

硬 X 線光電子分光法を用いたカリウムイオン蓄電池用
ハードカーボン電極の表面被膜分析
A Study on Solid Electrolyte Interphase of Hard Carbon Anode for
Potassium-Ion Batteries by Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy

久保田 圭^a, 村椿 将太郎^a, 小沼 宏生^a, 伊藤 祐司^b, 安野 聡^c, 駒場 慎一^a
Kei Kubota^a, Shotaro Muratsubaki^a, Hiroo Onuma^a, Yuji Ito^b, Satoshi Yasuno^c, Shinichi Komaba^a

^a東京理科大学, ^b昭和電工(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo University of Science, ^bShowa Denko K.K., ^cJASRI

我々はカリウムイオン電池ハードカーボン負極の充放電特性が結着剤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、ハードカーボン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を使用した場合、電解質や電解液溶媒の分解物の堆積が大幅に抑制され、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、ハードカーボン負極、電極界面、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

近年、定置型蓄電システムや電気自動車等の需要の増大から、大型蓄電池のさらなる高性能化、低コスト化が切望されている。リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を誇り、大型蓄電池の候補として期待されているが、必須となるリチウムやコバルトは希少金属であり、その資源価格は高騰しており、資源確保が重要視されている。このような背景の下、我々は、資源が豊富なカリウムを用いた「カリウムイオン電池」の創製を目指している。カリウムイオンのルイス酸性はリチウムイオンより低く、電解液中の溶媒や結晶格子中の酸素との相互作用が小さいため、高速充放電特性が期待される。さらにカリウム金属の酸化還元電位は有機系電解液中でリチウム金属よりも低く、リチウムイオン電池と電圧互換性のある高電圧蓄電池の実現が可能である[1,2]。

カリウムイオン電池の負極材料として、我々は黒鉛が利用可能であることを世界に先駆けて見いだしている[1]。また、類似な炭素系材料として難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)は黒鉛に比べて入出力特性が優れることが知られており、充放電過程での体積変化が小さいことから、有望視されている[3]。我々はこれまでの結着剤に関する研究を基に、その電極作製に用いる高分子結着剤を従来のポリフッ化ビニリデン(PVdF)からポリアクリル酸ナトリウム(PANa)やカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMCNa)に変えることで、長寿命特性を示すことを見いだした。これはリチウムイオン電池やナトリウムイオン電池と同様に[4]、カリウムイオン電池でも電極材料と電解液の界面に生成する被膜(固体電解質界面相、SEI)構造の違いに起因すると予想される。そこで本課題では、ハードカーボン表面の被膜構造の結着剤による違いや、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：

作用極は、ハードカーボンを各種結着剤(PVdF, PANa, および CMCNa)と 90:10 または 95:5(重量比)で混合し、N-メチルピロリドンもしくはイオン交換水を用いて作製したスラリーを Al 箔上に塗布し、乾燥することで作製した。対極に金属カリウム、電解液に 1 mol dm^{-3} カリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(KFSA)/炭酸プロピレン(PC)を用いたコインセルを作製した。充放電試験は、0.002 - 2.0 V の電圧範囲で 1 もしくは 10 サイクル充放電を行った。充放電後、セルを解体して電極を取り出し、残存する電解液を除去するために PC および DEC で洗浄することで測定試料を調製した。8 keV 励起 HAXPES 測定には VG Scienta R4000 電子エネルギー分析器を用いた。測定条件として、励起 X 線のエネルギーは 7.94 keV とし、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200 eVとし、中和銃は使用せず測定した。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調製し、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 sp^2 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：

結着剤に PVdF もしくは PANa を用いたハードカーボン電極の充放電前、1 サイクル後、および 10 サイクル後の C 1s および K 2p 領域 HAXPES スペクトルを図 1 に示す。PVdF を用いた場合、充放電サイクルを重ねることで -CH₂-COO- や -CH₂-OK、-C(=O)- などに由来するピークの相対強度が非常に高くなっている。したがって、充放電サイクルを重ねると電解液溶媒 PC の分解が進行し、10 サイクル後には多量にハードカーボン表面に堆積していると考えられる。また、292 eV より高エネルギー側の K 2p 領域にもピークが顕著に観測され、カリウムを含む電解液分解物も同様に堆積していると考えられる。一方、PANa を用いた場合では、PVdF と同様に PC の分解物に由来するピークが 1 および 10 サイクル後に観測されるものの、そのピーク強度は相対的に低く、堆積物は PVdF 電極よりも少ないと考えられる。最後に、F 1s 領域の HAXPES スペクトルを図 2 に示す。いずれの結着剤を用いた場合でも、充放電後フッ化カリウム(KF)や-SO_xF に由来するピークが現れており、電解質である KFSa やその分解物がハードカーボン表面に堆積していると考えられる。特に PVdF 電極では各ピークの強度が相対的に高く、充放電サイクルを重ねると強度の変化が大きいことから、電解質の分解も継続して進行し、多量にハードカーボン表面に堆積していると考えられる。

以上の結果から、カリウム電池においてハードカーボンの充放電過程で形成される表面被膜は使用する結着剤によって厚みが異なることが明らかとなった。CMCNa を用いた場合も PANa の場合と同様に膜厚が薄いことを確認しており、ハードカーボン負極の長寿命化には堆積物被膜の厚膜化の抑制、すなわち電解液分解の抑制が重要であり、結着剤が被膜形成に大きく影響を及ぼすことがわかった。今後は結着剤だけでなく、電解液組成や純度、電圧範囲などが表面被膜に与える影響を調査することで、資源制約を受けない高エネルギーカリウムイオン蓄電池の早期実現を目指す。

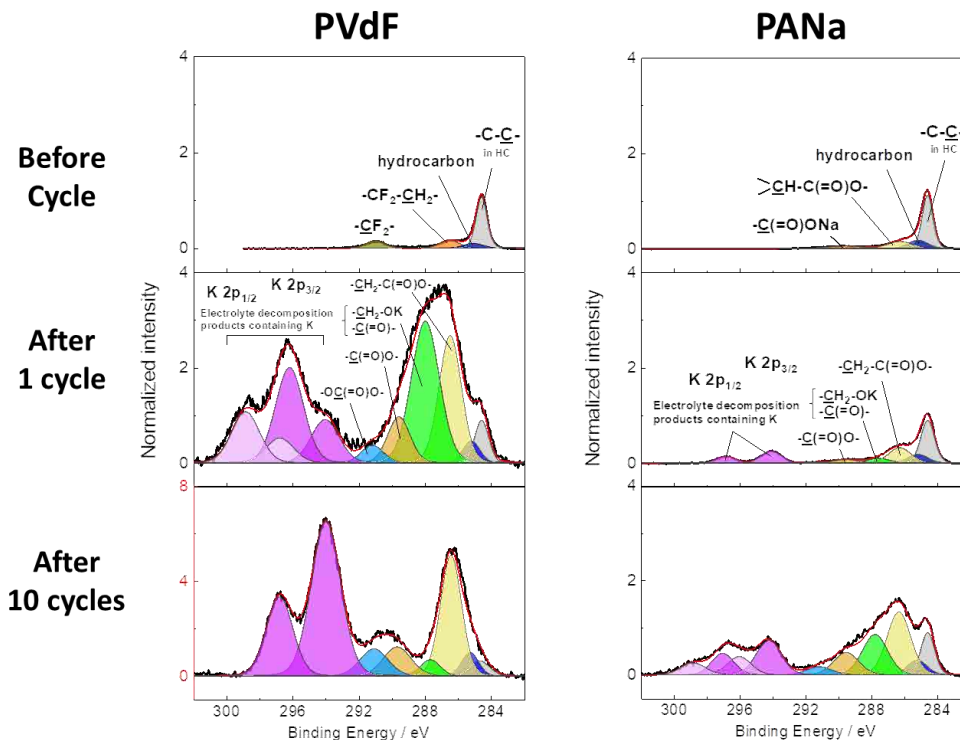


図 1. PVdF および PANa を結着剤に用いたハードカーボン電極の充放電前、1、10 サイクル後の C 1s および K 2p 領域 HAXPES スペクトル

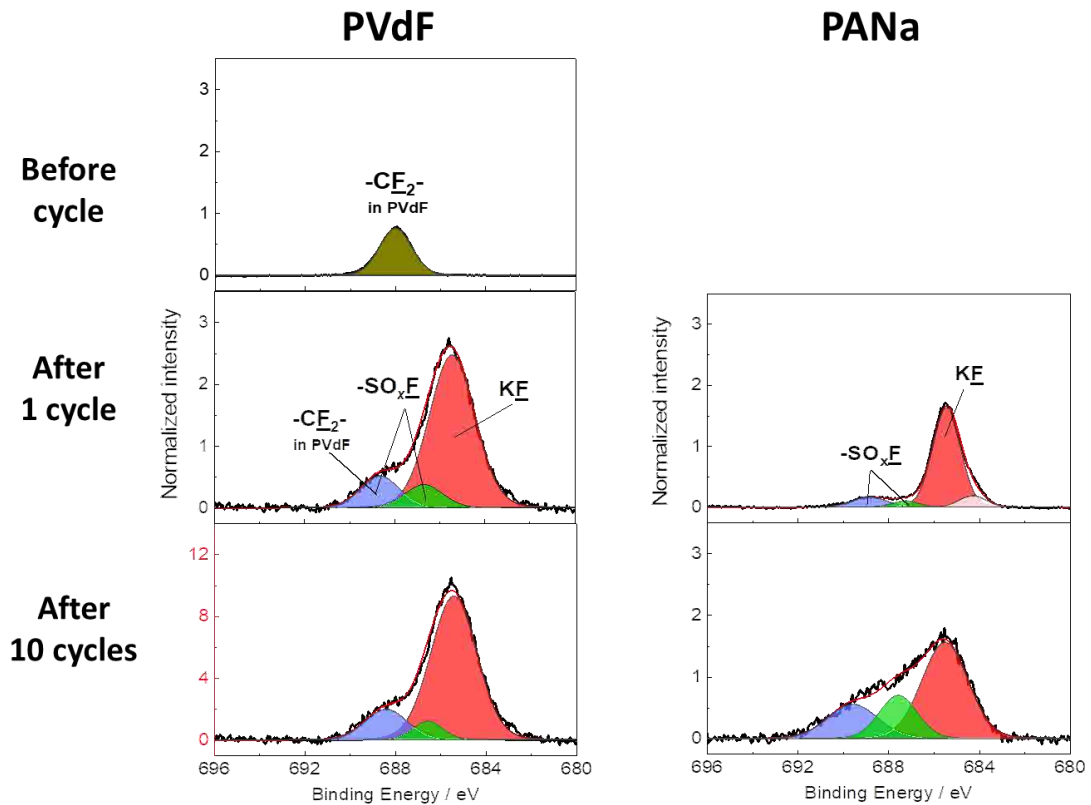


図 2. PVdF および PANa を結着剤に用いたハードカーボン電極の充放電前、1, 10 サイクル後の F1s 領域 HAXPES スペクトル

参考文献：

- [1] S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
- [2] X. Bie, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).
- [3] Z. Jian, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501874 (2016).
- [4] M. Dahbi, *et al.*, *ChemElectroChem*, **3**, 1856 (2016).