

硬 X 線光電子分光法を用いた Li/Na イオン電池用電極材料のバルク構造と表面構造に関する研究

Studies on Bulk and Surface Structures of Electrodes for Advanced Li / Na-Ions Rechargeable Batteries by Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy

駒場 慎一^a, 藪内 直明^a, 孫 珍永^b, 陰地 宏^b, 吉川 武徳^a, 石川 徹^a

Shinichi Komaba^a, Naoaki Yabuuchi^a, Jin-Young Son^b, Hiroshi Oji^b, Takenori Yoshikawa^a, Toru Ishikawa^a

^a東京理科大学, ^b(財)高輝度光科学研究センター

^aTokyo University of Science, ^bJASRI

リチウム電池用の次世代電極材料として電気自動車用電池など大型用途を志向した地殻中の資源量が豊富な Mn や Si をベースとした電極材料が注目されている。当該課題においては高容量 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 系正極材料、また、高容量 Si 系負極材料についての反応機構の解明を目的とし、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いた測定を行った。また、次世代型電池としてポストリチウムイオン電池を志向した Na イオン電池用の電極材料に関する測定も行った。通常の軟 X 線光電子分光法(SX-PES)では測定不可能であった材料バルクからの光電子検出に成功し、HAXPES が電池材料の解析において非常に有用な手法と成り得ることがわかった。

キーワード： Li イオン二次電池、Na イオン二次電池、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的：

近年、温暖化をはじめとした地球環境における諸問題の解決策として、低炭素化社会へと向けた取り組みが世界各国で進んでいる。現在、その一歩として電気自動車が市場に投入されるまでになっているものの、その電源として用いられている Li イオン電池は従来よりも大型であり、さらなる高性能化と低コスト化が急務である。我々は資源量が豊富な Mn と Si をベースとした正極・負極材料に着目して系統的な研究を進めてきている。また、次世代型「ポスト Li 電池」に関する研究も進めており、Li を全く用いず、レアメタルフリー構成を実現する「Na イオン電池」の研究を行っている。本課題では、(1) 既存 Li 電池のさらなる高エネルギー密度化を目指し、新規電極材料の反応機構の解明と高性能化、(2) Na 電池の実現に向けて重要な課題である電極材料表面に存在する物質の酸化数や分散状態に関して、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて検討した。Li と Na 系それぞれで得られた知見を統合深化させることでそれぞれの系においてさらなる高性能化へと繋がることを期待できる。

実験：

Mn をベースとする正極材料は、共沈法により作製した遷移金属複合水酸化物と水酸化リチウムをボールミルで混合した後、空気中で焼成して得られる $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 系の試料を用いた。Si をベースとする負極材料はナノサイズ Si(100 nm 以下)、黒鉛、導電助剤であるケッチェンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)もしくはポリアクリル酸ナトリウム(PANa)を用い、その重量比を 20:40:10:30 として作製した。Na イオン電池については、クレハ(株)製ハードカーボンと PVdF を 9:1 重量比の割合で混合して、電極を作製した。また一部の試料では電気化学セルを作製して電気化学的に酸化/還元することにより調製して測定試料とした。HAXPES の測定条件は次のとおりである。励起エネルギー：7.9499 keV、アナライザーのパスエネルギー：100eV。通常の Mg K α 線を用いる軟 X 線光電子分光法(SX-PES)は市販の装置(JEOL, JPS-9010MC)を用いて行った。

結果および考察：

(1) Li イオン電池用電極の新規正負極剤の反応機構の解明

Fig.1 に高容量正極材料として期待されている $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 系正極材料に関して SX-PES と HAXPES を用いた場合の測定結果を比較して示す。放電状態に着目すると、SX-PES では、Mn 2p スペクトルに見られるようにピーク強度が非常に弱いことがわかる。これは、初回充電時に固体中から放出された酸素が放電時に電気化学的に還元され電極表面に堆積してしまうことに由来している[1]。結果として SX-PES を用いて測定を行った場合、プローブ深さが浅いために酸化物バルクの観測が非常に困難であった。そこで HAXPES を用いて同じ試料を測定したところ、堆積物由来の強度が大きく減少し、非破壊で酸化物バルクからの情報を得られることが示された。また、Mn 1s はその結合エネルギーが 6539eV と高く、HAXPES を用いることで初めて測定を行うことができた。この Mn 1s の測定により X 線吸収分光法(XAS)と比較してより直接的な Mn の酸化数の変化が観測できるようになることが期待される。

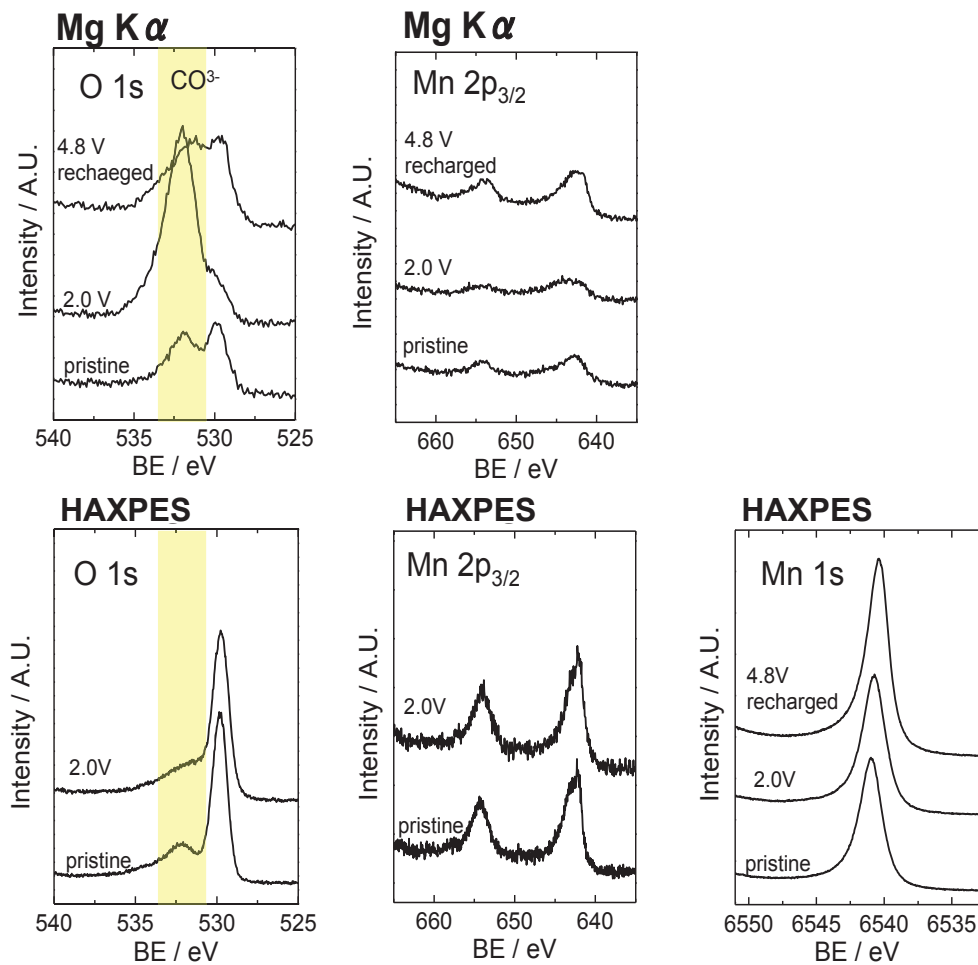


Fig.1 A Comparison between SX-PES (upper) and HAXPES (lower) for the $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ electrodes.

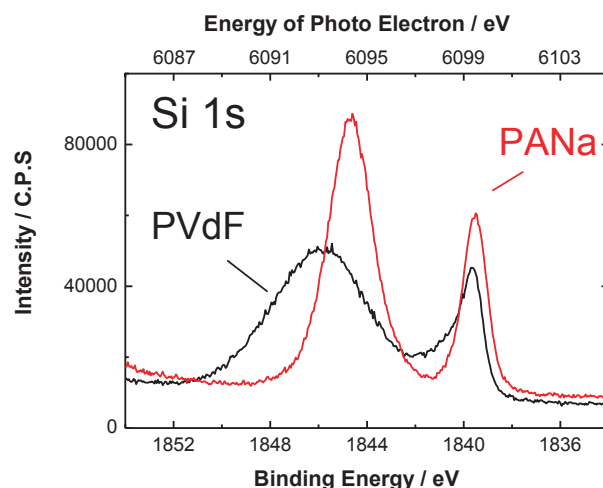


Fig.2 HAXPES Si 1s spectra of the Si/Graphite composite electrodes with PVdF and PANa polymer binders.

一方、Fig.2には高容量負極剤として注目されているSi系合金電極の、Si 1sのHAXPES測定結果を示した。Si系合金系の欠点はサイクル特性が優れないということであったが、我々はこれまでにSi粉末から合剤電極を作成する際に用いる結着剤の影響に関して検討を行ってきた。HAXPESを用いてSi 1sの測定を行った結果、電極特性に優れないPVdFを用いて測定を行った結果、チャージアップの影響が非常に大きいことがわかった。一方で電極特性に優れるPANaの場合にはチャージアップを起こさない通常のスペクトルが観測された。これはSiの電極における通電性が良いことを示唆しており、詳細な検討を行った結果、結着剤の種類により材料の分散性が大きく影響することがわかりつつある。HAXPESを用いることでSiの分散状態を直接的に観測することが可能であり、電極特性評価を行うにあたり非常に有用な手法であることがわかった。

(2) Naイオン電池用電極の固体皮膜と材料バルクに関する分析

ポストLiイオン電池を志向して、レアメタルフリーの材料だけで電極を構成する新しい電池、「Naイオン電池」を実現するためには、可逆的にNaイオンの吸蔵/放出が可能である負極材料を発見しなければならないという大きな課題が存在していた。我々は負極活物質としてハードカーボン（難黒鉛化性炭素）を使用し、Na系においても 250 mAh g^{-1} の高容量が可逆的に得られること（Fig.3 (a)）、さらに適切な電解液との組み合わせにより長期に渡り安定した充放電が可能となることを世界で初めて見出している（Fig.3 (b)）[2]。

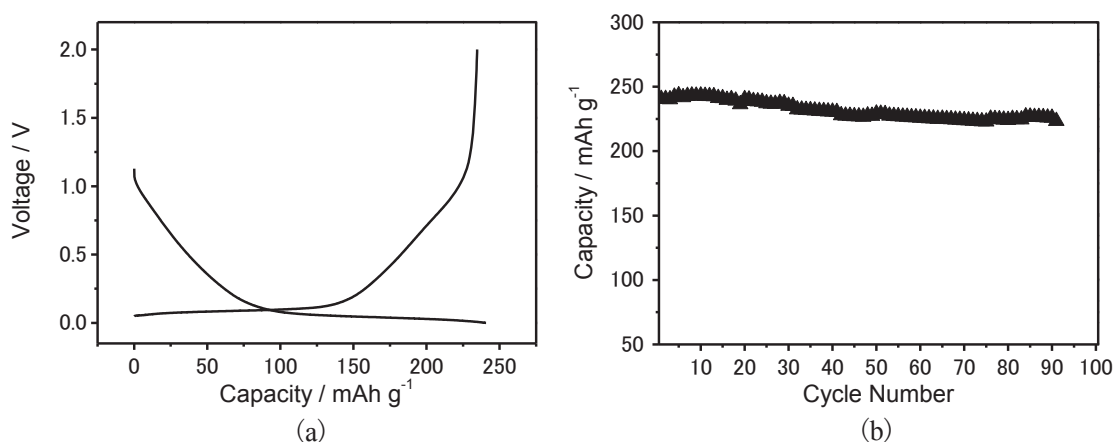


Fig.3 Charge-discharge curve (a) and variation in reversible capacities (b) for hard-carbon electrodes in PC solution containing $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$.

その優れた電池特性はハードカーボン負極表面に生成する固体皮膜が大きく関係していると考えられることから、これまでに SX-PES を用いた測定と解析を行ってきた。Fig.4a) に SX-PES (Mg K α) により得られた C 1s スペクトルの結果を示す。ハードカーボン由来の C-C 結合を示すピーク(284–285 eV)はほとんど確認できず、ハードカーボン表面が皮膜によって覆われていることがわかった。このことから皮膜の厚さは SX-PES の検出深さ(~4 nm)よりも厚いということがわかる。

一方、HAXPES で同様の試料を用いて測定を行ったところ、皮膜の情報に加え C-C 結合に由来するピークを顕著に観測し、その皮膜の下に存在するハードカーボンからの情報を得ることに成功した(Fig.4b))。この結果より固体皮膜と電解液に関して SX-PES と HAXPES を組み合わせて測定することにより、より詳細な知見が得られるだけではなく、その皮膜の下で安定化されているハードカーボン内に吸蔵された Na に関する電子状態の検討が可能になることを示唆する結果である。

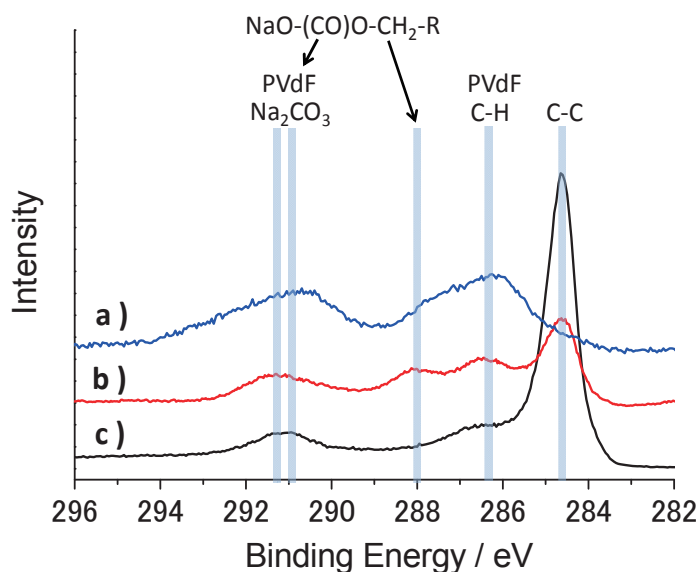


Fig.4 a) SX-PES and b) HAXPES spectra of the hard-carbon electrode after the fifth cycle in a Na cell. SX-PES spectrum of the as-prepared electrode is also shown in c).

今後の課題：

これまでの測定結果により、検出深さが深い HAXPES を用いることで、電池材料の解析を行う上で非常に重要となる表面皮膜や生成体積物だけではなく、その下に隠れている固体内部からの情報を非破壊で得られることがわかりつつある。これにより、これまでは不可能であった、酸化物の電子状態の解析を光電子分光により行うことが可能になる。また、予期していなかった、電極の分散状態、に関しても直接的に測定可能であることがわかった。今後、より詳細な、そして、系統的な測定と解析が必須ではあるものの、HAXPES を用いた測定によりこれまでは不明であった酸化物の電子状態、ハードカーボンに吸蔵されている Na の電子状態など多くの知見が得られることが期待され、その結果は電池材料のさらなる高性能化において非常に重要な役目を果たすと期待している。

参考文献：

- [1] N. Yabuuchi, S. Komaba et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, pp 4404–4419.
- [2] 国際出願番号： PCT/JP2010/002149