

イオン液体電解質におけるナトリウムイオン電池用炭素負極の 表面被膜分析

A Study on Solid Electrolyte Interphase of Hard Carbon-based Electrodes for Sodium Ion Batteries with Ionic-liquid as Electrolyte

駒場 慎一^a, 久保田 圭^a, ダビ・ムアッド^a, 山際 清史^a, 木曾 愛実^a,
松山 貴志^b, 陰地 宏^c, 孫 珍永^d, 安野 聡^e, 崔 芸涛^f
Shinichi Komaba^a, Kei Kubota^a, Dahbi Mouad^a, Kiyohumi Yamagiwa^a, Manami Kiso^a,
Takashi Matsuyama^b, Hiroshi Oji^c, JinYoung Son^d, Satoshi Yasuno^e, Yitao Cui^f

^a東京理科大学, ^b日本エイアンドエル(株), ^c名古屋大学,
^dスプリングエイトサービス(株), ^e(公財)高輝度光科学研究センター, ^f東京大学
^aTokyo University of Science, ^bNIPPON A&L Inc., ^cNagoya University,
^dSpring-8 Service Co., Ltd., ^eJASRI, ^fThe University of Tokyo

負極に難黒鉛化性炭素、電解液にイオン液体を使用したナトリウム電池の電気化学特性が、電極中の結着剤や電解液溶媒アニオンの影響を受けることを我々は見出している。本研究課題では、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて、難黒鉛化性炭素負極上に生成する表面被膜の構造の結着剤や電解質による違いを調べ、電気化学特性との関係を調査した。その結果、結着剤として PAAH よりも PVdF、また電解液として FSI アニオン系電解液よりも TFSI アニオン系電解液を使用した時に、多量の電解液分解が起こり、被膜構造も異なることが分かった。今回明らかになった被膜構造の違いが、上記の電気化学特性の違いの原因と考えられる。

キーワード： ナトリウムイオン電池、イオン液体、難黒鉛化性炭素、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

現在、蓄電池として最も普及しているものの一つにリチウムイオン電池があるが、リチウムの資源量は地殻中にわずか 20 ppm と少ないため、大規模蓄電設備としての使用には不向きである。そこで、我々のグループでは、リチウムを存在量の多いナトリウムで置換した「ナトリウムイオン電池」に着目し、研究開発を行ってきた。

ナトリウムイオン電池と同様な可燃性有機電解液を用いているリチウムイオン電池において、過去に発火事故が報告されている。ナトリウムイオン電池を大規模蓄電池として使用するにあっても、発火リスクのない十分な安全性を確保する必要がある。特に電解液として用いる非イオン性有機溶媒は可燃性であるため、安全面で懸念が残る。本研究で注目する難燃性の「イオン液体」を電解液として利用したナトリウムイオン電池は、非イオン性有機溶媒を利用したものに比べ、安全性の点で有利である。しかし、これまでに非イオン性有機溶媒を電解液として用いた場合、ナトリウム電池においても電極表面に生成する固体電解質被膜(SEI)が充放電サイクル特性に大きく影響を及ぼすことが明らかになっているが[1][2]、イオン液体をナトリウム電池に用いた場合の表面被膜についての報告は非常に少なく、ナトリウム電池では表面被膜生成機構および充放電サイクル寿命に最適なイオン液体も明らかになっていない。

ナトリウムイオン電池における電池特性は、電解液、添加剤、結着剤の種類に大きく影響されることがわかっている[1-4]。電解液に N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス(フルオロスルホン)イミド(MPP-FSI)を使用し、結着剤にポリフッ化ビニリデン(PVdF)を使用した場合には、電池は乏しいサイクル特性を示し、カルボキシメチルセルロース(CMC)やポリアクリル酸(PAAH)を使用した場合には、電池のサイクル特性が向上する。また、イオン液体溶媒のアニオンの種類も電気化学特性に大きく影響することが知られている[5][6]。電解液として、MPP-FSI を使用した系では放電容量が約 250 mAh g⁻¹となるのに対し、同カチオンのビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド(TFSI)塩を使用した場合には、放電容量は約 150 mAh g⁻¹となり、FSI のみの系と比較して低容量であり、分極も大きくなる。これらの電気化学特性の違いは、リチウム電池と同様に、電

極材料と電解液の界面に生成する被膜(固体電解質被膜、SEI)構造の違いに起因すると予想される。そこで、本研究では、ナトリウムイオン電池において、イオン液体を電解液として用いた際の炭素負極表面の被膜構造の結着剤や電解質の種類による違いや、被膜構造の違いが電気化学特性に与える影響について、非破壊で電極最表面から被膜下部の電極材料まで深部に渡って観測が可能な硬 X 線光電子分光(HAXPES)により調査した。

実験：

試料：負極活物質として難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)を結着剤と 90:10 もしくは 95:5(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てスラリーを作製し、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を得た。結着剤にはポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリル酸(PAAH)を用いた。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 0.25 mol dm⁻³ NaFSI MPP-FSI、0.25 mol dm⁻³ NaTFSI MPP-TFSI、1 mol dm⁻³ NaFSI EC:DEC(1:1)をそれぞれ使用したコイン型セルを作製し、0.0 - 2.0 V の電位範囲で 10 サイクルまたは 1 サイクル充放電を行った。その後セルを解体し、ハードカーボン電極シートを 2 ml の PC および DEC で各 2 秒間洗浄後乾燥させ、HAXPES 測定に供した。HAXPES 測定には VG Scienta R4000 電子エネルギー分析器を用いた。励起 X 線のエネルギーは 7.95 keV、光電子検出角度は 80 度、アナライザーのパスエネルギー 200 eV とした。また、大気暴露による表面の汚染を避けるため、試料は Ar 雰囲気下のグローブボックス中で準備し、トランスファーベッセルを用いて移送した。得られたデータのエネルギー軸は sp² 炭素の結合(-C-C-)の結合エネルギーを 284.6 eV として校正し、強度はその積分強度で規格化した。バックグラウンドは Linear 法で推定し、フィッティングには Pseudo Voigt 関数を用いた。

結果および考察：

Figure.1 に電解液として MPP-FSI、結着剤として PVdF または PAAH を用いたコイン型セルを 10 サイクル充放電した後の、ハードカーボン電極の C 1s, O 1s, F 1s 領域 HAXPES スペクトルを示す。PVdF および PAAH を使用したどちらの試料においても、10 サイクル後の電極は-C-N-C-由来のピークが出現し、-CH₂-由来のピーク強度が増加している。このことからハードカーボン表面に MPP⁺カチオンの分解生成物由来の被膜が形成していると考えられる。これら-C-N-C-および-CH₂-由来のピーク強度は、PVdF 使用時と比べ、PAAH 使用時に著しく低くなっている。このことから、PAAH 使用時には PVdF 使用時よりも薄い被膜が形成されている。一方、F1s スペクトルにおいては、NaSO₂F 由来のピークおよび NaF 由来のピークが観測されており、FSI アニオンの分解が示唆される。PAAH 使用時には PVdF 使用時よりもこれらの強度が低いことから、FSI アニオンの分解は PAAH を結着剤として使用することで抑制できることが分かった。これは被覆性の低い PVdF に比べ、PAAH は被覆性が高いため、電解液と活物質の接触点を減らすことで、電解液の分解を抑制して不動態化すると考えられる。N1s スペクトルにおいても同様に、PAAH 使用時には NaSO₂F および NaF 由来のピーク強度が PVdF 使用時よりも小さいことから、PAAH 使用時には FSI アニオンの分解も抑制されている。PAAH 使用時には良好な充放電サイクル特性を示すことから、電解液の分解の抑制により生じた、PVdF とは異なる表面被膜構造が、電気化学特性に影響を及ぼしたと考えられる。

Figure.2 に結着剤として PAAH を、電解液として 1 M NaFSI EC:DEC(1:1)、0.25 M NaFSI MPP-FSI、もしくは 0.25 M NaTFSI MPP-TFSI を使用したセルを、1 サイクル又は 10 サイクル充放電した後の、ハードカーボン電極の C 1s, O 1s, F 1s 領域 HAXPES スペクトルを示す。電解質溶媒として EC:DEC(1:1)を用いた場合と MPP-FSI を用いた場合とで、スペクトルに大きな差は見られなかった。これは EC:DEC と MPP-FSI 溶媒では同様の電気化学特性を示すことと一致している。また、0.25 M NaTFSI MPP-TFSI を電解液として使用した際には、0.25 M NaFSI MPP-FSI 使用時と比較して、NaSO₂F および NaF のピーク強度は低く、MPP⁺カチオンの分解生成物由来のピーク(-C-N-C-および-CH₂-)の強度が強くと観測されている。これらのことから TFSI アニオンのみを含む系では、MPP⁺カチオンの分解を抑制する不動態被膜が形成されていないと考えられる。一方、NaSO₂F および NaF 由来のピーク強度は小さいことから、これら無機成分の分解生成物の量が不動態被膜の形成に関与している可能性がある。

以上の結果より、結着剤および電解液溶媒アニオンの種類が電解液の分解に大きく影響を及ぼ

し、これが電池特性に深く関係していることが分かった。電解液の分解には電極表面の不動態被膜が関係しており、今後のナトリウムイオン電池の更なる機能向上のためには、電池特性を劣化させない不動態被膜を構築する必要がある。そのためには電極材料に合わせて最適な被膜構造を与える電解液組成、結着剤などの選択によって電池特性を最適化することが重要である。

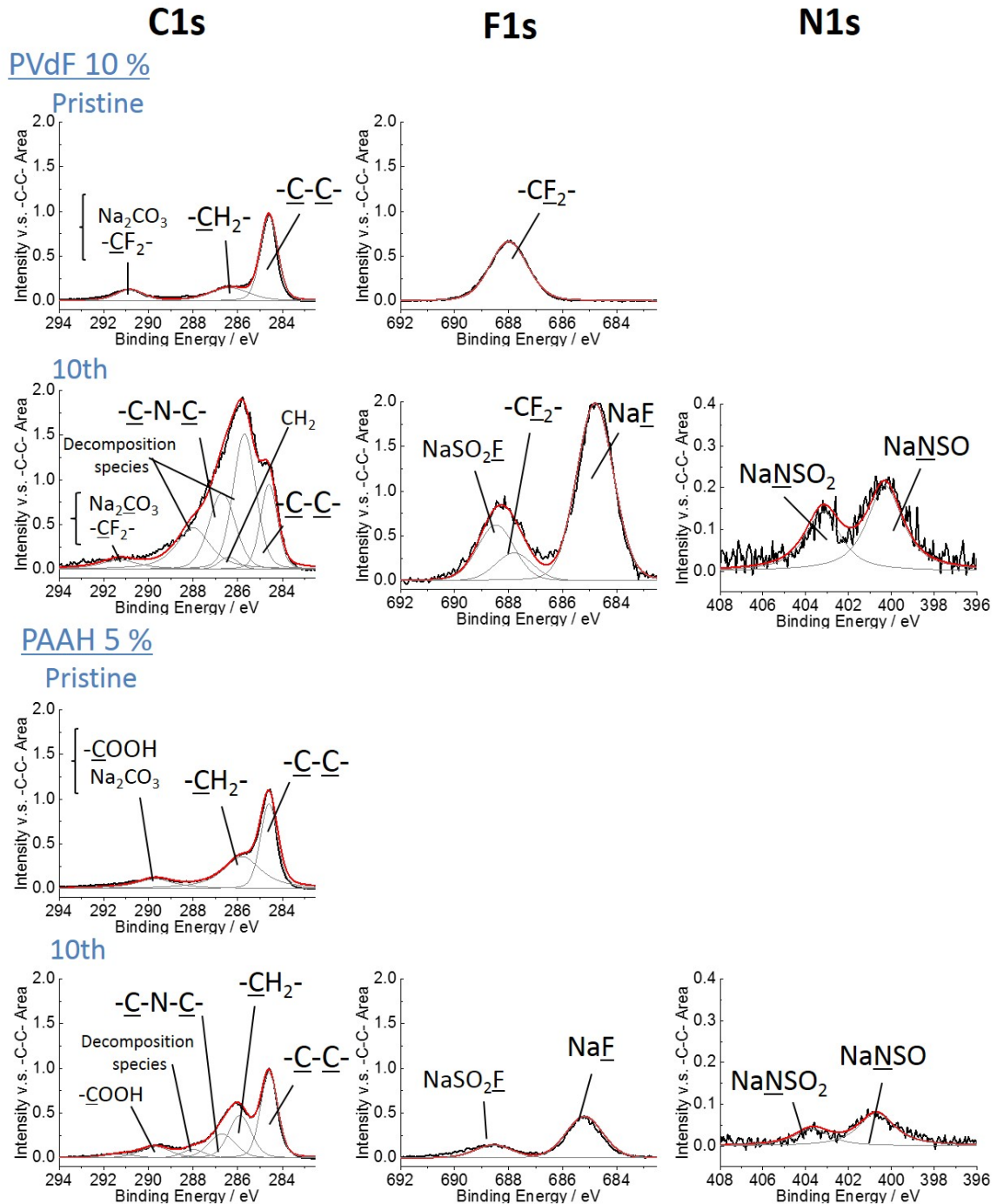


Figure.1. C 1s, F 1s, and N 1s HAXPES spectra of the hard-carbon electrodes with PVdF and PAAH binder before and after 10 cycles in Na cells with 0.25 mol dm⁻³ NaFSI MPP-FSI as electrolyte.

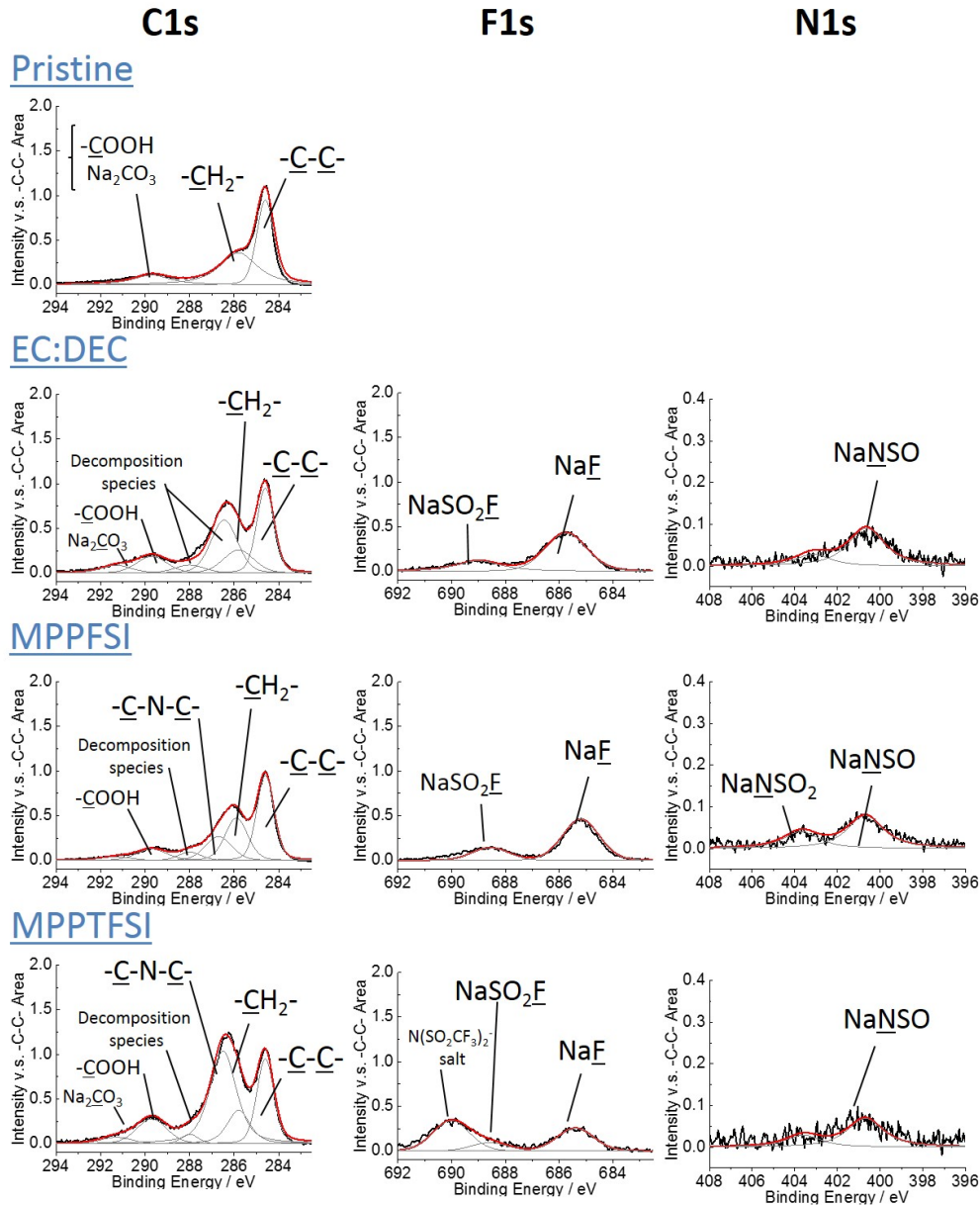


Figure.2. C 1s, F 1s, and N 1s HAXPES spectra of the hard-carbon electrodes with PAAH binder in Na cells with 0.25 mol dm⁻³ NaFSI MPP-FSI, 1 mol dm⁻³ NaFSI EC:DEC(1:1) before and after 10 cycles and 0.25 mol dm⁻³ NaTFSI MPP-TFSI before and after 1 cycle.

参考文献：

- [1] S. Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859-3867 (2011).
- [2] M. Dahbi et al., *Electrochem. Commun.*, **44**, 66-69 (2014).
- [3] S. Komaba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165-4168 (2011).
- [4] Z.-J. Han et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 3783-3795 (2015).
- [5] M. Yamagata et al., *Electrochimica Acta*, **110**, 181-190 (2013).
- [6] D.M. Piper et al., *Nat. Commun.*, **6**, 6230-7230 (2015).