

硬 X 線光電子分光法を用いたナトリウムイオン二次電池用電極の
表面構造および固体電解質被膜に関する研究
**A Study on Surface Structures and Solid Electrolyte Interphase of
Carbon-based Electrodes for Rechargeable Sodium Batteries by Hard
X-ray Photoelectron Spectroscopy**

駒場 慎一^a, 藪内 直明^a, 中野 健志^a, 孫 珍永^b, 崔 芸涛^b, 陰地 宏^b
Shinichi Komaba^a, Naoaki Yabuuchi^a, Takeshi Nakano^a, JinYoung Son^b, Yitao Cui^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

ナトリウムイオン蓄電池の電極特性は、電解液添加剤としてフルオロエチレンカーボネート (FEC) を加えることにより大きく向上することが知られている。本研究課題では、ナトリウムイオン蓄電池用ハードカーボン負極上に生成する被膜について、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用い、FEC の添加及び電極構成材料であるバインダーの違いによって被膜成分がどのように変化するか系統的な調査を行った。その結果、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた場合には、添加剤 FEC 由来の被膜成分であるフッ化ナトリウム、また、炭酸ナトリウムなどの存在が確認され、これらの無機成分がバインダーの劣化と電解質塩である NaPF_6 の分解を抑制し、電池のサイクル特性向上に寄与することが示唆された。またバインダーとしてカルボキシメチルセルロース (CMC) を用いた場合は、電解液への FEC 添加の有無に関わらず炭酸ナトリウムの堆積と NaPF_6 の分解が抑制されることが確認された。

キーワード： ナトリウムイオン電池、ハードカーボン、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

エネルギー資源に限られる我が国にとって電力エネルギー供給の安定化は重要な課題となっている。そこで、太陽光や風力などといった再生可能エネルギーの電力エネルギーとしての貯蔵や、電力の高効率利用を目的としたスマートグリッドシステムの早期実用化が望まれている。そのためには現在よりも大型で低コストな蓄電デバイスが必要である。リチウムイオン電池はその候補であるが、リチウムは地殻中の存在量が 20 ppm 程度と非常に少ないレアメタルの一種である。また、リチウム資源は南米など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。そのため、資源リスクを低減させたレアメタル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、リチウムの代替として資源量が豊富なナトリウムを利用した「ナトリウムイオン電池」に着目し研究を行ってきた。これまでに、ナトリウムイオン電池用負極材料としてハードカーボン(難黒鉛化炭素)を用い、適切な電解液と組み合わせることで実用的なレベルでのサイクル特性を示すこと[1]に加えて、電解液添加剤としてフルオロエチレンカーボネート (FEC) を用いることでさらにサイクル特性が向上することを報告している[2]。電池特性は電解液、添加剤、結着剤(バインダー)に大きく影響されることがわかっており、それは電極剤と電解液の界面に生成する被膜(固体電解質被膜、SEI)の構造と関係していると考えられる。これまでも軟 X 線光電子分光法 (SXPES) や硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いてナトリウムイオン電池用電極材料の表面に生成する被膜成分の解析を行ってきた。電極表面から数 nm 程度における被膜の情報が得られる SXPES と数十 nm の領域における測定が可能な HAXPES を組み合わせることにより、非破壊で電極の深さ方向の情報を得ることが可能となる。そこで、本課題では、HAXPES を用い電解液への FEC 添加及び電極の主要構成材料であるバインダーの違いによって、生成する電極被膜成分がナトリウム電池中でどのように変化するか、詳細な検討を行った。

実験：

負極活物質であるハードカーボンと、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)、またはカルボキシメチルセルロース(CMC)を重量比で 90:10 となるように混合し、それぞれ NMP または水を溶剤として加えスラリーを調製し、集電体のアルミ箔に塗布・乾燥することにより電極を得た。作用極にハードカーボン電極、対極にナトリウム金属、電解液として 1 mol dm^{-3} の NaPF_6 をプロピレンカーボネート(PC)に溶解させたもの、また、体積比で 2% の FEC を添加したものを用い、コイン型セルを作製し、0.0–2.0 V (vs. Na)の電圧範囲で充放電試験を行った。

コインセルを用い初回サイクル後のハードカーボン電極表面について HAXPES を用いて測定を行った。この時、試験後のハードカーボン電極はコインセルを解体して取り出し、PC 及びジエチルカーボネート(DEC)にて洗浄し、乾燥させた後に測定を行った。一連の試料調製はグローブボックス(Ar 雰囲気)中で行い、また測定に際しての試料の分光装置への導入はトランスファーベッセルを用いて行った。HAXPES の測定条件として、励起 X 線エネルギー 7.95 keV、光電子検出角度 80° 、アナライザーのパスエネルギー 200 eV とした。

結果および考察：

Figure 1 にバインダーとして PVdF または CMC を用いたハードカーボン電極のコイン型セルにおける充放電曲線(初回サイクル)及びサイクル特性を示す。Figure 1(a)で示した充放電曲線において、両バインダーともに FEC 添加の場合にのみ 0.7 V 付近に電位平坦部が出現しているが、これは電極表面における電解液と添加剤の分解反応及び生成する被膜の構造が異なることを示唆している。また、Figure 1(b)のサイクル特性の結果から、PVdF を用いた場合は、FEC 添加によってサイクル特性が大きく向上し、FEC 無添加の電解液では 100 サイクル後の容量維持率が 37% であるのに対し、FEC 添加の場合では 74% であった。一方、CMC を用いた場合、FEC 無添加の電解液ではサイクル特性が最も優れており、100 サイクル後の容量維持率が 97% であるのに対し、FEC を添加することで容量維持率は 81% に低下した。以上の結果から、用いるバインダーによって添加剤 FEC の効果が異なることがわかったので、FEC がハードカーボン上に形成される表面被膜に与える影響について、HAXPES を用いて調査を行った。

PVdF バインダーを用いたハードカーボン電極の初回充放電サイクル後の HAXPES スペクトル(C 1s, O 1s, F 1s, P 1s スペクトル)を Figure 2 に示す。C 1s スペクトルの比較から、284.6 eV のハードカーボン(-C-C-)由来のピーク強度及び、287, 292 eV におけるアルキルカーボネート(有機溶媒の分解生成物)由来のピーク強度は FEC 添加の有無によってほとんど変化せず、電極表面被膜の厚さと有機成分には顕著な差はないと推測される。F 1s スペクトルにおいては、FEC の添加によって NaF 由来のピーク強度が増加しており、これは FEC が分解した結果、被膜中に含まれる NaF が増加したことを示唆している。O 1s 及び P 1s スペクトルではピーク形状に差が見られ、FEC 添加の場合においては、炭酸ナトリウムの存在が確認され、電解質塩 NaPF_6 の分解生成物に由来すると考えられる $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 等のピーク強度が弱くなった。これらのことから、FEC 添加の場合、初回充電時にハードカーボン電極表面に FEC 由来の分解生成物である NaF や炭酸ナトリウムを含んだ被膜が生成(前述の Figure 1(a)における電位平坦部と対応)することで、電解質塩である NaPF_6 の分解が抑制され、結果的にサイクル特性の向上に繋がったと予想される。

次に、用いるバインダーによる表面被膜の違いを調査するため、CMC バインダーを用いたハードカーボン電極の初回充放電サイクル後の HAXPES スペクトル(C 1s, O 1s, F 1s, P 1s スペクトル)を Figure 3 に示す。C 1s スペクトルから、ハードカーボン(-C-C-)由来のピーク強度が FEC の添加によって減少しており、無添加の場合と比べて電極表面にやや厚い被膜(バインダーである CMC と有機溶媒の分解生成物に由来)が形成していると考えられるがその差はあまり顕著ではないことがわかる。また、PVdF を用いた場合にはアルキルカーボネートに由来するピークが強く現れていた一方で、CMC を用いた場合ではアルキル鎖(アルキル基)や炭酸ナトリウムに由来するピークが顕著に現れていることが確認され、このことから、用いるバインダーによってもハードカーボン表面に形成される被膜の成分が異なることがわかった。F 1s スペクトルから、FEC の添加によって NaF 由来のピーク強度が減少しており、これは PVdF の場合とは異なり、被膜中の NaF 成分が減少したことを示唆している。O 1s と P 1s スペクトルから、PVdF バインダーを用いた場合と同様に、FEC 添加の場合には電解質塩 NaPF_6 の分解生成物($\text{Na}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 等)に由来する成分のピーク強度が低減しており、これは電解質塩の分解が顕著に抑制されたことを示唆している。CMC をバ

インダーとして用いることで、添加剤を用いない場合でも有機溶媒の分解の抑制されており、これは上述したような無機成分の析出による結果と考えられる。しかしながら、前述の Figure 1(b) における結果から、PVdF の場合とは異なり、FEC の添加によって容量維持率は改善されないことがわかっている。これは、FEC が無い場合には初回サイクルでも電解質塩の分解は FEC 添加の場合と比較して起こりやすいものの、より安定な被膜が生成することを示唆する結果である。被膜構造の測定結果は 1 サイクル後の結果であるので、今後、長期サイクル後の被膜構造の測定、SX PES の結果との比較なども進めていく予定である。これらの結果から、バインダーの差異によるハードカーボンの被覆状態や表面被膜の組成、膜厚、緻密性等の因子が Na イオンの脱挿入に際して影響を与えると推測され、今後は他の FEC 添加系における被膜解析と併せて総合的に電極特性の向上の要因について考察していく予定である。

以上より、ナトリウムイオン電池用ハードカーボン負極では添加剤 FEC の有無やバインダーの違いによってハードカーボンの被覆状態や表面に形成される被膜の組成が異なり、これらが電池のサイクル特性に影響を与えていることが明らかになった。今後のナトリウムイオン電池のさらなる特性向上には、ハードカーボン負極表面に生成する被膜の解析及び、統一的な被膜形成モデルの構築が必要不可欠であり、そのためには HAX PES は非常に有効な測定手法であると結論付けることができる。

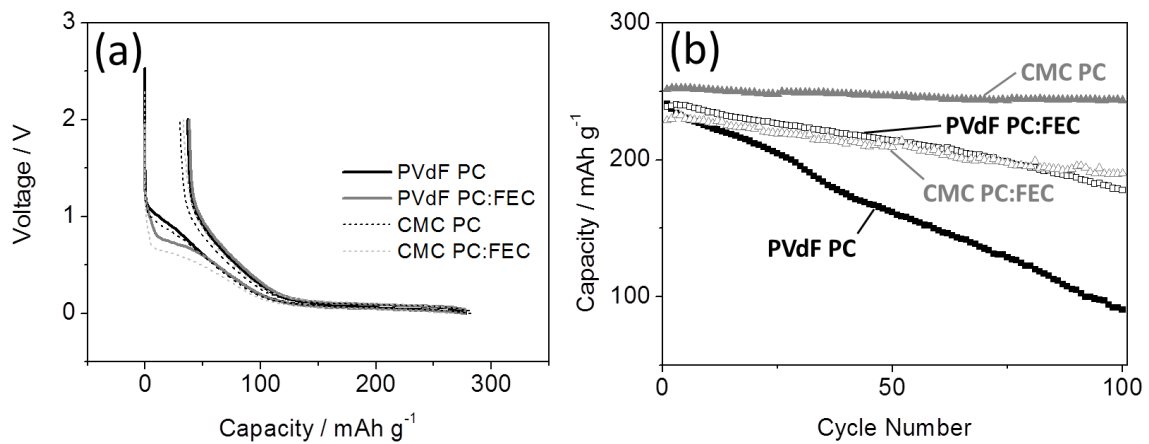


Figure 1. (a) First charge/discharge curves and (b) capacity retention of the hard-carbon electrodes with PVdF or CMC as a binder in 1 mol dm⁻³ NaPF₆ PC with or without FEC.

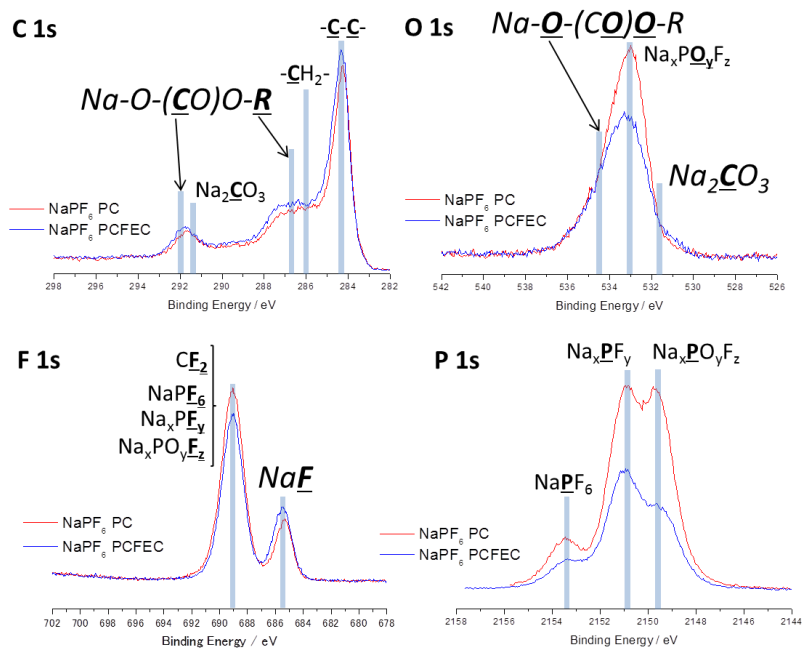


Figure 2. C 1s, O 1s, F 1s and P 1s HAXPES spectra of the hard-carbon electrodes containing the PVdF binder with or without FEC as the electrolyte additive after 1st cycle in Na cells.

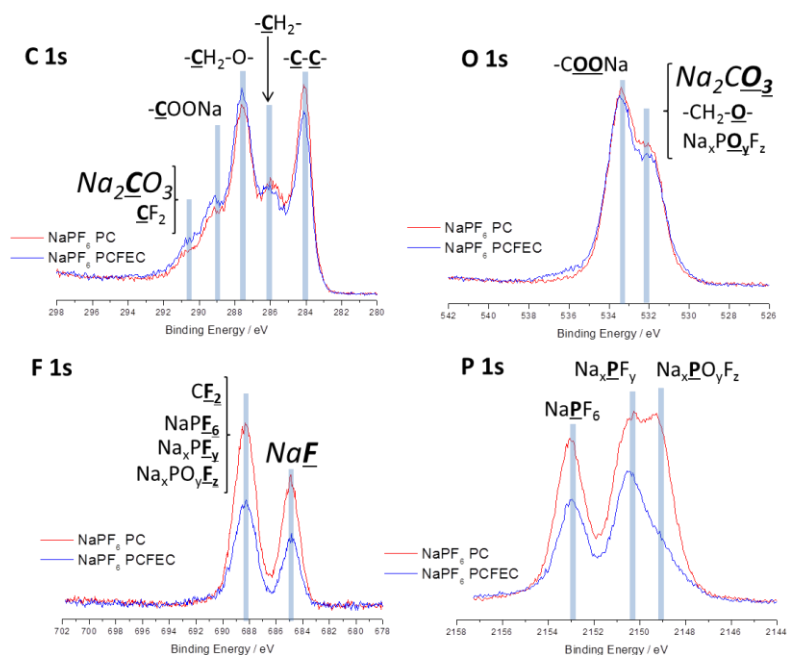


Figure 3. C 1s, O 1s, F 1s and P 1s HAXPES spectra of the hard-carbon electrodes containing the CMC binder with or without FEC as the electrolyte additive after 1st cycle in Na cells.

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).