

硬 X 線光電子分光法を用いたカリウムイオン蓄電池用
黒鉛電極の表面被膜に関する研究
A Study on Solid Electrolyte Interphase of Graphite Electrode for
Potassium-Ion Battery by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

駒場 慎一^{a,b}, 久保田 圭^{a,b}, ダビ・ムアッド^{a,b}, 福西 美香^{a,b},
長谷川 辰也^a, 村椿 将太郎^a, ル・ユハオ^c, 安野 聡^d
Shinichi Komaba^{a,b}, Kei Kubota^{a,b}, Mouad Dahbi^{a,b}, Mika Fukunishi^{a,b},
Tatsuya Hasegawa^a, Shotaro Muratsubaki^a, Yuhao Lu^c, and Satoshi Yasuno^d

^a東京理科大学, ^b京都大学, ESICB, ^cシャープアメリカ研究所,
^d(公財)高輝度光科学研究センター

^aTokyo University of Science, ^bKyoto University, ESICB, ^cSharp Laboratories of America, ^dJASRI

我々はカリウムイオン電池黒鉛負極の充放電特性が結着剤や電解液に依存することを報告している。本研究課題では、硬 X 線光電子分光法を用いて、黒鉛負極上に形成される表面被膜を分析し、充放電特性との関係性を調査した。その結果、結着剤としてポリアクリル酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースナトリウム、電解質としてカリウムビス(フルオロスルホニル)イミドを使用した場合、電解液分解物の堆積量が減少し、充放電特性の向上に寄与することがわかった。

キーワード： カリウムイオン電池、黒鉛負極、電極界面、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

現在、地球温暖化防止などの観点から、低炭素社会の実現に向けた様々な取り組みが行われている。電気自動車やハイブリッド車の利用は CO₂ 排出量の削減に大きく貢献するが、一回充電での走行距離が短く、搭載する蓄電池のさらなる高エネルギー密度化が求められている。現在広く利用されているリチウムイオン蓄電池に必須となるリチウムは資源の埋蔵量が少なく、南米や中国に偏在しているため、地政学的リスクを抱えている。このような背景の下、我々のグループでは、新規な環境適合型蓄電池として資源の豊富なカリウムを使用した「カリウムイオン電池」の研究に着手し、黒鉛を負極として用いることで、250 mAh g⁻¹ の高容量を 400 サイクル以上維持でき、3 分以内(時間率で 20C)と極めて急速に放電可能であることを世界に先駆けて見出した[1]。さらに、炭酸エステル系の溶媒中のカリウムの標準酸化還元電位はリチウムに比べて約 0.1 V 低いことから、リチウムイオン電池よりも高電圧な電池の実現が期待される。

我々はこれまでに、リチウムイオン電池だけでなくナトリウムイオン電池においても、充放電サイクル寿命や充放電効率が電極表面に形成される固体電解質被膜(SEI)に強く影響されることを報告している[2-4]。カリウムイオン電池黒鉛負極では電極作製に用いる結着剤が充放電特性に影響を及ぼし、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)よりもポリアクリル酸ナトリウム(PAANa)もしくはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)を用いた電極の方が優れた寿命特性を示す[1]。また、電解質として六フッ化リン酸カリウム(KPF₆)よりもカリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(KTFSI)やカリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(KFSI)を用いた方が高い初回充放電効率を示す。しかし、カリウムイオン電池は未開拓の電池であるため、表面被膜構造は未知であり、被膜構造と充放電特性との関係性は明らかでない。そこで本研究では、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いてカリウムイオン電池の黒鉛負極表面の被膜構造を調査し、カリウムの可逆的脱挿入に適した表面被膜の解明を目指した。

実験：

活物質である天然黒鉛を結着剤と 90:10 (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黒鉛電極を得た。結着剤には PVdF、PAANa、もしくは CMCNa を用いた。作用極には黒鉛電極、対極にはカリウム金属、電解液には 1 mol dm^{-3} KFSI / 炭酸エチレン：炭酸ジエチル (EC:DEC, 1:1, v/v), 1 mol dm^{-3} KTFSI / EC:DEC, もしくは 0.8 mol dm^{-3} KPF₆ / EC:DEC を使用したコイン型セルを作製し、0.0 - 2.0 V の電圧範囲で 1 サイクルまたは 50 サイクル充放電を行った。その後セルを解体し、黒鉛電極を PC および DEC で洗浄後乾燥させた。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、HAXPES 測定に供した。

8 keV 励起 HAXPES 測定は BL46XU で行い、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 7.94 keV、光電子放出方向に試料平均表面から脱出角 80 度、アナライザーのパスエネルギーは 200 eV とし、中和銃は使用せず測定した。得られたデータのエネルギー軸は sp²炭素 (-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：

電解液として KFSI / EC:DEC、結着剤として PVdF、PAANa、および CMCNa を用いた黒鉛電極の充放電前、1 サイクル後、および 50 サイクル後の C1s HAXPES スペクトルを Fig. 1 に示す。いずれの結着剤を用いた場合も 1 サイクル充放電することで、-CH_x-や-C(=O)-などに由来するピークの強度が増大している。これらのピークは電解液溶媒の分解物由来であることから、充放電することで黒鉛電極表面に電解液溶媒の分解物を含む被膜が形成されていると考えられる。PVdF を用いた場合には、1 サイクル後から 50 サイクル後にかけて、それらのピーク強度が増大していることから、継続的に溶媒の分解および堆積が進行し、被膜が厚くなっていると考えられる。一方、PAANa および CMCNa を用いた場合には、50 サイクル後でも 1 サイクル後と比較してピーク強度に大きな変化が見られないことから、電解液溶媒の分解が抑制されていると考えられる。次に、1 サイクル後および 50 サイクル後の F1s HAXPES スペクトルを Fig. 2 に示す。フッ化カリウム (KF) や-SO_xF に由来するピークが観測されていることから、電解質の KFSI やその分解物が電極表面に堆積している。いずれの結着剤を用いた場合も充放電サイクルを重ねた際にそれぞれのピーク強度が増大していることから、電解質分解物は比較的継続的に堆積していると考えられる。50 サイクル後、PVdF を用いた場合に KF と-SO_xF のピーク強度が最も高いことから、電解質分解物が多量に堆積していると考えられる。よって、PAANa や CMCNa を用いることで電解液溶媒および電解質塩の分解を抑制でき、優れた寿命特性を示したと考えられる。

次に、結着剤として PVdF を使用し、電解液として KFSI / EC:DEC、KTFSI / EC:DEC、および KPF₆ / EC:DEC を使用して、電解質依存性を調査した。1 サイクル充放電した後の黒鉛電極の C 1s および F 1s HAXPES スペクトルを Fig. 3 に示す。C1s スペクトルでは、いずれの電解液を用いた場合でも電解液溶媒の分解物の -CH_x-や-C(=O)-などに由来するピークが観測された。これらのピーク強度は KPF₆、KTFSI、KFSI の順に小さくなり、電解液溶媒の分解物の堆積量が減少している。次に F1s スペクトルでは、KF のピークが共通して観測され、その他に KFSI では-SO_xF、KTFSI では-SO_xCF₃、KPF₆ では K_xPO_yF_z といった電解質分解物由来のピークが観測された。KFSI を用いた場合にこれらのピーク強度が最も小さいことから、KFSI を用いた場合には溶媒だけでなく電解質の分解および堆積が抑制されていると考えられる。この結果は KFSI 電解液を用いた場合に初回充放電効率が最も高かった結果と対応している。

以上の結果より、リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池と同様に、カリウムイオン電池でも結着剤や電解質によって、充放電後に形成される電極表面被膜の厚さや組成等に違いが現れることがわかった。結着剤や電解質の違いによって、黒鉛負極の充放電サイクル寿命や充放電効率に顕著な違いが観測されており、これには表面被膜の厚さや組成等の違いが影響を及ぼしていると考えられる。今後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、結着剤などを調査することで、資源制約を受けずに長寿命かつ高速充放電可能なカリウムイオン二次電池の実現を目指す。

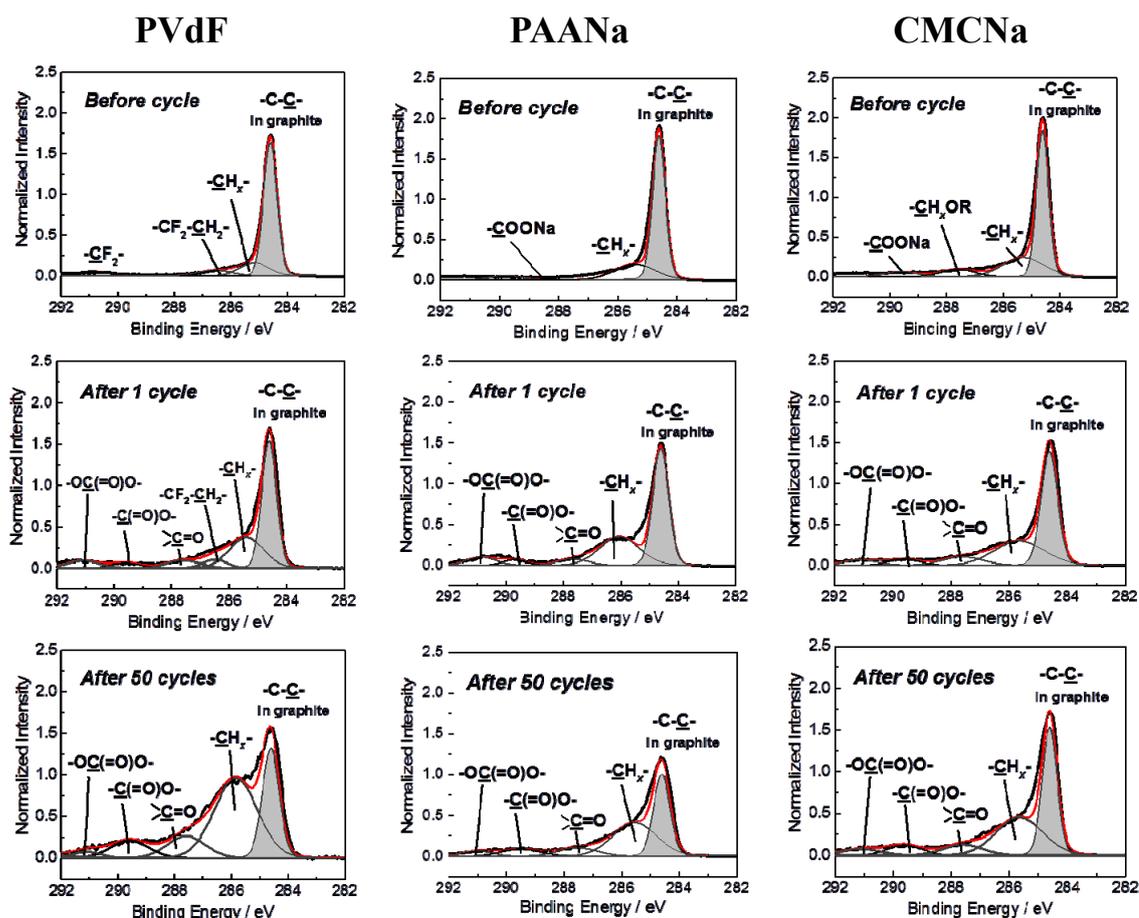


Figure 1 C 1s HAXPES spectra for graphite electrodes with PVdF, PAANa and CMCNa binder before and after 1 cycle and after 50 cycles in K cells with KFSI / EC:DEC (1:1, v/v) solution.

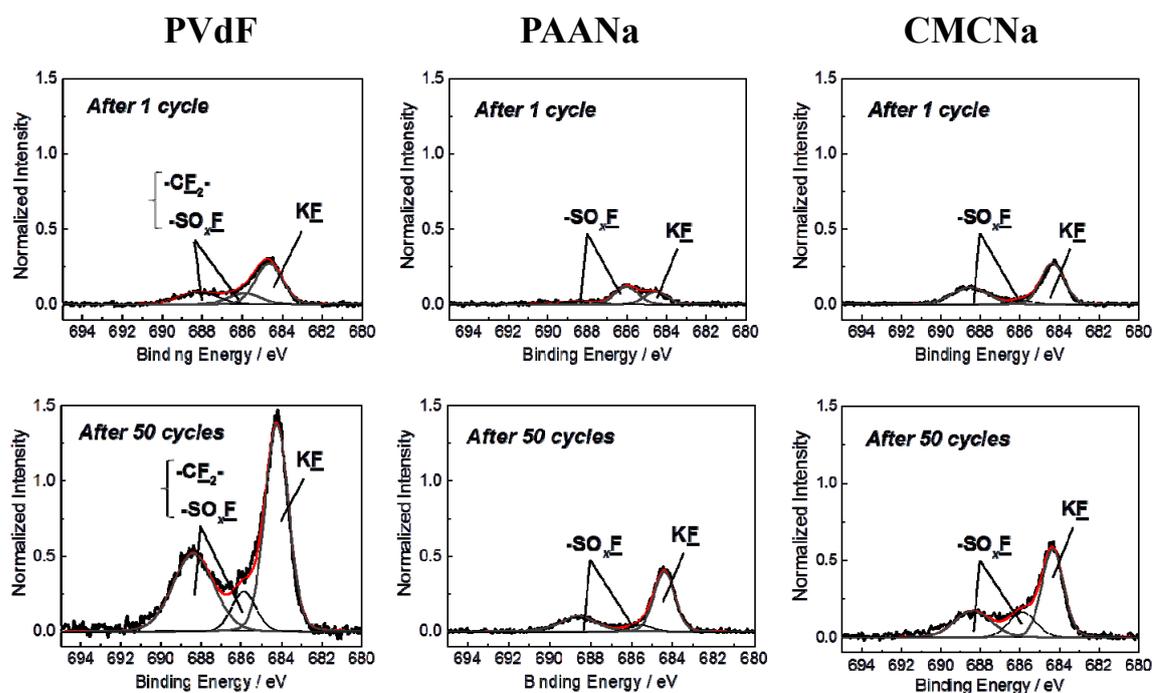


Figure 2 F 1s HAXPES spectra for graphite electrodes with PVdF, PAANa and CMCNa binder after 1 cycle and after 50 cycles in K cells with KFSI / EC:DEC (1:1, v/v) solution.

