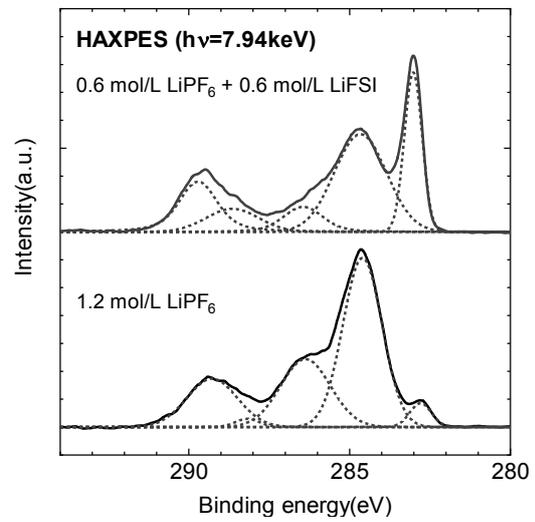


Fig.4. 高温保存試験後の LiPF₆ 電解液及び LiFSI 含有電解液の負極の C 1s 軌道 HAXPES スペクトル

参考文献：

- [1] 佐藤信平 他、電気化学会第 79 回大会予稿集 p.84 (2012).
- [2] 平田和久 他、電気化学会第 79 回大会予稿集 p.84 (2012).
- [3] Hong-Bo Han, et al., *Journal of Power Sources* **196**, 3623 (2011).
- [4] K. Zaghib, et al., *Journal of Power Sources* **216**, 192 (2012).