

リチウムイオン電池のグラファイト 負極上に生成された SEI 被膜の XPS 分析と深さ方向分析

渡 邊 俊 祐

1 はじめに

リチウムイオン電池 (LIB) はモバイル機器や電気自動車など様々なところで用いられている。LIB の電池特性は、負極上に生成される SEI (solid electrolyte interphase) 被膜に大きく左右される。SEI 被膜は初回充電時に負極上に生成され、その構造や厚みが電池性能に大きな影響を与えることが知られている¹⁾。SEI 被膜は LIB の充放電に必要な不可欠なものであるが、必要以上に厚みが増すと電池性能の低下につながる。このため、LIB のさらなる性能向上には、SEI 被膜の構造を解析し、SEI 被膜を制御することが重要である。SEI 被膜は数 nm と薄いことや大気暴露で変質することから²⁾、真空中で表面分析が可能な XPS (X 線光電子分光法: X-ray photoelectron spectroscopy) での分析事例が多く報告されている³⁾。本稿では、ラボ用 HAXPES (hard X-ray photoelectron spectroscopy) である単色化 Ag L α 線と従来から使用されている単色化 Al K α 線を用いて、LIB 負極上に生成された SEI 被膜を非破壊で深さ方向に分析した事例を紹介する。また、SEI 被膜を Ar ガスクラスタライオンでスパッタエッチングし、深さ方向に分析することで、SEI 被膜の構造と厚みの解析を試みた事例も紹介する。

2 実験方法

作製したコインセル型 LIB の構成を表 1 に示す。充放電にともなう 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た。電池の解体作業は、アルゴン雰囲気グローブボックス内 (O₂ :

表 1 作製したコインセル型の LIB

負極	天然球状黒鉛
正極	NCM523 (LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂)
負極のバインダー	CMC-Na, SBR
電解液	1M/L-LiPF ₆ +EC/DEC/EMC (1:1:1)
セパレータ	ポリオレフィン系 25 μ m

0.28 ppm, 露点: -86.8 °C) で行い、取り出したグラファイト負極表面は、電解液の成分であるジメチルカーボネート (DMC) で洗浄した後、紙テープで試料台に固定した。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 XPS に試料を導入した。

XPS 装置は、KRATOS ULTRA2 (Kratos Analytical 社製、英国名 AXIS Supra) を用いた。

3 ラボ用 HAXPES (単色化 Ag L α 線) と単色化 Al K α 線を用いた SEI 被膜の測定

3.1 測定条件

測定は、試料上の同一箇所において、単色化 Al K α 線 (1486.6 eV) と単色化 Ag L α 線 (2984.2 eV) を用いて行った。従来から使用されている単色化 Al K α 線は、表面から約 10 nm の深さまで、ラボ用 HAXPES の単色化 Ag L α 線は、表面から約 20 nm までの情報が得られる。この分析深さの違いを利用して、非破壊で SEI 被膜の深さ方向の構造を考察した。また、測定時は帯電中和機構を使用した。

3.2 単色化 Al K α 線での測定結果

単色化 Al K α 線で測定した C 1s スペクトルを図 1 に示す。初期 (組み上げ後、充放電なし) では負極のグラファイトがメインとなっているが、初回充放電では、SEI 被膜の成分とみられる、C-H, C-O, COO, CO₃ が増加し、負極のグラファイトのピーク強度が減少している。100 サイクル充放電では、さらに SEI 被膜とみられる成分が増加しており、グラファイトのピークはわずかに検出される程度となった。

図 2 に、単色化 Al K α 線で測定した F 1s スペクトルを示す。初期と充放電後では大きな形状の違いが見られた。充放電後は、LiF と思われるピークがメインとなっている。

3.3 単色化 Ag L α 線での測定結果

図 3 に単色化 Ag L α 線で測定した C 1s スペクトルを示す。単色化 Al K α 線の結果と比較すると、充放電後の

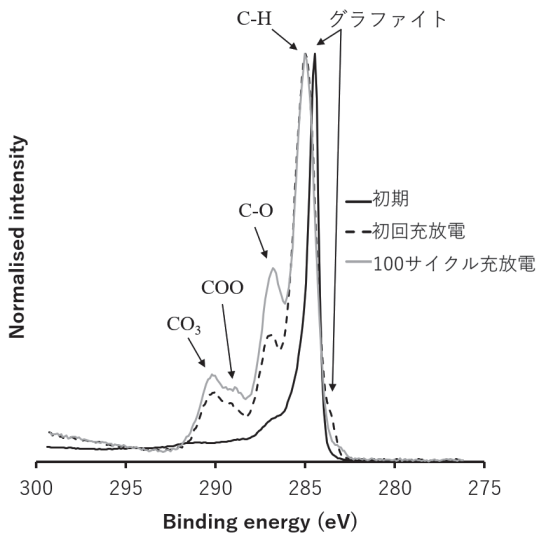


図1 充放電サイクル数の異なる LIB のグラファイト負極の C 1s スペクトル (単色化 Al K α 線)

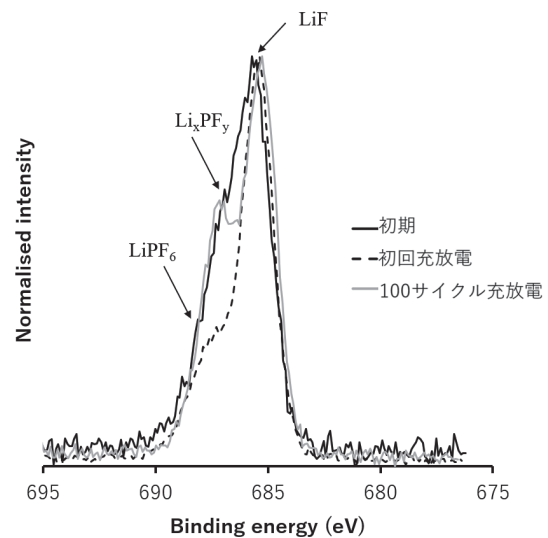


図4 充放電サイクル数の異なる LIB のグラファイト負極の F 1s スペクトル (単色化 Ag L α 線)

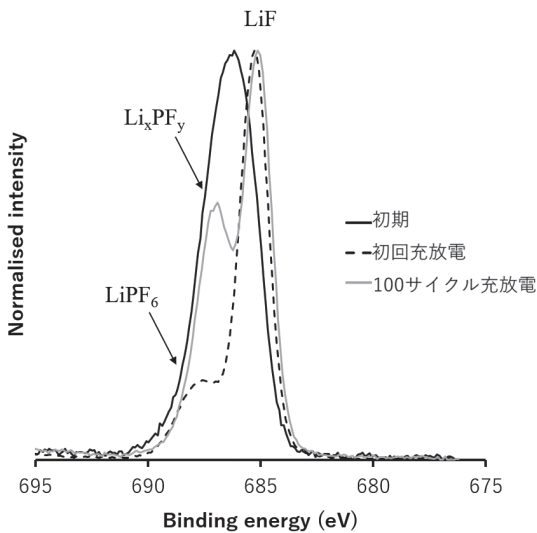


図2 充放電サイクル数の異なる LIB のグラファイト負極の F 1s スペクトル (単色化 Al K α 線)

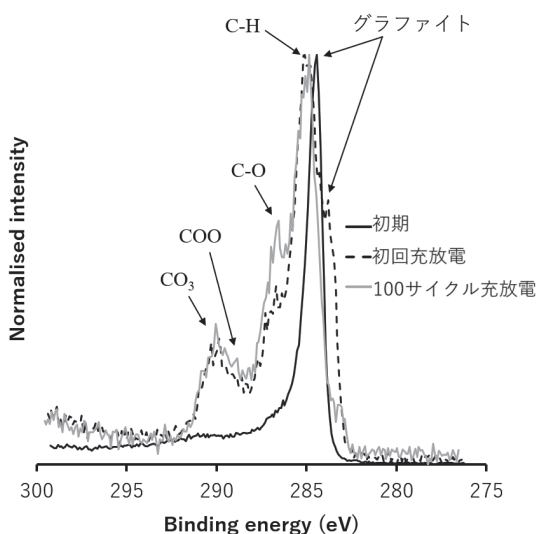


図3 充放電サイクル数の異なる LIB のグラファイト負極の C 1s スペクトル (単色化 Ag L α 線)

グラファイトのピーク強度が大きくなっていることがわかる。図4に単色化 Ag L α 線で測定した F 1s スペクトルを示す。単色化 Al K α 線の結果と同様に、初期と充放電では大きな形状の変化が見られた。

3.4 考 察

図1より、初期(組み上げ後、充放電なし)では、グラファイトのピークがメインであるが、充放電後では、SEI被膜由来と推測される成分(C-H, CO₃など)が増加して、グラファイトのピーク強度が大きく減少していることから、SEI被膜は初回充放電で負極上に生成されたと考えられる。また、初期と充放電後でグラファイトのピーク位置が異なっているのは、充放電により、グラファイトの層間にLiイオンが入り込んだためであると考えられる⁴⁾。充放電にともなうSEI被膜の増減を確認するため、負極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。グラファイト、C-H, C-O, C=O, COO, Shake-up(不飽和結合による $\pi-\pi^*$ 遷移由来), 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た。図5に単色化 Al K α 線の測定結果から比率を算出したものを示す。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100サイクル充放電で減少していることがわかった。図5と同様に、単色化 Ag L α 線による測定結果から、負極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に示す。充放電回数が増えるに従い、すべての成分の比率が増加していることがわかった。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、増加することが示唆された。また、分析深さの異なる2種類のX線を用いた測定結果の比較により、SEI被膜の成分

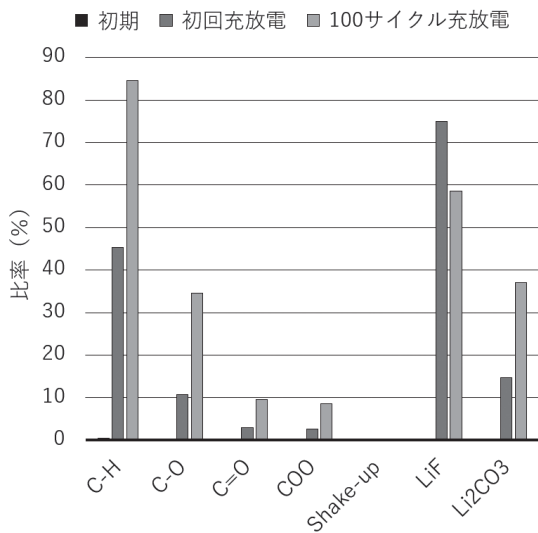


図5 グラファイト成分に対するSEI被膜成分の比率の変化 (単色化 Al K α 線)

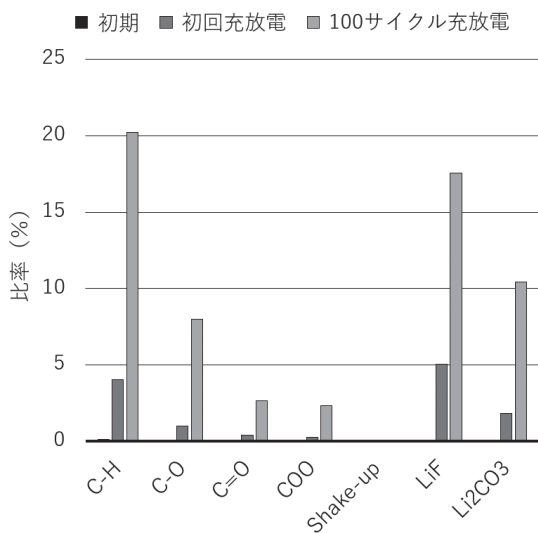


図6 グラファイト成分に対するSEI被膜成分の比率の変化 (単色化 Ag L α 線)

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) で多くなっていると推測される。

4 Ar ガスクラスターイオンによる SEI 被膜の XPS 深さ方向分析

4.1 測定条件

作製した試料のうち、100 サイクルの充放電を行った LIB のグラファイト負極を Ar ガスクラスターイオンでスパッタエッチングし、深さ方向分析を行った。Ar ガスクラスターイオンは、無機物である SiO₂ のスパッタエッチングが可能かつ、有機物への損傷が少ない、加速電圧 10 kV、クラスターサイズ 500 を用いた。また、スパッタエッチングは SiO₂ 換算で約 25 nm まで実施し、1 回にスパッタエッチングする深さとスパッタエッチングの回数は、表 2 の通りとした。XPS 測定は、単色化

表 2 1 回あたりのスパッタエッチング深さとスパッタエッチングの回数

SiO ₂ 換算 (nm)	エッチング回数
約 0.1	30
約 1.0	10
約 2.0	5

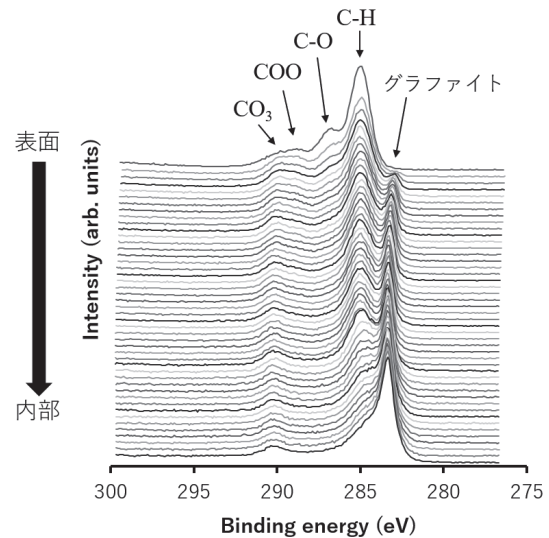


図7 Ar ガスクラスターイオン (10 kV Ar₅₀₀⁺) の深さ方向分析による C 1s スペクトル形状の変化

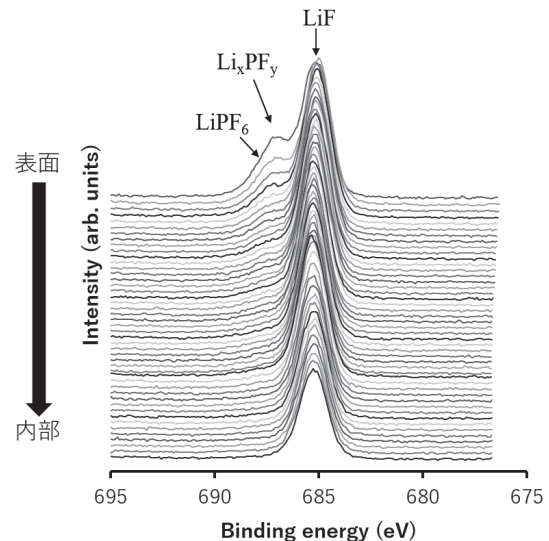


図8 Ar ガスクラスターイオン (10 kV Ar₅₀₀⁺) の深さ方向分析による F 1s スペクトル形状の変化

Al K α 線 (1486.6 eV) と帯電中和機構を使用した。

図 7 に深さ方向分析で得られた C 1s スペクトルの重ね書きを示す。エッチングするにつれて、SEI 被膜の成分とみられる C-H (285.0 eV), C-O (286.7 eV), COO (288.9 eV), CO₃ (290.1 eV) のピークが減少し、負極のグラファイトの層間に Li イオンが入り込んだと思われるピーク (283 eV) が確認された。

図8に深さ方向で得られたF 1sスペクトルの重ね描きを示す。電解液の成分とみられるLiPF₆とLi_xPF_yは、数回のエッチングで無くなり、内部ではLiFのピークのみが確認された。

4.2 Depth Profile

図9に深さ方向分析で得られた元素別のDepth profileを示す。試料内部に進むにつれて、F, Oが減少し、Liが増加している。図10にC 1sの波形分離から算出した、化学結合状態別のDepth profileを示す。図中の点線①はC-Hのプロファイルの上部プラトー、②は下部プラトー、③は①と②の濃度50%位置、④は③とC-Hのプロファイルの交点でのSiO₂換算の深さを示している。このようにして、SEI被膜の有機層の厚みをC-Hのプロファイルから見積もった結果、表面から約

3 nmであると推測された。

図11にC 1sの波形分離から算出したLi₂CO₃のDepth profileを示す。グラフより、Li₂CO₃は表面から約5 nmの深さまで分布していると推測される。図12にF 1sの波形分離から算出したLiFのDepth profileを示す。グラフより、LiFは表面から約7 nmの深さまで分布していると推測される。

4.3 考察

図13にAr ガスクラスターイオンのDepth profileから推測されるSEI被膜の構造と厚みを示す。LIBのグラファイト負極上に形成されたSEI被膜は、表面が有機成分で覆われており、その下に無機成分のLi₂CO₃とLiFが存在すると推定される。また、Li₂CO₃はLiFよりも表面側に多く存在することが示唆された。これは、同一

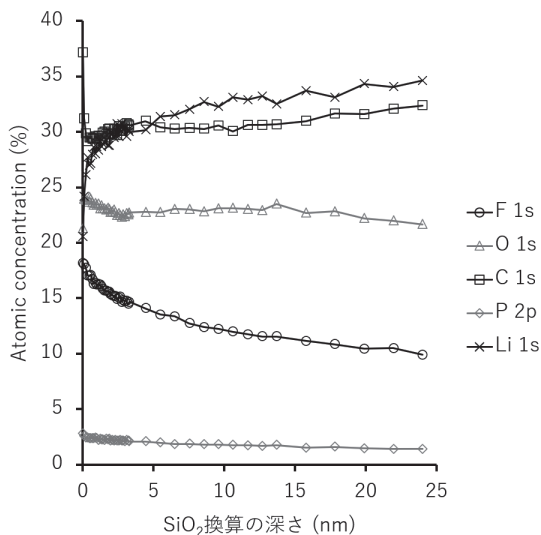


図9 Ar ガスクラスターイオン (10 kV Ar₅₀₀⁺) を用いた元素別のDepth Profile

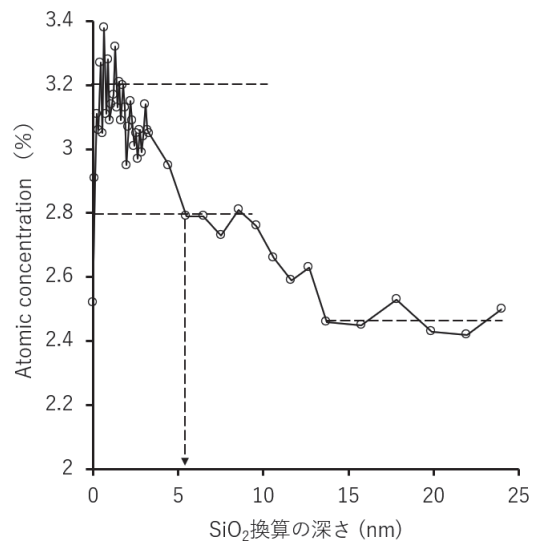


図11 Ar ガスクラスターイオン (10 kV Ar₅₀₀⁺) を用いたLi₂CO₃のDepth Profile

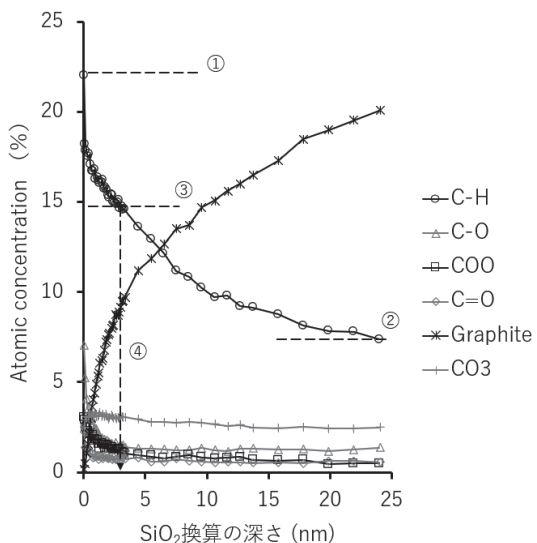


図10 Ar ガスクラスターイオン (10 kV Ar₅₀₀⁺) を用いたC 1s化学結合状態別のDepth Profile

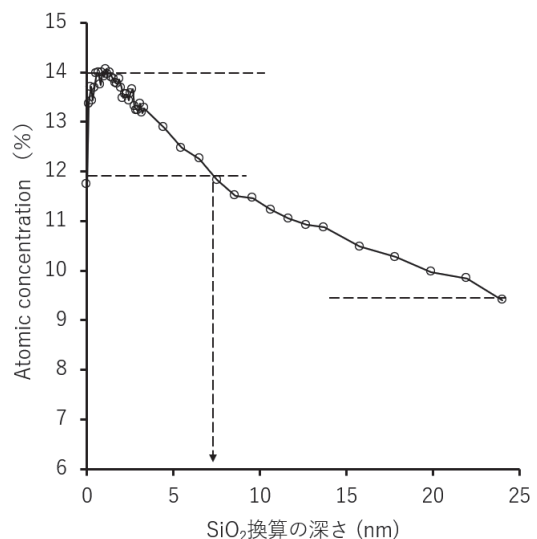


図12 Ar ガスクラスターイオン (10 kV Ar₅₀₀⁺) を用いたLiFのDepth Profile

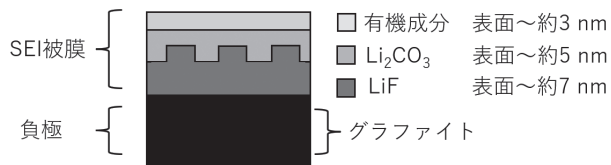


図 13 Ar ガスクラスターイオンを用いた深さ方向分析の結果から推測される SEI 被膜の構造と厚み

試料を分析深さの異なる 2 種類の線源 (Al K α 線と Ag L α 線) を用いて非破壊で深さ方向に分析した結果とよく一致している。このことから、Ar ガスクラスターイオンによる SEI 被膜の深さ方向分析の結果は、妥当であると考えられる。

5 まとめ

XPS でグラファイト負極上に生成された SEI 被膜を分析した事例を紹介した。XPS のオプションであるラボ用 HAXPES の単色化 Ag L α 線や Ar ガスクラスターイオンを用いることで、SEI 被膜の構造や厚みを算出することが可能である。本内容が、LIB の分析に携わる方々の参考になれば幸いである。

謝辞 分析した試料は、株式会社ダイネンマテリアルよりご提供頂きました。感謝申し上げます。

文 献

- 1) 安部浩司：FB テクニカルニュース, **75**, 1 (2019).
- 2) 吉野彰：ぶんせき (*Bunseki*), **2013**, 580.
- 3) H. Zhang, D. Wang, C. Shen : *Appl. Surf. Sci.*, **507**, 145059 (2020).
- 4) H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, X. He : *Energy Storage Mater.*, **36**, 147 (2021)

本稿は、表面分析研究会が発行する Journal of Surface Analysis に投稿した以下の二つを編集して作成したものである。

- [1] 渡邊俊祐 : *J. Surf. Anal.*, **29**, 2, 111 (2022).
 [2] 渡邊俊祐 : *J. Surf. Anal.*, **30**, 1, 44 (2023).



渡邊 俊祐 (WATANABE Shunsuke)

株式会社島津製作所分析計測事業部 Solutions COE (〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1). 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科博士前期課程修了。《現在の研究テーマ》XPS のアプリケーション開発 (主に LIB 関連)。《趣味》ランニング。

E-mail : w-shun@shimadzu.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

関連製品ページ URL :

<https://www.kratos.com/>