

硬 X 線光電子分光法を用いた高エネルギー密度蓄電池用合金系電極に 生成する表面被膜に関する研究

A Study on Solid Electrolyte Interphase of Alloy-based Electrodes for High Energy Rechargeable Batteries by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

駒場 慎一^a, 藪内 直明^a, 山際 清史^a, 福西 美香^a,
青木 翔子^a, 孫 珍永^b, 崔 芸涛^b, 陰地 宏^b
Shinichi Komaba^a, Naoaki Yabuuchi^a, Kiyofumi Yamagiwa^a, Mika Fukunishi^a,
Shoko Aoki^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

ナトリウムイオン二次電池の電気化学的特性は、電解液添加剤や電解質塩に大きく依存するが、これらの因子は電極材料と電解液界面に生成する被膜構造に大きく影響する。本研究課題では、スズ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、電解液添加剤としてフルオロエチレンカーボネート(FEC)を含む電解液において NaClO₄ と NaPF₆ の異なる電解質系における被膜成分の調査を行った。その結果、電解質塩として NaPF₆ を用いた場合、初回充電時にフッ素を成分中に含む安定な被膜が電極表面に形成され、電解液の分解を抑制する結果として充放電サイクル特性の向上に寄与することが示唆された。

キーワード： ナトリウムイオン電池、スズ、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

近年、世界各国で低炭素社会実現に向けて様々な取り組みがなされている。化石燃料資源の乏しい我が国では、脱石油エネルギー依存の実現が産業界で大きな意義を持つ。その一歩として、動力源に内燃機関を持たない電気自動車(EV)の普及に向けた取り組みが進んでいるが、2009年に量産型のEVが相次いで市場に投入された後、EVの普及は当初の想定ほどは進んでいないのが現状である。EVの1充電当たりの走行距離は150~200 km程度とガソリン車に遠く及ばず、これは電源として用いるリチウムイオン電池の性能に大きく関係している。より高エネルギー密度を実現する電極材料の開発が急務である。

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大規模蓄電用途などに利用する新しい蓄エネルギーデバイスとして期待される「ナトリウムイオン電池」に関して研究を行ってきた。その電解液添加剤と電解質塩に着目した研究では、特にフルオロエチレンカーボネートFECの電解液への添加[1]および、通常使用される過塩素酸ナトリウムNaClO₄に代わり六フッ化リン酸塩NaPF₆を電解質塩に使用することにより、ハードカーボンおよび合金系であるスズやリンなどの高エネルギー密度負極材料の電極特性が大きく向上するという知見を得ている[2]。しかし、詳細な特性向上のメカニズムは解明されておらず、学術的な観点からも高容量負極における電解液添加剤や電解質塩の役割を明確にすることは重要である。

我々は電極と電解液界面に生成する表面被膜が特性に影響を与えると推測し、これまでスズ負極の表面被膜構造について軟 X 線光電子分光法(SOXPES)を用いた評価を行ってきた。しかし、その被膜はSOXPESの検出深さ(~2 nm)よりも厚いことから、現状では非破壊では被膜の一部からの情報しか得られないという問題があり、十分な調査ができていない。そこで、サイクル特性に大きく影響するスズ負極の表面被膜構造の解明を目的として、高エネルギーX線(硬 X 線)光電子分光法(HAXPES)を用いた解析を行い、表面から~10 nmの被膜・堆積物成分を調査し、特に電解質塩の違いがそれらに与える影響を検討した。

実験：

負極活物質である粉末スズ、導電剤としてアセチレンブラック(A.B.)、結着剤としてポリアクリル酸(PAA)を重量比でそれぞれ8:1:1となるように混合し、NMP溶剤を用いてスラリーを調製した。これをアルミ箔集電体にドクターブレードを用いて塗布した後に乾燥してスズ電極を得た。作用極にスズ電極、対極にナトリウム金属、電解液として $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ または NaPF_6 のプロピレンカーボネート(PC)溶液に体積比2%となるようにFECを添加したものを、コイン型セルを作製した。それぞれのセルを室温において0.0–0.8 V (vs. Na)の範囲で1サイクルまたは5サイクル充放電を行った。

充放電試験後、コインセルを解体してスズ電極を取り出し、PC及びジエチルカーボネート(DEC)にて洗浄し、乾燥した。その後スズ電極表面の測定をHAXPESにより行った。

一連の試料調製はアルゴン雰囲気グローブボックス中で、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：

Fig.1に、 NaClO_4 または NaPF_6 を電解質塩に用いたスズ電極のコイン型ハーフセルにおける(a)5サイクル目の充放電曲線及び(b)サイクル特性を示す。Fig.1(a)に示した充放電曲線において、電解質塩の違いにより充電容量及び放電容量に大きな差が生じていることがわかる。一般に、初回充電時に電解液と電解質塩等の分解から厚さ～数十 nmの固体電解質被膜(Solid Electrolyte Interphase: SEI)が生成し、それ以降電解液の分解反応が進まずに充放電反応が進行することが知られている。本研究においても電解質塩の変更によりこの被膜成分が異なり、Fig.1(b)に示したようにサイクル特性が大きく向上した可能性が考えられる。そこで、スズ表面に形成される被膜に対する電解質塩の影響について、HAXPESを用いて調査を行った。

電解質塩に NaClO_4 または NaPF_6 を用いたスズ電極の初回および5サイクル充放電後のHAXPESスペクトル(C 1s, O 1s, F 1s, Sn 3d スペクトル)をFig.2に示す。初回サイクル後のC 1sおよびSn 3dスペクトルより、 NaPF_6 を電解質塩とした場合は導電剤A.B.由来の $\text{sp}^2 \text{C}$ や活物質の Sn^0 のピークが明確に見られるのに対し、 NaClO_4 を電解質塩とした場合はピーク強度が弱く、より厚い堆積物が電極表面を被覆していることが示唆された。表面被膜に関して両系の共通成分としてNaFやアルキルカーボネート、有機物成分が存在することがわかり、特に NaPF_6 を電解質塩とした場合はF 1sスペクトルより $\text{Na}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ や Na_xPF_y などの電解質塩の分解生成物の存在が確認された。一般に電極特性(可逆容量、クーロン効率)の優れた負極表面には、初回充電(還元)中に安定な固体電解質被膜SEIが形成し、活物質表面におけるさらなる電解液・電解質塩の分解を抑制することが知られている。本系においても特性の優れた NaPF_6 系では NaClO_4 を用いたものに比べて電極表面の電解液分解に由来する堆積物は少なく、より安定なSEIが形成されていると推察される。すなわちFECや NaPF_6 の分解により生成したNaFなどのフッ素系成分が NaClO_4 の場合と比較して安定なSEIの形成に寄与していると推測される。

また、5サイクル充放電させたC 1sおよびSn 3dスペクトルより、 NaPF_6 を電解質塩とした場合、依然として導電剤A.B.由来の $\text{sp}^2 \text{C}$ や活物質の Sn^0 のピークが観察でき、電解液・電解質塩の分解が抑制されていることがわかる。さらに、初回と5サイクル後を比較すると、 NaPF_6 を電解質塩とした場合は各ピーク形状に差異が見られないのに対し、 NaClO_4 を電解質塩とした場合は相違が観測された。具体的には、F 1sスペクトルのNaFとO 1sスペクトルのCOOのピークは NaClO_4 を電解質塩として用いたものはピーク強度が半減している。これらの結果から、 NaClO_4 を電解質塩として用いると初回充放電後のスズ表面に安定な被膜が形成しておらず、そのため電解液の分解はサイクルとともに進行し電解液分解に由来する堆積物が増加することが示唆された。つまり、 NaPF_6 を電解質塩に用いると電極特性の向上がみられたのは、電解質塩やFECの分解生成物である $\text{Na}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 、 Na_xPF_y やNaFなどのフッ素系成分を含む安定な被膜が初回充放電後に形成されたことに一因があるのではないかと考える。今後は電極特性の向上の要因についてFEC添加系における他の被膜解析を行い、総合的かつ詳細に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スズ負極では電解質塩の違いによって活物質を被覆する被膜の膜厚や組成が異なり、これらが電池の電気化学的特性に影響を与えていることが明らかになった。ナトリウムイオン電池のさらなる特性向上には、スズ負極表面に生成する被膜の詳細な解析及び、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HAXPES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。

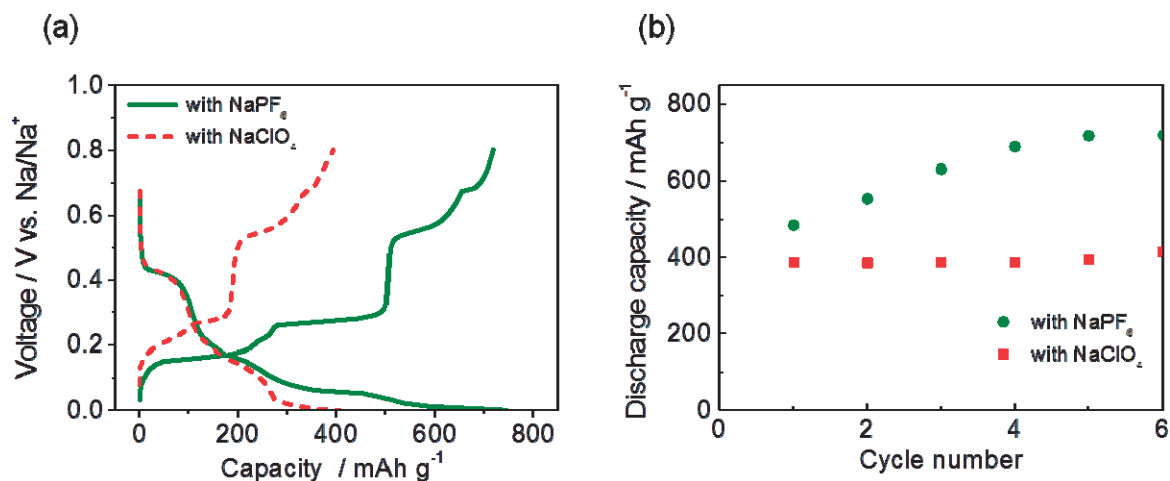


Fig. 1. (a) The 5th charge/discharge curves and (b) capacity retention of the Sn electrodes in 1.0 mol dm⁻³ NaPF₆ and NaClO₄ dissolved in PC with FEC.

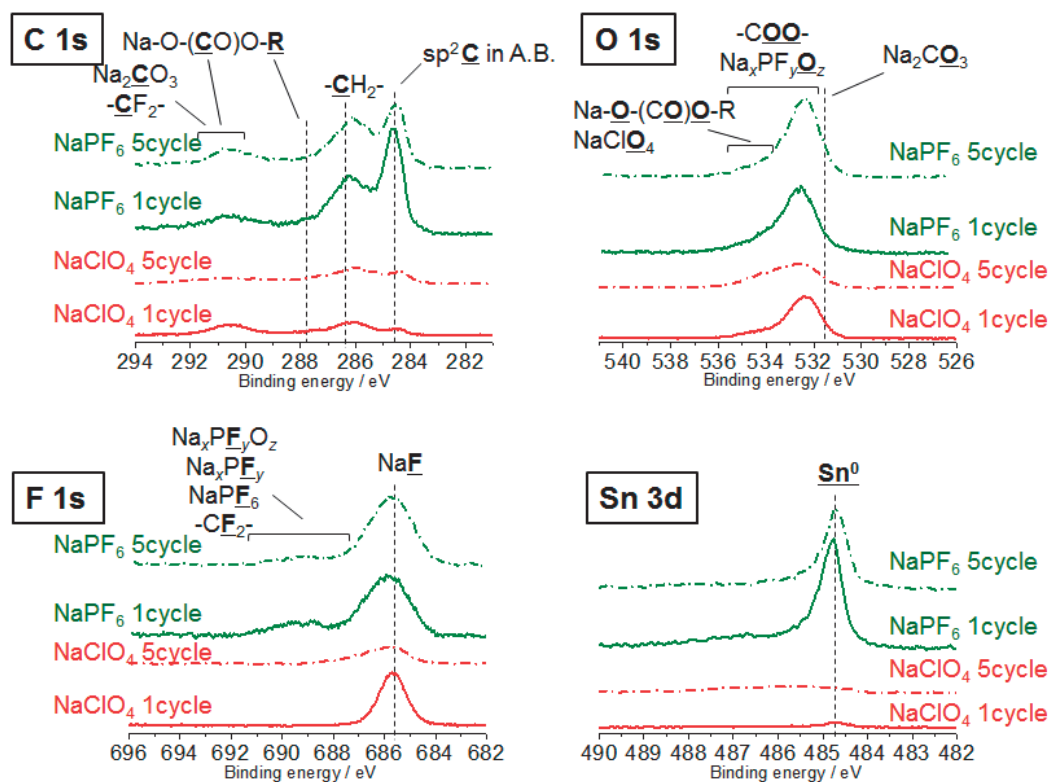


Fig. 2. C 1s, O 1s, F 1s and Sn 3d HAXPES spectra of the Sn electrodes after first and 5th charge/discharge cycles in Na cells. Electrolyte used was 1.0 mol dm⁻³ NaPF₆ and NaClO₄ in PC/FEC.

参考文献：

- [1] Komaba et al., *Electrochemistry Communications*, **21**, 65 (2012).
- [2] 駒場 他、第 54 回電池討論会要旨集, 275, 3D13 (2013).