

## 硬 X 線光電子分光法を用いた水系濃厚電解液での電極表面被膜の分析 A Study on Solid Electrolyte Interphase of Electrodes in Aqueous Highly Concentrated Electrolyte by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

久保田 圭<sup>a</sup>, 野田 歩<sup>a</sup>, 松田 有希<sup>b</sup>, 安野 聡<sup>c</sup>, 駒場 慎一<sup>a</sup>  
Kei Kubota<sup>a</sup>, Ayumi Noda<sup>a</sup>, Yuki Matsuda<sup>b</sup>, Satoshi Yasuno<sup>c</sup>, Shinichi Komaba<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学, <sup>b</sup>株式会社テクノバ, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Technova Inc., <sup>c</sup>JASRI

水系濃厚電解液は従来の水系電解液よりも高酸化還元耐性すなわち広い電位窓を有することが近年 Li イオン電池系で報告されている。我々は新たに Na および K イオン系水系濃厚電解液を開発した。本課題では、硬 X 線光電子分光法を用いて、当該濃厚水溶液を電解液として Al 金属電極をカソード分極させた際に電極上に形成される表面堆積物を分析した。希薄水溶液では Al 電極表面の堆積物が非常に少ないのに対し、濃厚水溶液では電解質由来の分解物が堆積しており、この表面被覆が電位窓拡大につながることを明らかにした。

**キーワード：** 水系電解液、電極界面、硬 X 線光電子分光法

### 背景と研究目的：

リチウムイオン電池 (LIB) は現用の二次電池の中で最高の作動電圧 (>3.0 V) および蓄エネルギー密度を示すが、その電解液には有毒かつ可燃性の有機溶媒が用いられており、安全面に課題がある。そこで、電解液として無毒かつ不燃性である水溶液を用いた水系 LIB に期待が高まっている。従来、水系 LIB には低作動電圧 (1.2 – 2 V) という課題があったが、電解液を高濃度化することで水の分解を抑制し、電位窓が拡大することが報告されている[1][2]。しかし Li<sup>+</sup>イオンはルイス酸性が強いためにアニオンや極性溶媒分子との相互作用が強く、高濃度電解液では粘度が増加してイオンの移動度が低下し、非水系電解液と同等の低いイオン伝導度を示す傾向がある[1][2]。

そこで我々は水系高濃度電解液のイオン伝導度の向上を目指し、Li<sup>+</sup>イオンよりもルイス酸性が弱く、高いイオン伝導度を示す Na<sup>+</sup>イオンや K<sup>+</sup>イオンを用いた Na および K 系高濃度電解液[3][4]に着目した。これら既報の Na および K 系電解液では電位窓が狭いため、我々は電解質アニオンのルイス塩基性に着目した。電解質アニオンとして FSA、カチオンとして Na および K を用いて水系高濃度電解液を調製することで、既報の Na, K 系電解液より広い電位窓を有し、かつ高いイオン伝導度を示すことを見出した[5]。

本課題では、この電位窓の拡大の要因を明らかにするため、非破壊かつ電極深部まで分析可能な硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて、電解液の濃度や電解質塩の違いが Al 箔電極の表面に与える影響を調査した。

### 実験：

試料は電気化学試験後の Al 金属箔とし、Al 金属箔を作用極として三極式ビーカーセルを作製した。電解液には 1 mol dm<sup>-3</sup> NaFSA 水溶液 (Dil. Na)、1 mol dm<sup>-3</sup> KFSA 水溶液 (Dil. K)、20 mol dm<sup>-3</sup> NaFSA 水溶液 (Conc. Na)、31 mol dm<sup>-3</sup> KFSA 水溶液 (Conc. K)、35 mol dm<sup>-3</sup> (Na, K)FSA 水溶液 (Conc. Mix) を用いた。このセルを 1.6 V vs. Na/Na<sup>+</sup>までカソード分極させた後、セルを解体して Al 電極を取り出し、1,2-ジメトキシエタン (DME) 溶媒で洗浄して測定試料として調製した。大気暴露を避けるために試料は窒素雰囲気下のグローブバッグ中で調製し、試料の分光装置への導入にはトランスファーベッセルを用いた。

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 7.95 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は 200 eV とし、中和剤は使用せずに測定した。得られたデータの強度はスキャン回数で規格化し、エネルギーは、Al 金属の結合エネルギーを 1559.45 eV、S1s のメインピークを 2480.3 eV として校正した。

### 結果および考察：

Figure 1 に、Al 金属電極を作用極とし、Dil. Na、Dil. K、Conc. Na、Conc. K、Conc. Mix を電解液として、自然電位から -2.1 V vs. Ag/AgCl (0.8 V vs. Na/Na<sup>+</sup>) までカソード分極させた際のリニアスイープボルタモグラムを示す。Dil. Na、Dil. K、Conc. K、Conc. Na、Conc. Mix の順に還元電流の現れる電位が高電位から低電位に移動しており、この順に還元分解への耐性が高くなっていることがわかる[5]。

上記の電解液を用いて 1.6 V vs. Na/Na<sup>+</sup> までカソード分極させた後の Al 金属電極の Al 1s, O 1s, F 1s, S 1s に対応する HAXPES スペクトルを Figure 2 に示す。カソード分極前の Al 金属箔を Pristine として示す。分極前の Al 1s スペクトルでは Al 金属および表面酸化被膜である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に由来するピークがそれぞれ 1559.45 eV と 1562.6 eV に検出された。O 1s スペクトルからも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来のピークが確認された。1.6 V まで分極した Al 電極では、希薄電解液である Dil. Na および Dil. K を比較すると、分極前よりも Al 金属ピークの強度が減少し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークがほとんど検出されず、AlF<sub>3</sub> に帰属可能なピークが検出された。F 1s スペクトルに AlF<sub>3</sub> に相当するピークが観測されたことも AlF<sub>3</sub> の存在を支持している。一方、高濃度電解液である Conc. Na、Conc. K および Conc. Mix では、分極前よりも Al 金属ピークの強度は減少し、希薄電解液よりも低い強度であった。さらに、電解質塩の違いによって F 1s スペクトルが異なっており、最も広い電位窓を有する Conc. Mix では、NaF/KF (686.4 eV) および -SO<sub>2</sub>F (688.8 eV) に帰属可能なピークが検出された。一方、単一塩系である Conc. Na および Conc. K では、NaF および KF ピークの強度は混合系よりも小さく、-SO<sub>2</sub>F のピークが F 1s および S 1s スペクトルで混合系と同程度に観測された。また、Conc. Na でのみ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークが見られた。このような電極表面の成分および存在（堆積）量の違いが、それぞれの電解液の還元分解耐性すなわち電位窓と大いに関係していると考えられる。

本研究では、HAXPES を用いることで、水系高濃度電解液における電解質塩および濃度の違いによる Al 金属電極の表面への影響を明らかにした。このような電解液分解を抑制する表面被膜すなわち不動態膜の理解が、水系高濃度電解液の電位窓の更なる拡大、更には水系アルカリ金属イオン電池特性の向上につながると期待する。

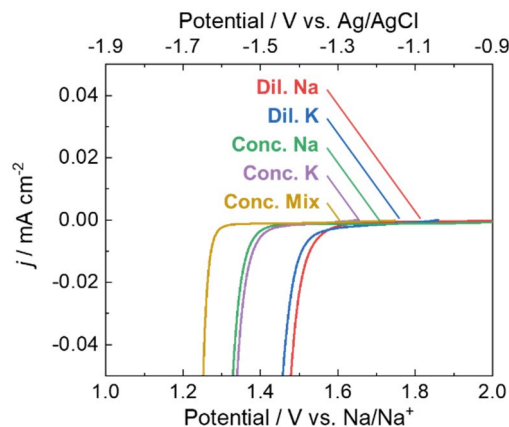


Figure 1. Linear sweep voltammograms of aluminum foil electrodes in various aqueous electrolytes. The electrodes were polarized at 0.5 mV s<sup>-1</sup>.

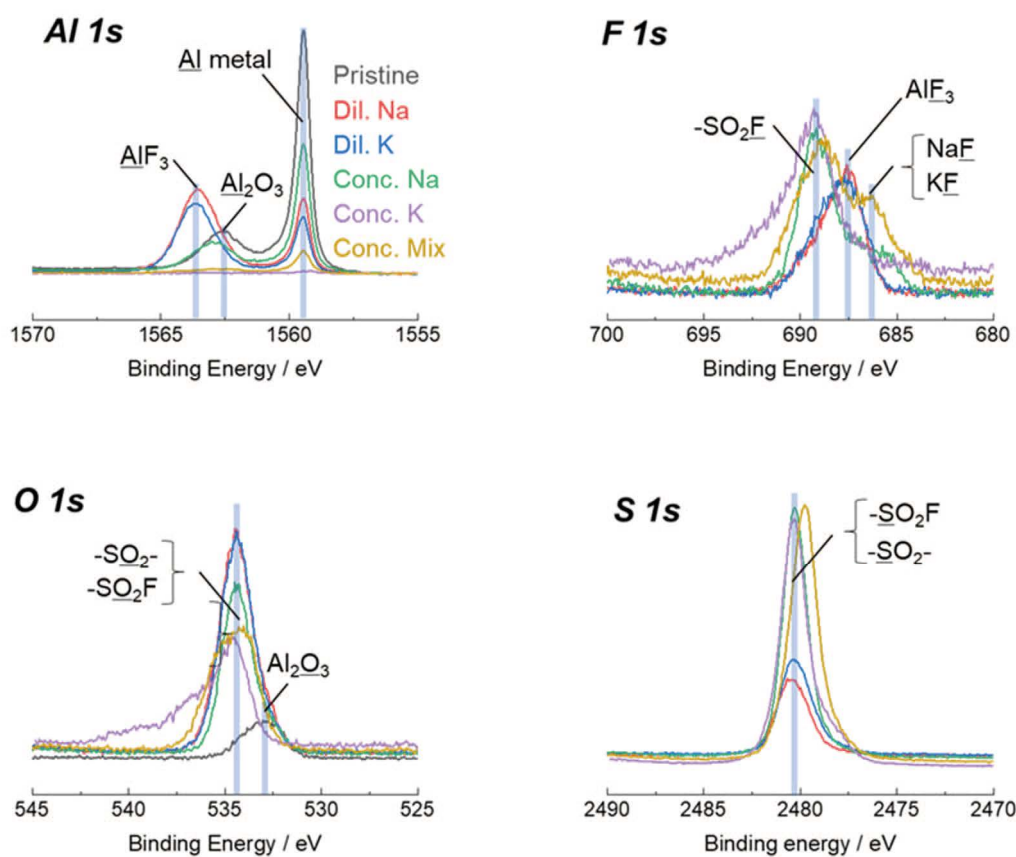


Figure 2. Al 1s, F 1s, O 1s and S 1s HAXPES spectra of Al electrodes after cathodic polarization in various electrolytes from rest potential to 1.6 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ .

参考文献：

- [1] Y. Yamada, A. Yamada, *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
- [2] L. Suo, O. Borodin, *et al.*, *Science*, **350**, 938 (2015).
- [3] K. Nakamoto, S. Okada, *et al.*, *Electrochemistry*, **85**, 179 (2017).
- [4] F. Du, X. Ji, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **3**, 373 (2018).
- [5] 野田、駒場ら、第 59 回電池討論会、1E06、大阪、11 月 27 日 (2018).