

硬 X 線光電子分光法を用いたナトリウムイオン電池用電解液添加剤と負極表面構造に関する研究

A Study on Electrolyte Additives and Surface Structures of Negative Electrodes for Rechargeable Na-Ion Batteries by Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy

駒場 慎一^a, 藪内 直明^a, 孫 珍永^b, 崔 芸涛^b, 陰地 宏^b
Shinichi Komaba^a, Naoaki Yabuuchi^a, JinYoung Son^b, Cui Yi Tao^b, Hiroshi Oji^b

^a東京理科大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bJASRI

ナトリウムイオン電池の特性を大きく向上させる添加剤としてフルオロ炭酸エチレン(FEC)が知られている。本研究課題では硬 X 線分光法 (HAXPES) を用いてハードカーボン負極上に生成する皮膜について、電解液添加剤の有無によりどのように変化するのか検討を行った。HAXPES 測定により FEC を添加剤として添加することで無機成分としてフッ化ナトリウムが生成することが観測され、結果としてハードカーボン負極の電気化学特性、特にサイクル安定化に大きく寄与することがわかった。

キーワード： ナトリウムイオン電池、ハードカーボン、高エネルギー X 線光電子分光法

背景と研究目的：

現在、電力需給の安定化は日本社会における重要課題となっている。その課題解決のためには、余剰の電気エネルギーを効率的に蓄電するための技術、つまり大型、低コストの蓄電システムが必要不可欠である。近年、リチウムイオン電池をこのような蓄電用途に使用しようとする動きもあるが、リチウムは地殻中の埋蔵量が 20 ppm 程度しかないレアメタルの一種である。また、リチウム資源は南米に偏在しており、日本はその全量を輸入に頼っているのが現状である。現在、リチウム電池は電気自動車用途に利用されるようになっており、今後、その普及が進むにつれリチウム資源の安定的な確保が困難になることも考えられる。そこで、資源リスクを低減させたリチウム・フリーの高エネルギー密度蓄電池が求められている。

我々のグループでは、そのような電池の実現を目指しリチウムの代わりに地殻中の資源埋蔵量が豊富な元素であるナトリウムを利用した「ナトリウムイオン電池」に注目し、その基礎研究を行ってきた。これまでに、ナトリウムイオン電池用の負極材料として炭素材料の一種であるハードカーボンにナトリウムが可逆的に脱挿入可能であり、電解液の最適化により安定な充放電が可能であることを報告した。[1] さらに、フルオロ炭酸エチレン (FEC) を電解液添加剤として用いることでその電極特性が大きく向上することをこれまでに見いだしている。[2] ハードカーボン負極の電池特性は電解液、添加剤、電極材と電解液の界面に生成する皮膜 (固体電解質皮膜、SEI) に大きく影響されることがわかりつつあり、これまでに軟 X 線光電子分光法 (SX PES)、一部、硬 X 線分光法 (HAXPES) を用いて解析に取り組んできた。この両手法を組み合わせることにより非破壊で電極の深さ方向での情報を得ることが可能であり、固体電解質皮膜に関する情報を得ることが可能になることを確認している。一方、これまでの測定では結着剤 (バインダー) として利用していたポリフッ化ビニリデン (PVdF) が充放電の際に分解していることを確認しており、そのため、フッ素含有添加剤である FEC に由来する皮膜成分の検討が困難であるという問題があった。そこで、本課題においては、HAXPES を利用し、さらに構造中にフッ素を含まないバインダーを用いてハードカーボン負極を作製し、その電極上に生成する固体皮膜に関して詳細な検討を行った。

実験：

ハードカーボンと高分子バインダーを 9:1 (重量比) の割合で混合し、N メチルピロリドン、もしくは水を溶剤として加えスラリーを作製し、アルミ箔に塗布、乾燥することによりハードカーボン電極 (厚さ~ 50 μm) を得た。作用極としてハードカーボン電極、対極にナトリウム金属を、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 \text{ PC}$ または $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 \text{ PC:FEC (98:2 v/v\%)}$ を使用したコイン型セルを作製し、1 サイクルまたは 5 サイクル充放電を行った後に、ハードカーボン電極の HAXPES 測定を行った。バインダーにはポリフッ化ビニリデン(PVdF)もしくはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa) を用いた。測定の際に充放電後のハードカーボン電極シートは PC および DEC で洗浄後、乾燥させた。HAXPES の測定条件は次の通りである。励起 X 線のエネルギーは 7.94 keV とし、光電子検出角度は 80 度で固定して行った。また、アナライザーのパスエネルギー 200 eV として測定を行った。

結果および考察：

Figure 1 に CMCNa をバインダーとして用いて作製したハードカーボン電極の F 1s における HAXPES スペクトルを示す。ハードカーボン電極は電解液添加剤として FEC を加えた電解液を用い、電気化学セルを用いて 0.0 - 2.0 V の電位範囲で 1 サイクル充放電(電気化学的還元と酸化)を行うことで調製している。Fig. 1 には比較として FEC 添加剤を用いていない電極の測定結果と比較して示している。FEC 添加を行った場合には無機成分として NaF の生成に由来すると考えられるピークが観察されていることがわかる。これは FEC は初回充電時 (還元時) に電極表面で分解され、NaF として炭素表面に析出していることを示唆する結果である。

Figure 2 に Fig. 1 と同様の条件で 1 サイクル充放電することで作製した電極、及び、5 サイクル充放電を行った後のハードカーボン電極の、C 1s、O 1s の HAXPES スペクトルを示す。1 サイクル後と 5 サイクル後のスペクトルを比較しても大きな変化は確認されなかった。同様に、F 1s スペクトルにもサイクルを重ねたことによる変化は確認されなかった。このことから FEC を添加することにより有機物由来の成分は大きく変化していないことがわかる。これまでは、FEC を用いない場合はサイクルを重ねることにより、C 1s と O 1s のスペクトルが大きく変化するという観測結果が得られており、電解液、もしくはバインダーの分解がサイクルとともに進行するという結果が得られていた。今回得られた結果は、適切な電解液添加剤とバインダーの選択により、界面皮膜の安定性を大きく向上させることが可能であることを示している。また、このことが安定な充放電サイクルに寄与するというを示唆する結果であると考えている。

これらの結果より、ナトリウム電池のさらなる長寿命化のためには炭素材料表面に生成する電極皮膜の安定化が重要であり、その皮膜構造の測定において HAXPES は非常に強力な測定手法であると結論付けることができる。

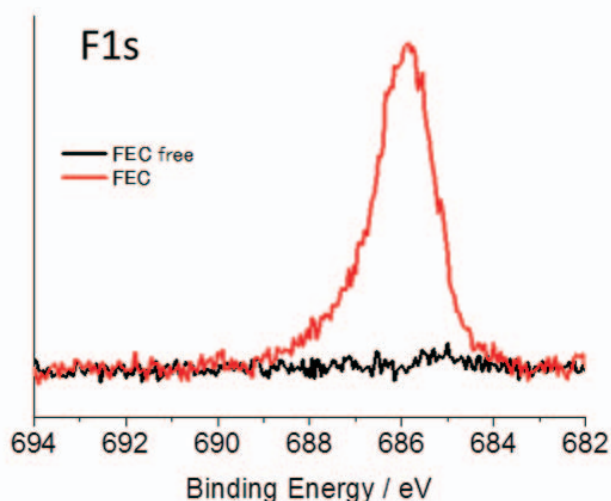


Figure 1. F 1s HAXPES spectra of hard-carbon electrodes with or without FEC as electrolyte additive after 1st cycle in Na cells.

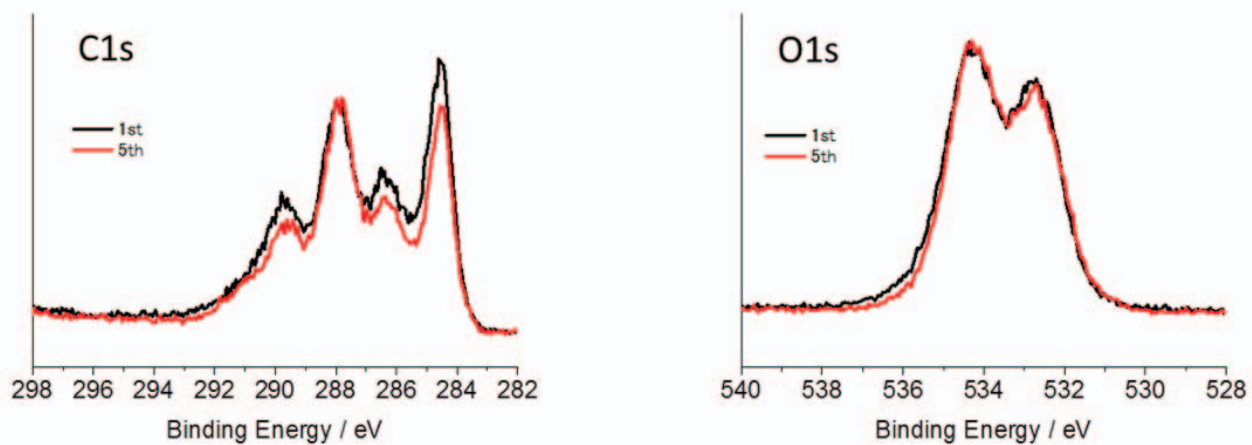


Figure 2. C 1s and O 1s HAXPES spectra of hard-carbon electrodes with FEC as the electrolyte additive. The HAXPES spectra were collected after 1st and 5th cycles in Na cells

参考文献：

- [1] S. Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859-3867 (2011).
- [2] S. Komaba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165-4168 (2012).