

グラファイト負極表面被膜形状に及ぼす 温度影響の In-situ 電気化学 AFM による直接観察

Direct Observation of Temperature Effects on Surface Film Morphology of Graphite Negative Electrode by In-situ Electrochemical AFM

佐藤 良彦* 上坊 泰史* 佐々木 丈*

Yoshihiko Sato Yasushi Uebou Takeshi Sasaki

Abstract

With the increasing demand for Li-ion batteries for electric vehicles and ESS, extending battery life is one of the key development challenges. Electrolyte additives and Li salts are important factors that significantly affect the lifetime, but the mechanisms of their function have not been fully understood. In this study, we investigated the effect of temperature on the negative electrode surface film morphology in LiPF₆-based electrolyte with addition of vinylene carbonate (VC) or substitution of LiPF₆ for lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), using in-situ electrochemical AFM. AFM measurements showed that in the case of LiPF₆-based electrolyte, blisters were formed by reductive decomposition of the electrolyte at the step edge of the negative electrode, grew further with increasing storage temperature up to 45°C, collapsed at 55°C. Furthermore, surface film including blisters partially dissolved at 65°C. On the other hand, in the case of VC addition or LiFSI substitution, blister collapse and film dissolution did not occur even when the temperature was increased to 65°C.

Key words : Lithium-ion battery; Surface film morphology; In-situ electrochemical AFM

1 はじめに

近年、脱炭素社会への世界的な取り組みに対応するため、電気自動車やエネルギー貯蔵システムの需要は急拡大しており、その駆動源であるリチウムイオン電池には高エネルギー密度化のみならず長寿命化が求められている。当社ではリチウムイオン電池の長寿命化

を重要な開発項目のひとつとしており、特にメカニズム解析とそれに基づく技術改良に取り組んでいる。電解液添加剤やリチウム塩は寿命性能に大きく影響する因子であるが、これまでの解析^{1,2}では、負極上に形成される被膜の定性的な分析はされているものの、その作用メカニズムには未だ不明点が多い。メカニズムの解析手法としては、寿命試験後の電池を解体して構成部材の物性変化を調査するのが一般的であるが、被膜は非常に不安定であることから解体時の作業環境によって変化するという課題がある。そこで、本研究で

* (株)GSユアサ LIB 技術開発センター 要素開発部

は負極上に形成される表面被膜を短時間で非破壊かつ直接観察できる原子間力顕微鏡 (In-situ AFM) に着目し、長寿命化に有効とされている VC 添加系電解液^{1,3} および LiFSI 系電解液⁴ において、初期の被膜形成過程および温度の違いが被膜の状態に与える影響を調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 AFM 装置

AFM ではその特徴でもあるカンチレバーと呼ばれる鋭い探針を用い、試料表面を走査することで試料の表面プロファイルを得る。従来からよく使用されているプローブを一定の触圧で試料表面を水平に走査させる Contact 法では、プローブが被膜の凹凸に追従せず、被膜が損傷する可能性がある。そこで、本研究では Bruker 社が開発した最新の測定方法である Peak Force Tapping 法⁵ を選択した。Peak Force Tapping では、AFM 探針が周期的に試料表面に軽く触れた際のカンチレバーのたわみをリアルタイムにモニタリングすることで pN レベルの微弱な探針試料間の相互作用を直接測定する。通常の Force curve 測定で用いられる矩形波でカンチレバーを駆動するのではなく、正弦波での駆動方式を採用している。その際、カンチレバーの共振現象を利用せず、共振周波数の 10 分の 1 以下の低い周波数で動作させる非共振モードを用いる。探針と試料とが断続的かつ瞬間的に接触するため、測定における水平方向の相互作用の影響が排除される。また、カンチレバーが一定荷重に達したことを検出したのち探針を遠ざけていくのではなく、探針が試料に与える最大荷重 (Peak Force) を一定に保つことにより探針と試料表面との相対的な位置関係を常に調整しながら動作する制御方法を採用している。これにより、探針が試料表面に接する際の突入速度を小さく抑え、測定荷重を正確に制御することが可能である。このような特徴により、たとえば静電的相互作用の影響を軽減することのできる液中測定などにおいては、100 pN あるいはそれ以下という極めて小さな測定荷重で測定をおこなうことができる。したがって、被膜のような柔らかい試料においても、測定試料や探針の変形・破損を抑制できるとともに、高分解能のイメージングが可能である。

2.2 In situ AFM 測定

In situ AFM のもつ主な利点は以下の 2 つである。1 つ目は、表面形態と反応電流の経時変化を同時に測

定可能なことである。2 つ目は、電極を電解液から取り出さずにナノスケールでの表面形態の観察が可能なことである。このため、電解液から取り出した際の電極表面の酸化や、観察前の予備処理としての洗浄・乾燥等による電極表面の変質を避けられる。

本研究で使用する In situ AFM のシステム概略図を Fig. 1 に示す。電極電位は、ポテンシオガルバノスタットを用いた 3 電極方式により制御する。作用極には、高配向性熱分解炭素 (HOPG, ZYB type, 10 mm × 10 mm, 厚さ 0.5 mm) を用いた。HOPG はベーサル面とステップエッジ面が明確に識別できるため、本研究の目的である負極表面の被膜解析に適している。対極および参照極にはリチウム金属を、電解液には 1 M LiPF₆ / EC + DEC (1 : 1 vol%), 1 M LiPF₆ / EC + DEC (1 : 1 vol%) + VC (1 mass%) および 1 M LiFSI / EC + DEC (1 : 1 vol%) を用いた。AFM のカンチレバーは窒化シリコン製 (バネ定数 0.7 kN/m) を用い、AFM 像 1 枚あたりの取得時間は 1700 秒 (測定ライン数 512 × 512) とした。サイクリックボルタンメトリーは、周囲温度 25℃にて走査速度を 0.5 mV/s で開回路電位から卑な方向に 0.1 V vs. Li/Li⁺ま

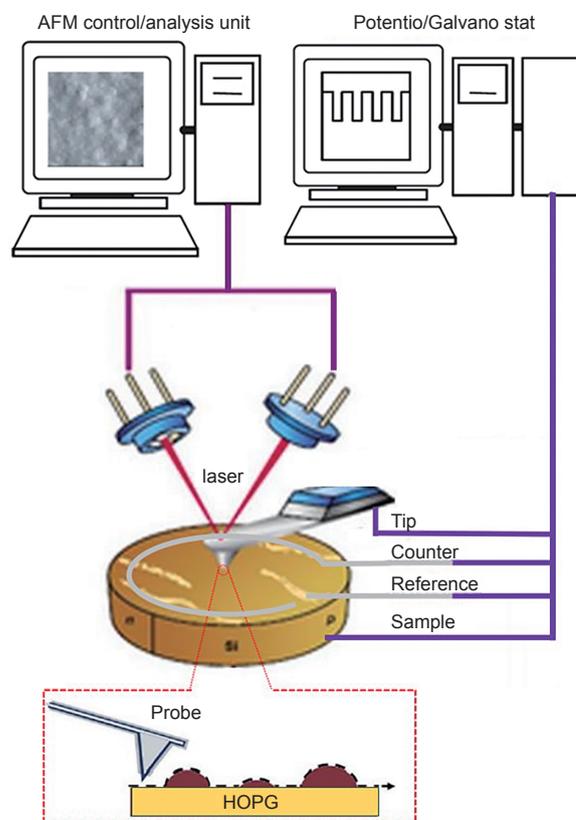


Fig. 1 Schematic diagram of In-situ AFM experimental set-up.

で掃引し、折り返して 1.0 V vs. Li/Li⁺まで掃引した。サイクル数は 3 サイクルとした。放置試験は、サイクリックボルタンメトリーを 1 サイクル後に 1 V にて 25℃ から 65℃ の温度範囲で 10℃ ごとにそれぞれ 2 時間おこなった。すべての作業は、水分および酸素濃度が 5 ppm 以下のグローブボックス内でおこなった。HOPG に生成した被膜体積の計算には、Fig. 2 に示す Bearing 解析法^{6,7}を用いた。AFM 測定から得られた各高さにおける断面積をそれぞれ積算することで被膜体積の計算が可能である。

3 結果と考察

3.1 初期の被膜形成過程

サイクリックボルタンメトリーの結果を Fig. 3 に示す。図中 (a) に示す LiPF₆ 系電解液では、1 サイクル目のカソード走査 (2.5 V → 0.1 V) 時に 2.1 V と 0.5 V 付近に還元ピークが見られる。図中 (b) に示す VC 添加系電解液では、0.5 V および 0.55 V 付近に還元ピークが、また、アノード走査 (0.1 V → 1.0 V) 時には 0.3 V 付近に酸化ピークが見られる。図中 (c) に示す LiFSI 系電解液では、カソード走査時に 0.9 V から 0.5 V 付近に複数の還元ピークが見られる。

次に、1 サイクル目のサイクリックボルタンメトリー中の AFM 像を Fig. 4 ~ Fig. 6 に示す。Fig. 4 (a) に示す AFM 像から、HOPG の表面はグラフェン層からなるベール面とそれらの段差から生じるステップエッジ部とからなり、ステップエッジの高さは 1 nm ~ 4 nm である。これはグラフェン約 3 層 ~ 12 層に相当する。

LiPF₆ 系電解液では、カソード走査時 2.3 V 付近から数十 nm の粒子が形成した後、0.6 V まで走査する

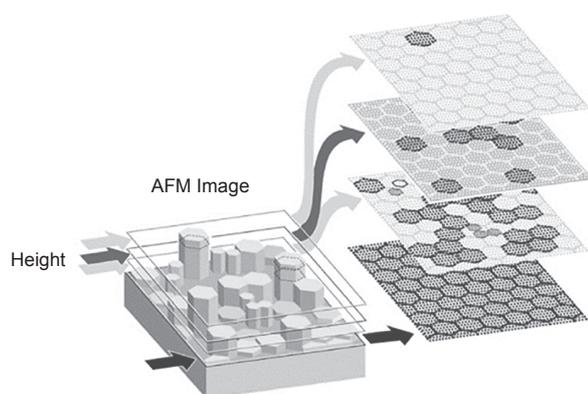


Fig. 2 Schematic illustration of bearing analysis method.

と、エッジ部周辺に約 40 nm の厚さの被膜が形成し始め、0.5 V 付近では 100 ~ 200 nm 隆起構造が生成することがわかる。2.3 V 付近に生成した粒子および 0.5 V 付近の隆起構造は、溶媒の還元分解生成物^{8,9} およびエッジ部に挿入した溶媒和リチウムの還元分解により生成した blister¹⁰ と考えられる。VC 添加系電解液では、カソード走査時 1.1 V 付近から数十 nm の粒

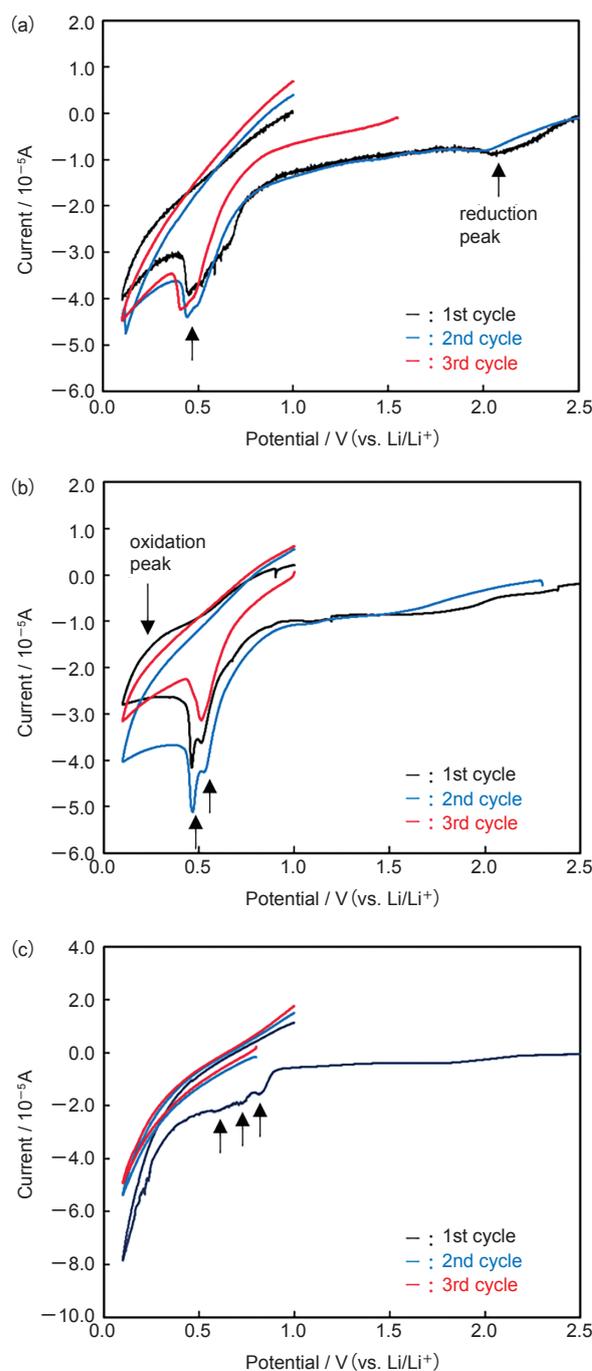


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the HOPG in various electrolytes.

(a) 1 M LiPF₆ / EC + DEC, (b) 1 M LiPF₆ / EC + DEC + 1 % VC and (c) 1 M LiFSI / EC + DEC

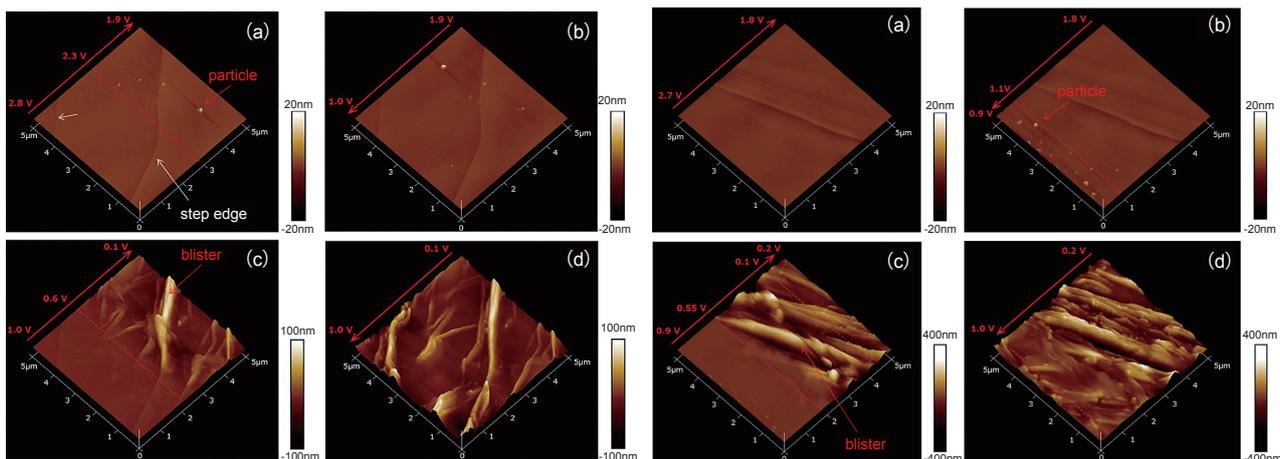


Fig. 4 AFM images of surface films scanning at each potential with 1 M LiPF₆ / EC + DEC. (a) 2.8 V - 1.9 V, (b) 1.9 V - 1.0 V, (c) 1.0 V - 0.1 V, (d) 0.1 V - 1.0 V

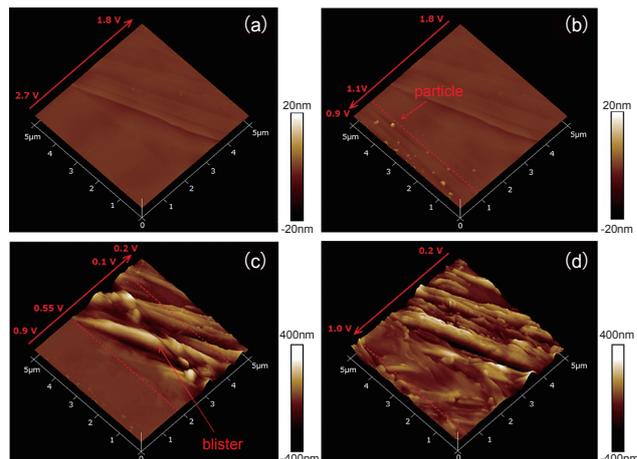


Fig. 5 AFM images of surface films scanning at each potential with 1 M LiPF₆ / EC + DEC + 1% VC. (a) 2.7 V - 1.8 V, (b) 1.8 V - 0.9 V, (c) 0.9 V - 0.2 V, (d) 0.2 V - 1.0 V

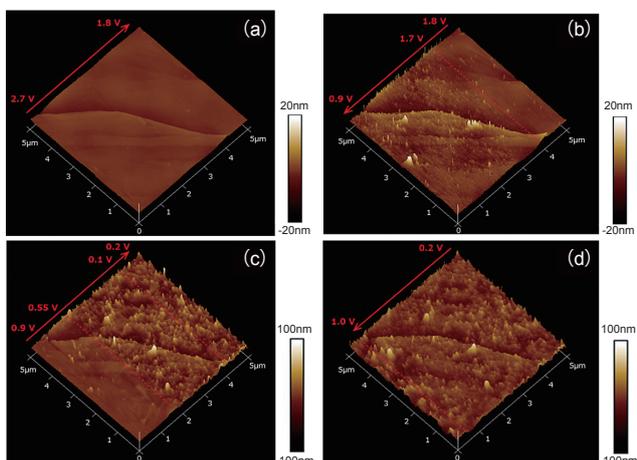


Fig. 6 AFM images of surface films scanning at each potential with 1 M LiFSI / EC + DEC. (a) 2.7 V - 1.8 V, (b) 1.8 V - 0.9 V, (c) 0.9 V - 0.2 V, (d) 0.2 V - 1.0 V

子が形成した後、0.55 V 付近から 200 nm ~ 300 nm の blister が成長することがわかる。さらに電位を走査すると、数十 nm の被膜がベーサル面にも生成する

ことがわかる。これは、VC から生成した poly VC や oligomer VC¹⁰ 等と示唆される。LiFSI 系電解液では、カソード走査時 1.7 V 付近から 5 nm ~ 10 nm の被膜が形成し始め、0.55 V 付近から 10 ~ 30 nm に成長することがわかる。blister の形成は無く、被膜は全面に成長することが明らかになった。これは、LiFSI が LiPF₆ よりも解離性が高いことから¹²、リチウムがエッジ部から挿入する際に溶媒の共挿入がおこりにくいことが影響していると考えられる。サイクリックボルタンメトリーのカソード走査時に blister 生成による 0.5 V 付近の還元ピークが無いことと一致する。

3.2 サイクルが被膜の形状に与える影響

サイクリックボルタンメトリーを 3 サイクルした際の電荷量を Table 1 に、AFM 像および 300 μm² あたりの被膜の体積変化を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。VC 添加系および LiFSI 系電解液の初回サイクル時の還元電荷量は、LiPF₆ 系に比べて減少することがわかる。これは、前記の VC または LiFSI 由来の被膜によって電解液の還元分解が抑制されたことによると考

Table 1 Amount of electricity during cathodic scanning, irreversible electricity, coulomb efficiency and total irreversible electricity during cyclic voltammogram using various electrolytes.

Electrolyte	Amount of electricity during cathodic scanning / 10 ⁻² C			Irreversible electricity / 10 ⁻² C			Coulomb efficiency / %			Total irreversible electricity / 10 ⁻² C
	1st cycle	2nd cycle	3rd cycle	1st cycle	2nd cycle	3rd cycle	1st cycle	2nd cycle	3rd cycle	
1 M LiPF ₆ / EC + DEC	7.4	7.8	5.1	4.8	4.8	2.7	35.2	37.9	46.9	12.3
1 M LiPF ₆ / EC + DEC + 1% VC	6.2	6.9	3.2	4.8	4.9	1.7	22.9	28.4	46.2	11.4
1 M LiFSI / EC + DEC	5.8	2.7	2.4	3.5	1.2	1.2	39.1	55.4	51.2	5.9

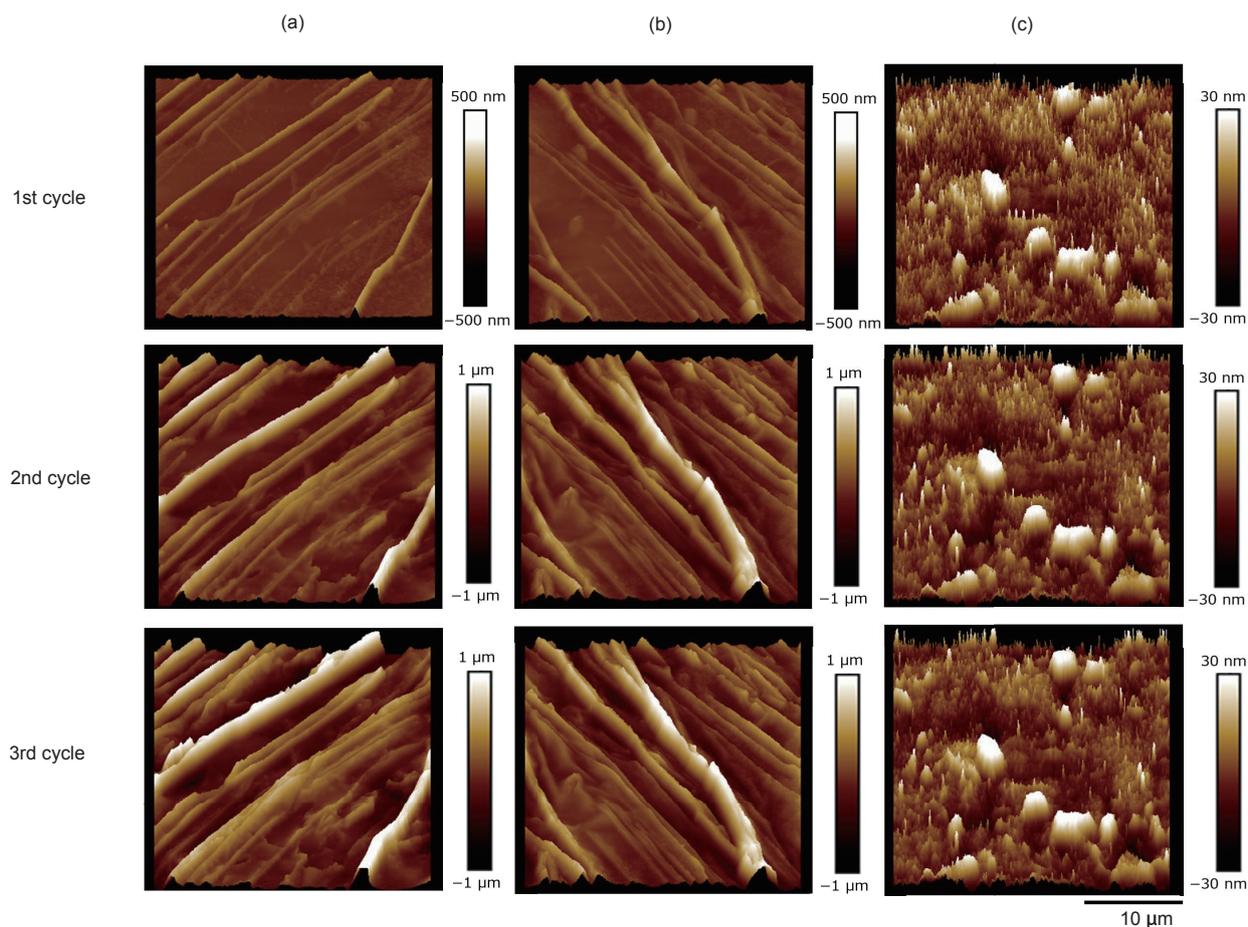


Fig. 7 AFM images of surface films after cycles.

(a) 1 M LiPF₆ / EC + DEC (b) 1 M LiPF₆ / EC + DEC + 1 % VC and (c) 1 M LiFSI / EC + DEC

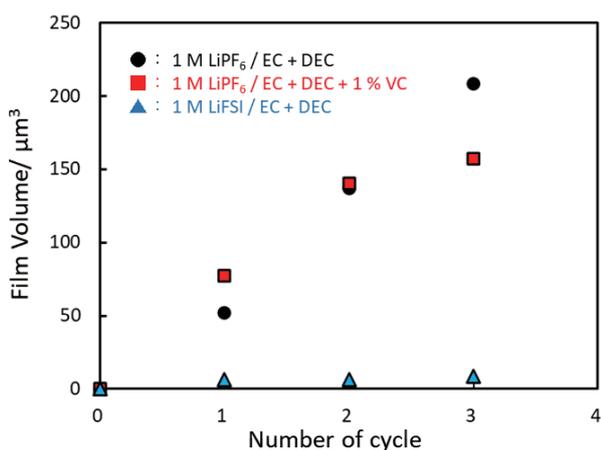


Fig. 8 Change in film volume during cyclic voltammetry.

えられる。LiPF₆系電解液では blister がサイクルとともに幅と高さの両方向に成長し、被膜の体積も連続的に増加した。VC 添加系電解液の 1 サイクル後の体積変化は未添加に比べて大きいものの、その後は減衰し、3 サイクル目では LiPF₆系電解液に比べて小さく

なることが明らかになった。3 サイクル後に被膜体積が LiPF₆系に比べて小さいのは、ベーサル面およびエッジ部での電解液の分解が抑制されたものと考えられる。一方、LiFSI 系電解液の被膜体積とその変化量は他に比べて小さく、2 サイクル以降のクーロン効率も高いことが明らかになった。前述のとおり LiFSI 系は blister を形成しないことに加えて、被膜形成の電位が 1.7 V と溶媒和リチウムの還元分解電位の 0.6 V に比べて貴であることから、電解液の還元分解がおこる前にエッジ部およびベーサル面が LiFSI 由来の被膜で保護されたことが影響していると考えられる。3 サイクル後の被膜体積は不可逆電気量の累積値と傾向が一致する。

3.3 温度が被膜の形状に与える影響

各温度で放置後の AFM 像を Fig. 9 に示す。LiPF₆系電解液の blister は、45℃までは放置温度が高くなるほど成長が加速し、55℃では崩壊が始まり、65℃では一部溶解することが明らかになった。一方、VC を添加した電解液および LiFSI 系では、被膜の成長およ

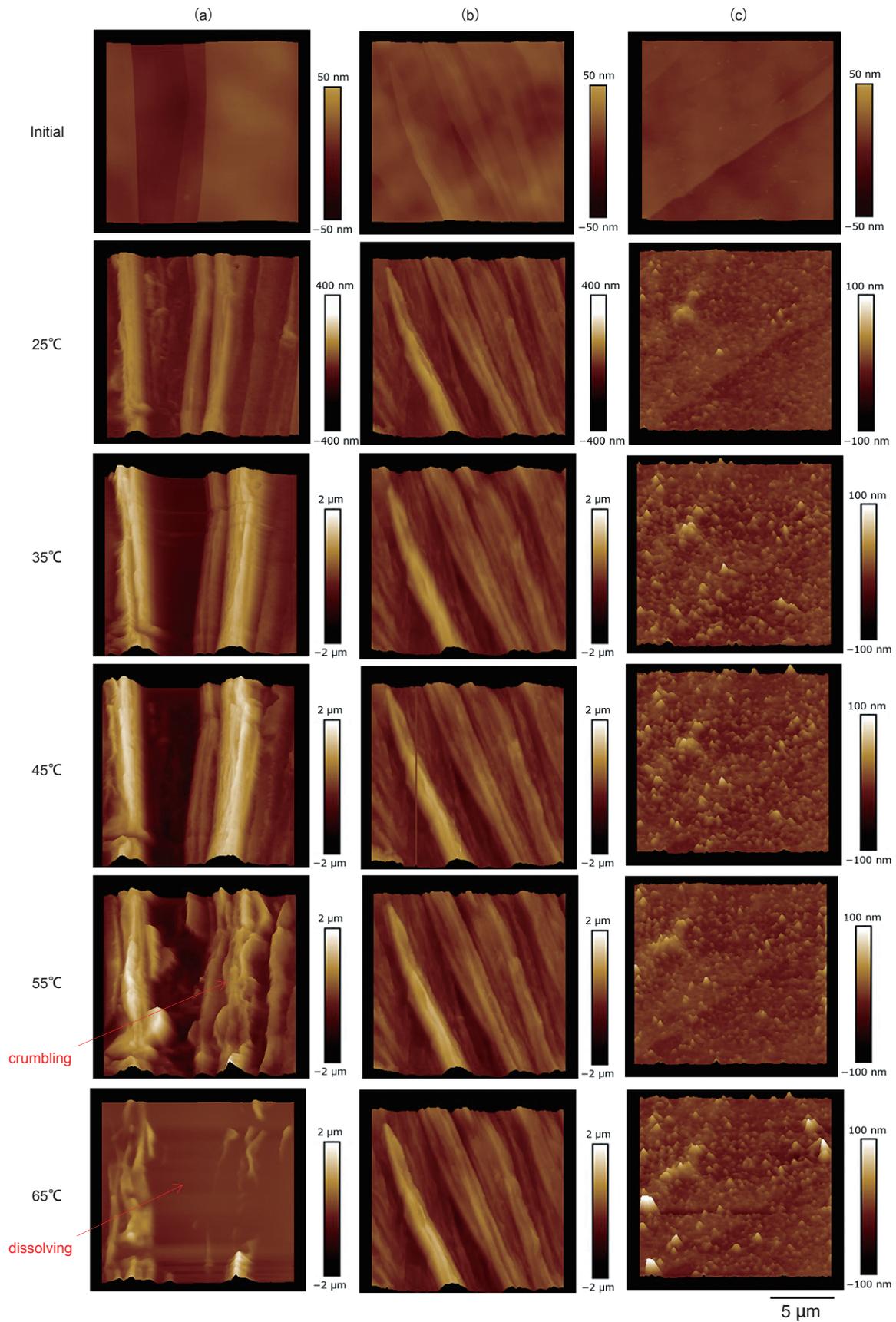


Fig. 9 AFM images of surface films after storage at various temperatures.
(a) 1 M LiPF₆ / EC + DEC, (b) 1 M LiPF₆ / EC + DEC + 1 % VC and (c) 1 M LiFSI / EC + DEC

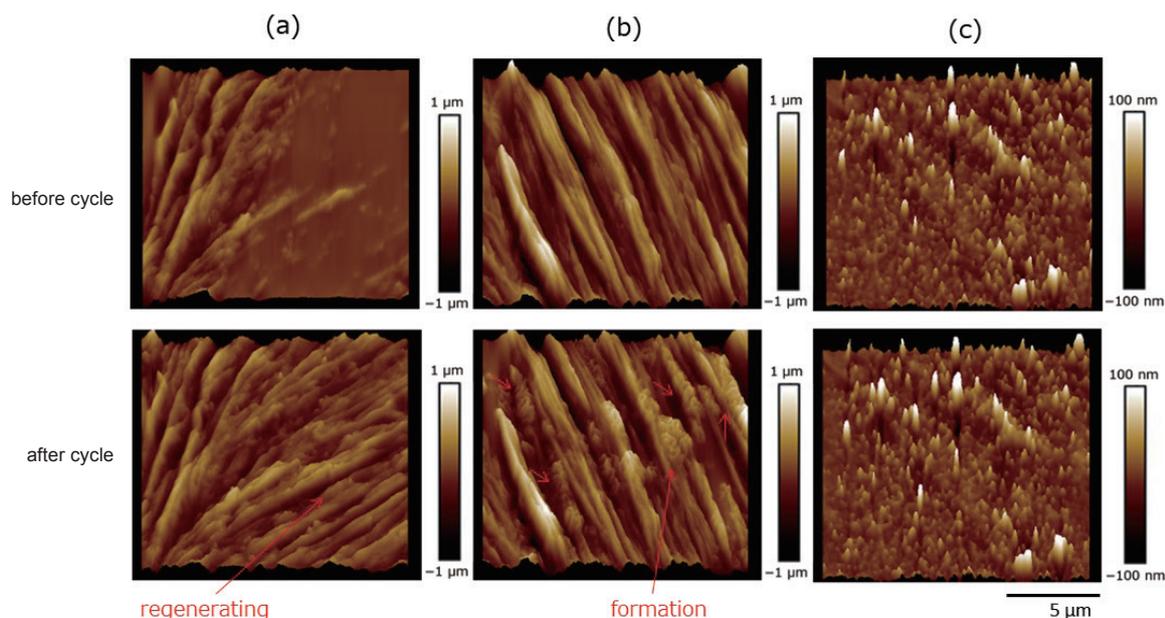


Fig. 10 AFM images of surface films before and after cycle.

(a) 1 M LiPF₆ / EC + DEC (b) 1 M LiPF₆ / EC + DEC + 1 % VC and (c) 1 M LiFSI / EC + DEC

び溶解が抑制されることが明らかになった。65°Cで放置した後に25°Cでサイクリックボルタンメトリーを1サイクルした後のAFM像をFig. 10に示す。LiPF₆系電解液では被膜が再形成されること、VC添加系ではblister周辺に新たな形状の被膜が再形成することがそれぞれ明らかになった。一方、LiFSI系電解液の被膜は変化しないことが明らかになった。高温放置およびサイクル後の被膜の安定性は、LiFSI系が最も高い。

以上のことから、被膜の安定性は電池の寿命性能に関連する要因の一つであることが示唆された。

4 おわりに

本稿では、リチウムイオン電池において、VC添加系およびLiFSI系電解液を対象に、In-situ AFM測定によって被膜の形成過程、温度およびサイクルが被膜の形状に与える影響を非破壊で可視化することに成功した。その結果、LiFSI系の高温度放置およびサイクル時の被膜の安定性は特に高いことを明らかにし、被膜の高安定化が電池の長寿命化に繋がることを示唆された。さらに、本解析手法を用いることで、短時間で被膜の成長過程ならびに変化を調査することが可能となり、電解液添加剤の設計開発に非常に有用であることが見出された。今後、新規添加剤の作用メカニズム解析に活用し、長寿命化技術の開発を進める。

参考文献

1. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, *Electrochimica Acta* **47** 1423 (2002).
2. W. Yu, Z. Yu, Y. Cui and Z. Bao, *ACS Energy Letters* **7**, 3270 (2022).
3. J. C. Burns, R. Petibon, K. J. Nelson, N. N. Sinha, Adil Kassam, B. M. Way and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **160** A1668 (2013).
4. C. P. Aiken, R. Logan, A. Eldesoky, H. Hebecker, J. M. Oxner, J. E. Harlow, M. Metzger and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **169** 050512 (2022).
5. 横川雅俊, 九州大学中央分析センターニュース **39** (2022).
6. Nano Scope Analysis Version 1.50, Bruker Corporation.
7. S. Kayaa, O. Ozturkc and L. Ardad, *Ceramics International* **46** 15183 (2020).
8. A. C. Chu, J. Y. Josefowicz and G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* **144** 4161 (1997).
9. S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure and D. L. Wood III, *Carbon* **105** (2016).
10. 小久見 善八, *GS News Technical Report*, 62 (2003).
11. H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue and S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.* 151 A1659 (2004).
12. 石川 正司, *GS Yuasa Technical Report*, 15 (2018).