

LIBのグラファイト負極上のSEI被膜のXPS分析

渡邊 俊祐

ユーザーベネフィット

- ◆ ラボ用HAXPES (Ag L α 線源) を用いて、SEI被膜の評価が可能です。
- ◆ Al K α 線源とAg L α 線源を用いることで、非破壊の深さ方向分析が可能です。

■ はじめに

リチウムイオン2次電池 (LIB) は、スマートフォンやパソコンなど、身の回りにある様々な電子機器に使用されています。LIBの電池性能は、負極上に形成されるSEI(Solid electrolyte Interphase)被膜に大きく左右されます。SEIは、充電時に負極表面で生じる電解液の還元分解によって形成され、リチウムイオンを含む有機物とリチウム無機物から成る被膜として知られています。負極上に形成されたSEI被膜は、電解液の分解を抑制し、電池を安定動作させる重要な役割を果たしますが、必要以上に厚くなると、電池の性能低下を引き起こします。このためLIBのさらなる性能向上には、その構造や厚みを解析し、SEI被膜を制御することが重要です。

SEI被膜は、ナノオーダーの厚みで負極上に形成され、大気に触れると変質することが知られています。このため、10 nm程度の極表面を分析することができ、かつ大気非暴露の環境下で分析できるXPSが測定に適しています。

本稿では、KRATOS ULTRA2でLIBの負極上に生成されたSEI被膜を分析した例をご紹介します。

■ 分析試料と分析条件

作製したLIBの構成を表1に示します。LIBは、充放電回数によるSEI被膜の変化を調べるために、初期 (組み上げ後、充放電なし)、初回充放電、100サイクル充放電の3条件の分析試料を準備しました。電池の解体作業は、Ar雰囲気グローブボックス内 (O₂: 0.28 ppm, 露点: -86.8°C) で行い、取り出した負極表面はジメチルカーボネート (DMC) で洗浄しました。SEI被膜は大気中で変質するため、エアセンシティブサンプルトランスポーターを用いて大気非暴露でULTRA2に試料を導入し、測定しました。

測定は、同一箇所において、単色化Al K α 線 (1486.6 eV) と単色化Ag L α 線 (2984.2 eV) を用いて行いました。この2つは分析深さが異なります。励起源のエネルギーを高くすると、光電子の持つ運動エネルギーが高くなり、物質中での減衰長が大きくなります。このため、Al K α は表面から約10 nmまで、Ag L α 線は表面から約20 nmまでの分析が可能です。この分析深さの違いを利用して、SEI被膜の深さ方向の構造を調べました。また、測定中は帯電中和機構を用いました。

表1 作製したLIBの構成

電池の形状	コインセル
負極	グラファイト
負極のバインダー	カルボキシメチルセルロース (CMC) スチレンブタジエンゴム (SBR)
正極	NCM523 (Ni:Co:Mn = 5:2:3)
電解液	LiPF ₆ , ジメチルカーボネート (DMC)
セパレーター	CELGARD 2500

■ Wideスペクトルの比較

図1にAl K α 線で測定した、Wideスペクトルを示します。充放電条件が異なっても、検出される元素に違いがないことがわかりました。

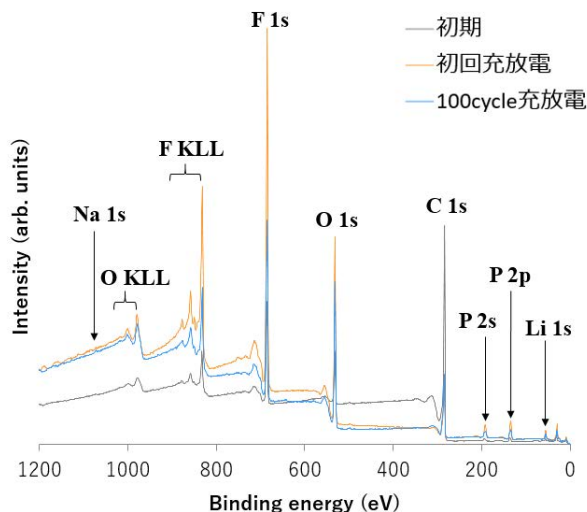


図1 Wideスペクトルの比較

■ Al K α 線での測定結果

図2にAl K α 線で測定した、C 1sスペクトルを示します。充放電回数が増えるほど、SEI被膜とみられる成分の、C-H, C-O, COO, CO₃が増加し、下地のグラファイトのピークが小さくなっていることがわかります。また、グラファイトのピークシフトに関しては、Liがグラファイトの層間に入り込み、LiC_xになっている影響であると推測されます。

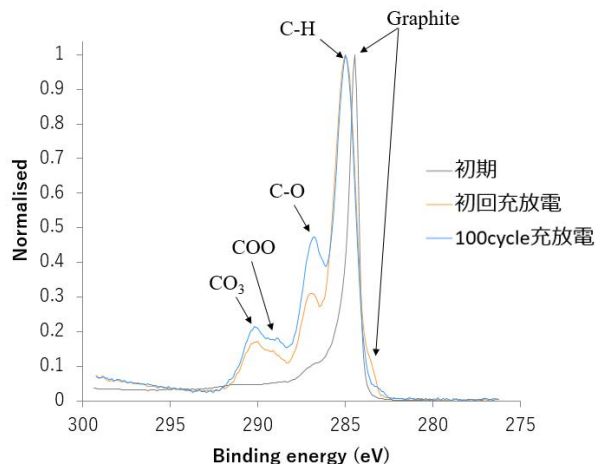


図2 C 1sスペクトルの比較 (Al K α 線で測定)

図3にAl K α 線で測定した、F 1sスペクトルを示します。充放電後では、LiFが生成されていることが確認できました。

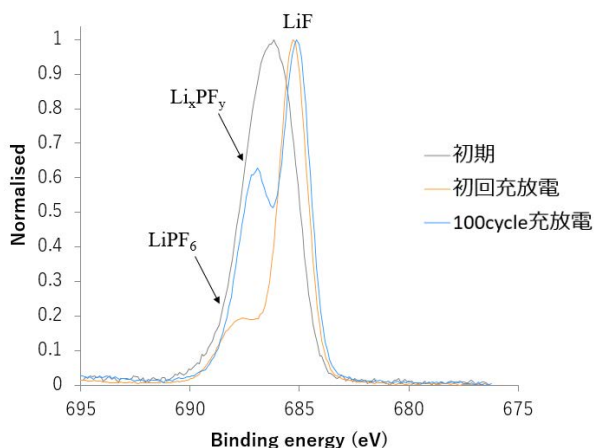


図3 F 1sスペクトルの比較 (Al K α 線で測定)

■ Ag L α 線での測定結果

図4にC 1sスペクトルを示します。Al K α 線の結果と比べて、充放電後のグラファイトのピークが大きくなっていることがわかります。

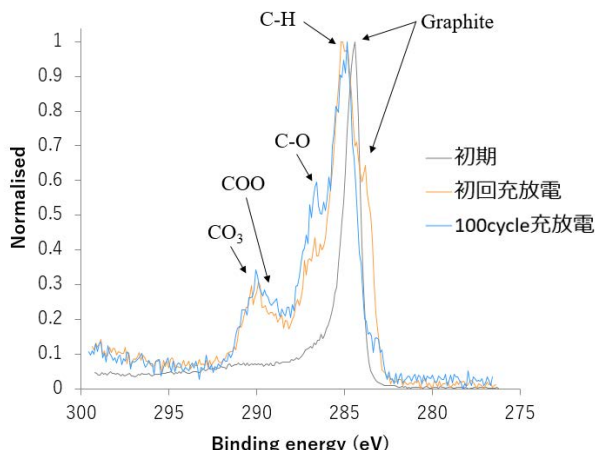


図4 C 1sスペクトルの比較 (Ag L α 線で測定)

■ 充放電回数による、SEI被膜の変化

図5にAl K α 線で測定した結果から、下地のグラファイトに対する、SEI被膜とみられる成分の比率をグラフにしたものを示します。Graphite, C-H, C-O, C=O, COO Shake-up, Li₂CO₃はC 1sの波形分離から、LiFはF 1sの波形分離から定量値を求めて、グラファイトに対する各成分の比率を算出しました。

グラフより、充放電回数の増加とともに、ほとんどの成分が増加傾向であるのに対し、LiFは初回充放電から100cycle充放電で減少していることがわかりました。

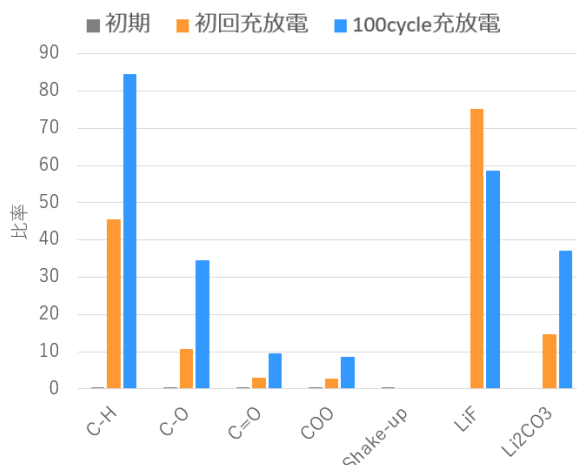


図5 グラファイトに対するSEI被膜の成分比率 (Al K α 線で測定)

図5と同様に、Ag L α 線源による測定結果から、下地のグラファイトに対する各成分の比率をグラフにしたものを図6に示します。充放電回数が増えるに従い、全ての成分の比率が増加していることがわかります。

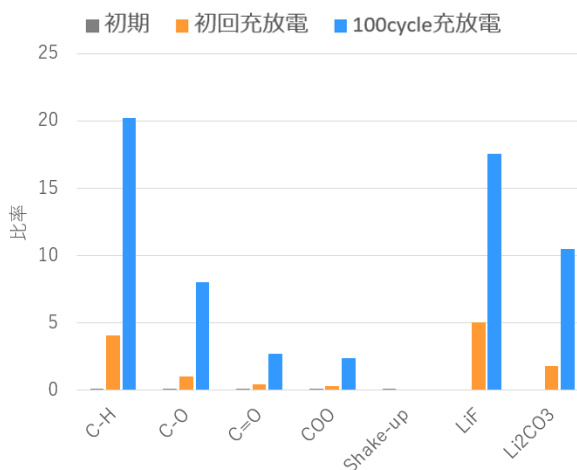


図6 グラファイトに対するSEI被膜の成分比率 (Ag L α 線で測定)

図5と6の結果より、SEI被膜とみられる成分は、充放電を繰り返すことにより、増加することがわかりました。

また、分析深さの異なる2種類のX線源を用いて測定することにより、SEI被膜成分とみられるLiFは、Li₂CO₃よりも内部（グラファイトに近い）ところで多くなっていることが示唆されました。

■ まとめ

XPSによるLIBの負極上のSEI被膜分析は、励起X線源のエネルギーを変えることにより、非破壊で深さ方向分析ができます。測定の結果、SEI被膜成分とみられるLi無機物は、Li₂CO₃とLiFで構成されており、グラファイトに近いところでは、LiFが多くなっていることを示唆するデータが得られました。

<謝辞>

本サンプルは、株式会社ダイネンマテリアル様よりご提供いただきました。

<参考文献>

- 1) 吉野彰, "ぶんせき", 10, 580 - 584 (2013)
- 2) 安部浩司, "FBテクニカルニュース", 75, 1-7 (2019)

ULTRA2は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00387-JP 初版発行：2022年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691