

軟 X 線発光分光法によるリチウムイオン電池用ケイ素系負極の反応挙動解析

鳥取大学 学術研究院工学系部門
道見 康弘

1. はじめに

脱炭素社会の実現に向けて世界各国で電気自動車 (EV) 普及の気運が高まっているが、その普及率は全世界で 10%程度と低い水準である。EV 普及のカギはその駆動用電源であるリチウムイオン電池 (LIB) の高性能化にかかっている。このことは自動車メーカーまでもが LIB 開発に傾注していることから裏打ちされている。その負極に着目した場合、優れたサイクル性能を有する黒鉛が実用化されているが、高エネルギー密度化の観点からはその 10 倍以上も高い理論容量を有するケイ素 (Si) が大変魅力的である。しかしながら、リチウム (Li) の吸蔵 (充電) - 放出 (放電) にともなう大きな体積変化に起因して電極が崩壊してしまい乏しいサイクル寿命しか得られない。したがって、この体積変化を如何に制御するかが実用化のポイントとなる。

これまでに当グループでは従来の有機電解液中と比較してある種のイオン液体電解液中において、Si 単独電極が 6 倍以上も長い充放電サイクル寿命を示すことを明らかにしてきた¹⁾。電解液の種類に依らず、サイクル数の増大とともに Si 電極は厚くなり容量減衰直前では理論的な膨張率 3.8 倍よりも大きく膨張してしまう。Li 濃度の高い Li-Si 合金相 (Li-rich 相) の形成量が多いほど、また、その分布が不均質であるほど Si 層はより大きく膨張することが示唆されてきた。前者は電気化学的に解析可能であるが、後者を調べる手法はその時点まで確立されていなかった。軟 X 線発光分光法 (SXES) は Li の特性 X 線を高感度かつ高分解能で検出できるため、Li の存在を確認しながら走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行える画期的な分析手法である。これまでに種々の Li-Si 合金相の SXES スペクトルが報告されてきた²⁾。報告者は Si 由来の 2 つのピークの強度比が Li 濃度の増加とともに系統的に減少する点に着目した。Li 濃度に対するピーク強度比を検量線として用いて、測定から得られたピーク強度比をプロットすることにより Si 層中の Li 濃度分布を解明することに成功してきた³⁾。

イオン液体電解液は難燃性であるため電池の安全性を確保できる。加えて、ある種のイオン液体電解液中では優れた電極特性が得られるものの、従来の有機電解液と比較すると 7 倍以上も高価格であるため、これを用いた LIB がすぐに実用化されるとは限らない。他方、実用電池の場合、有機電解液に種々の添加剤を加えることにより電池性能と安全性を高めている。添加剤を加えた有機電解液中において Si 電極はイオン液体電解液中と同程度のサイクル寿命を示すが^{1,4)}、その反応挙動まで類似しているとは限らない。そこで、本研究では SEM-SXES により添加剤を加えた有機電解液中における Si 電極の厚さや Li 濃度分布を調べ、この電解液系が Si 系電極の実用化に資するか否か見極める。また、溶媒の違いが反応挙動におよぼす影響を調べ、Si 系電極に適した溶媒を明らかにする。

2. 実験方法

富士フィルム和光純薬 (株) から入手した Si を活物質として用いた。ガスデポジション法により、副反応の要因となりえる導電助剤および結着材を用いることなく Si 電極を作製した

5)。これを試験極として、Li 金属を対極として、ガラス繊維フィルターをセパレータとして用いてアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中において 2032 型コインセルを作製した。電解液として 1 mol dm^{-3} (M) LiPF_6 /エチレンカーボネート+ジエチルカーボネート (EC+DEC) およびこれに被膜形成添加剤としてフルオロエチレンカーボネート (FEC) を 5 vol.%加えたものを用いた (いずれもキシダ化学 (株) から入手)。Li 塩には実用電解液に使用されている LiPF_6 を用いた。また、溶媒の違いが負極特性におよぼす影響を調べるために 1 M LiPF_6 /プロピレンカーボネート (PC) +5 vol.% FEC も用いた。定電流充放電試験は電位範囲 2.000–0.005 V vs. Li^+/Li 、電流密度 3.6 A g^{-1} で充電容量を 1000 mA h g^{-1} で規制し、温度 30°C の条件で実施した。所定の充放電試験を実施した後にグローブボックス内で電池を解体し、取り出した電極をクロスセクションポリッシャ (JEOL 製, IB-19520CCP) に導入し電極断面を加工した。その後、SEM (JEOL 製, IT-800) のチャンバーに導入し、電極断面の形態を観察するとともにエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) 測定および SXES 測定を行った。なお、一連の操作はトランスファーベッセルを用いて大気非暴露の状態で行った。

3. 結果と考察

3.1 被膜形成添加剤の有無が Si 電極の反応挙動におよぼす影響

図 1 (a)は種々の電解液中における Si 単独電極の充放電サイクル寿命を示す。FEC 未添加の場合では 150 サイクル程で容量が減衰してしまったのに対して、FEC を添加すると 2 倍以上、性能が向上した。また、FEC を添加した系を比較してみると PC を用いた場合に 100 サイクル程寿命が延長した。このような性能の差異の要因を明らかにするため、各系における Si 層の厚さの変化を調べた (図 1 (b))。FEC 未添加の場合、100 サイクル後に Si 層が元の 6 倍以上にまで大きく膨張してしまったのに対して、FEC 添加の場合では膨張が顕著に抑えられていることが明らかとなった。

体積膨張に違いが生じた要因を明らかにするために電気化学的手法に基づき Li-Si 合金相の相転移挙動を調べた。Si に Li を電気化学的に吸蔵させると様々な Li-Si 合金相が形成される。放電曲線を電位で微分して得られる微分容量プロット (図 2) において 0.3 および 0.5 V 付近のピークはそれぞれ $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相のような Li-rich 相および $\text{Li}_{2.00}\text{Si}$ のような Li-poor 相からの Li 脱離に由来する 6)。Li-rich 相の形成量をサイクル数に対してプロットしたところ (図 1 (c))、FEC を添加した電解液中において Li-rich 相の形成が抑制されていることがわかった。

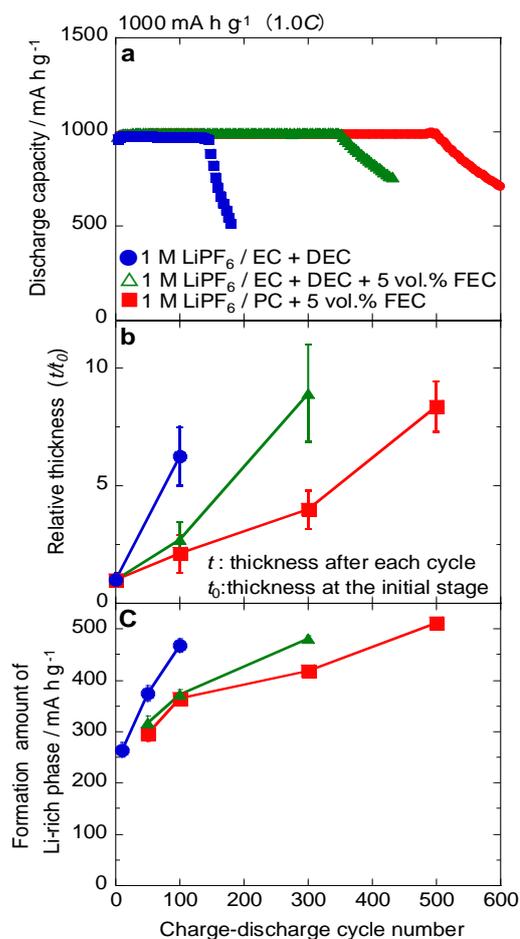


図 1. 各電解液中における Si 電極の (a) サイクル寿命、(b) 相対厚さ、および (c) Li-rich 相の形成量の推移。

Li-rich 相の形成量だけでなく Si 層内の Li 濃度分布もまた Si の膨張に影響をおよぼすことを明らかにしてきた^{1,3)}。そこで、SXES に基づいて Si 層内の Li 濃度分布の解明を試みた。この解析手法を概説すると、初めに Li 吸蔵状態の Si 電極を大気非暴露の状態でクロスセクションポリッシュにより断面加工する。次に、電極断面を SEM 観察し (図 3 (a))、SXE スペクトルを取得する (図 3 (b))。一方で、種々の Li_xSi 合金の Si 由来の SXE スペクトルが計算化学に基づいて報告されてきた²⁾。報告者は x の増加とともに Si 由来のピークの強度比 A'/A が系統的に減少する点に着目し (図 3 (c)における左下がりの実践)、これを検量線として利用するとともに、測定から得られたスペクトルのピークの強度比をプロットすることにより Si 層中の Li 濃度を算出した。また、SEM 観察も同時に行うため Li 濃度分布

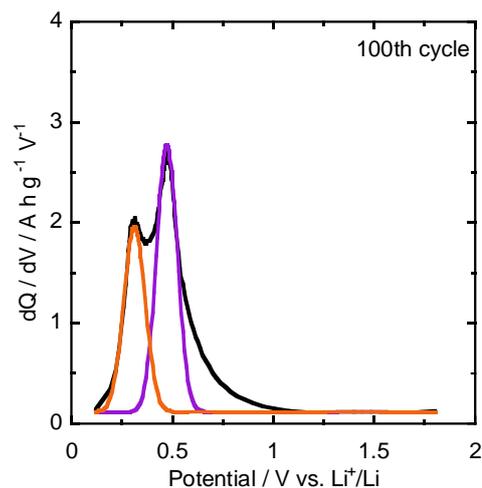


図 2. 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 中における Si 電極の微分容量プロット。

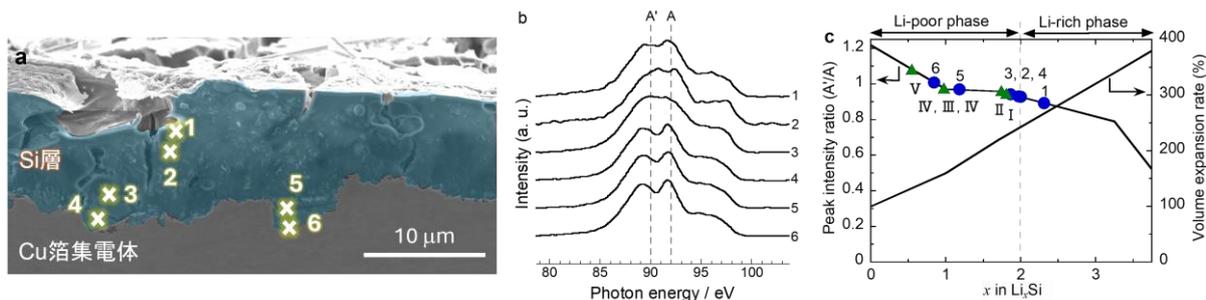


図 3. 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 中における 100 サイクル後の Si 電極の (a) 断面 SEM 像、(b) 各測定点における SXE スペクトル、および (c) Si 層中の Li 濃度とピーク強度比 A'/A ならびに Si の膨張率との関係。(c) 中の左下がりの実線は文献²⁾から算出した A'/A であり検量線として利用する。他方、青丸は (b) から算出した A'/A である。1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+5 \text{ vol.}\% \text{ FEC}$ 中の結果を緑三角で示す (測定点の違いをローマ数字で示す)。

も明らかにできる。図 1 の充放電条件下では $\text{Li}_{1.0}\text{Si}$ 相 (理論容量: 950 mA h g^{-1}) が主に形成される。FEC を添加した場合には x は 2 よりも小さい範囲でその分布は狭いことがわかった。他方、FEC 未添加の場合では x の分布は広く、電解液側の測定点では Li-rich 相が、集電体側の測定点では Li-poor 相が形成されていた。また、電極層の中間であっても Li 濃度の高い Li-Si 合金相が検出された。

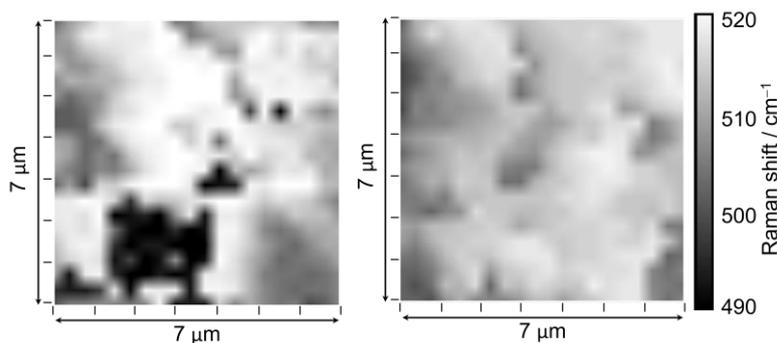


図 4. (a) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 中および (b) 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+5 \text{ vol.}\% \text{ FEC}$ 中における 100 サイクル後の Si 電極表面のラマンマップ。白および黒の箇所はそれぞれ $c\text{-Si}$ および $a\text{-Si}$ を示し、グレーの箇所は結晶性が一部失われた Si を表す。

電極層内部の Li 濃度分布に違いが生じた理由を明らかにするために、顕微ラマン分光法により Si 電極表面における Li 吸蔵部位を可視化した(図 4)。未充電状態の Si 電極は結晶質 Si (*c*-Si) であるのに対して、充放電を行うと非晶質 Si (*a*-Si) あるいは結晶性が一部失われた Si へと変化する。この Si の結晶化

度の違いを利用して電極表面の反応部位を調べた⁷⁾。FEC 未添加の場合、未反応の *c*-Si から完全にアモルファス化した *a*-Si まで様々な結晶化度の Si が分布していたことから Si への Li 吸蔵は不均質に進行したことがわかった。充電初期において電解液が還元分解され電極表面に被膜が形成される。有機電解液中において厚さが不均一な被膜が形成されてしまい、抵抗の低い被膜の薄い箇所から Li が優先的に吸蔵されたため、不均質な Li 吸蔵が起きたと考えられる(図 5 (a))。また、電極層内部において Li 濃度の高い Li-Si 合金相が検出されたのは、膨張—収縮が繰り返されたことにより内部にクラックが生じ電解液が浸み込み、そこで比較的薄い被膜が形成されたためと推察される。他方、FEC を添加した場合、*a*-Si はほとんど生成しておらず Li 吸蔵が比較的均質に起きたことが明らかとなった。被膜形成添加剤である FEC は分解速度が速いため、厚さの均一な被膜が素早く形成され電極表面全体で一様に Li 吸蔵が起きたと推察される(図 5 (b))。

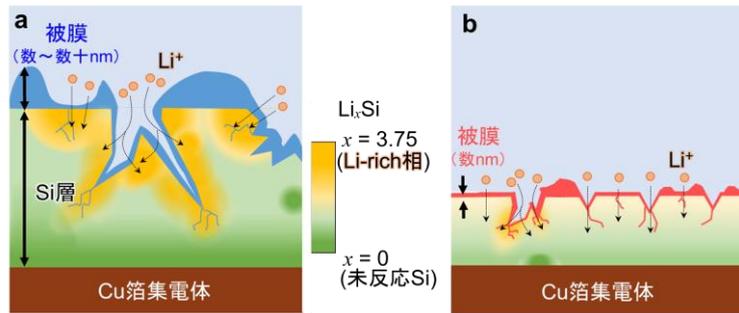


図 5. (a) 有機電解液中および(b) FEC 添加有機電解液中における Li 吸蔵の模式図。

3. 2 溶媒の違いが Si 電極の反応挙動におよぼす影響

現行の黒鉛負極に対しては EC+DEC 系電解液が用いられている。PC 系電解液は低温でも使用可能かつ安価であるものの、黒鉛電極上では安定な表面被膜が形成されないため実用電池には使用されていない。他方、Si 系負極にはいずれの溶媒も適用可能であるが、どちらがより適しているかは明らかとなっていない。そこで、溶媒の異なる電解液中における Si 負極の反応挙動を調べた。PC 系電解液を用いた方が、充放電サイクル寿命は 100 サイクル程伸長した(図 1 (a))。Si 電極の相対厚さを調べたところ、同じ Li 吸蔵量であるにも関わらず 300 サイクル後において PC 系電解液中では膨張が 1/3 程度にまで抑えられていた(図 1 (b))。また、Li-rich 相は PC 系電解液中において少ないことがわかった(図 1 (c))。

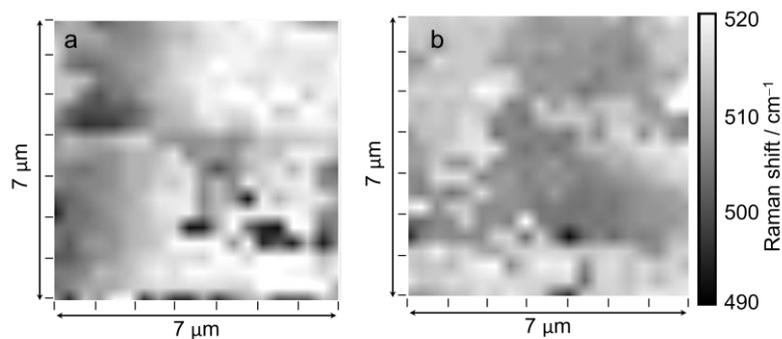


図 6. (a) EC+DEC 系電解液および(b) PC 系電解液中における 200 サイクル後の Si 電極表面のラマンマップ。

図 6 (a, b)は各電解液中におけるラマンマッピング像を示す。EC+DEC 系電解液中

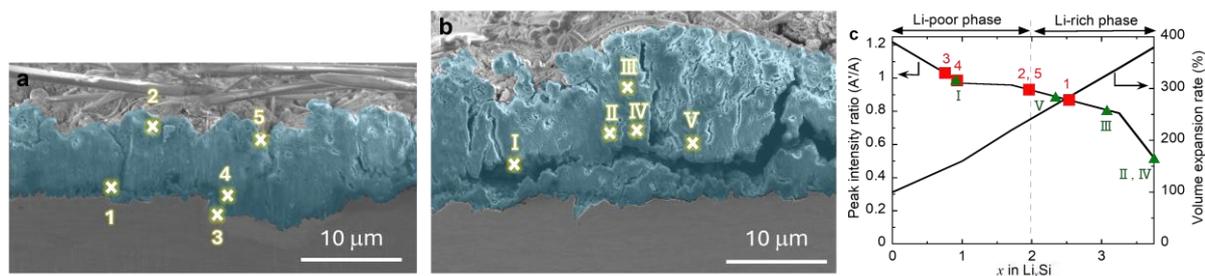


図 7. (a) EC+DEC 系電解液および(b) PC 系電解液中における 300 サイクル後の Si 電極の断面 SEM 像、および(c) Si 層中の Li 濃度と SXE スペクトルにおけるピーク強度比 A'/A ならびに Si の膨張率との関係。

において未反応の *c*-Si が多く存在していたのに対して、PC 系電解液中では *c*-Si が少なく電極表面において均質に反応が進行していることがわかった。Si 電極断面においても反応部位が異なるかを確認するために SXES 測定を実施し Li 濃度分布を調べた。図 7 (a, b) は各電解液中における 300 サイクル後の Si 電極の断面 SEM 像を、図 7 (c) は SXE スペクトルにおけるピーク強度比 A'/A の値と Li_xSi における x との関係を示す。上述の通り、図 1 の充放電条件下では Li_{1.0}Si 相 (理論容量 : 950 mA h g⁻¹) が主に形成される。EC+DEC 電解液中では x の分布は広いうえで膨張率の大きな Li_{3.75}Si 相も形成されていたのに対して、PC 系電解液中の Si 電極では x は 2 よりも小さい範囲でその分布は狭いことがわかった。また、EC+DEC 系電解液では大小様々なクラックが多数出現していたのに対して、PC 系電解液中では小さなものしか確認されなかった。以上の結果から、長期サイクル後において EC+DEC 電解液中では Si への Li 吸蔵が不均質に起こり、応力が局所的に発生してしまいクラックが生じたと考えられる。これが電極層全体に伝搬し大小様々な亀裂が出現した。他方、PC 系電解液中では Si への Li 吸蔵が均質に進行したため大きなクラックは生じないため、Si 系電極に適した電解液溶媒であると結論した。

4. まとめ

従来の有機電解液に対して被膜形成添加剤を加えることにより、LIB 用 Si 系負極は 2 倍以上長いサイクル寿命を示した。この性能向上のメカニズムを明らかにするために SXES 測定により電極断面における Li 濃度分布を調べたところ、添加剤を加えた電解液中において Li が均質に分布していたのに対して未添加では不均質であった。このような違いは電極表面における Li 吸蔵のされやすさが異なるためと推察し、Li との反応部位を顕微ラマン分光法により調べた。その結果、添加剤を加えた場合には Si のリチウム化が均質に進行しているのに対して、未添加の電解液中では Li 吸蔵が不均質に起きていることがわかった。Si 系負極に適した溶媒を探索するため、EC+DEC 系および PC 系電解液中においてサイクル試験を実施したところ、後者において優れた性能が得られた。この要因を解明すべく反応挙動を調べたところ、PC 系電解液中ではより均質に Li 吸蔵が進行していることが明らかとなった。以上の結果から、PC 溶媒に被膜形成添加剤を加えた電解液中では長期サイクルにわたり Si への Li 吸蔵が均質に進行し電極崩壊が抑制されるため、この電解液が Si 系負極に適していると結論した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1. Domi, Y.; Usui, H.; Yamaguchi, K.; Yodoya, S.; Sakaguchi, H. Silicon-Based Anodes with Long Cycle Life for Lithium-Ion Batteries Achieved by Significant Suppression of Their Volume Expansion in Ionic-Liquid Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 2950–2960.
2. Lyalin, A.; Kuznetsov, V.G.; Nakayama, A.; Abarenkov, I.V.; Tupitsyn, I.I.; Gabis, I.E.; Uosaki, K.; Taketsugu, T. Lithiation Products of a Silicon Anode Based on Soft X-Ray Emission Spectroscopy: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11096–11108.
3. Domi, Y.; Usui, H.; Ando, A.; Nishikawa, K.; Sakaguchi, H. Analysis of the Li Distribution in Si-Based Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Soft X-ray Emission Spectroscopy. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 8619–8626.
4. Domi, Y.; Usui, H.; Miwa, K.; Sakaguchi, H. Effect of Film-Forming Additive on Electrochemical Performance of Silicon Negative-Electrode in Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 9678–9686.
5. Sakaguchi, H.; Tada, T.; Nagao, Y.; Esaka, T. Anode Properties of Lithium Storage Alloy Electrodes Prepared by Gas-Deposition. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, J146–J149.
6. Ogata, K.; Jeon, S.; Ko, D.-S.; Jung, I. S.; Kim, J. H.; Ito, K.; Kubo, Y.; Takei, K.; Saito, S.; Cho, Y.-H.; Park H.; Jang, J.; Kim, H.-G.; Kim, J.-H.; Kim, Y. S.; Choi, W.; Koh, M.; Uosaki, K.; Doo, S. G.; Hwang, Y.; Han, S. Evolving Affinity between Coulombic Reversibility and Hysteretic Phase Transformations in Nanostructured Silicon-Based Lithium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, article no. 479.
7. Shimizu, M.; Usui, H.; Suzumura, T.; Sakaguchi, H. Analysis of the Deterioration Mechanism of Si Electrode as a Li-Ion Battery Anode Using Raman Microspectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2975–2982.