

硬 X 線光電子分光法を用いたナトリウムイオン電池用合金系負極に生成する表面皮膜に関する研究

Studies on Solid Electrolyte Interface of Na-Alloy Negative Electrodes for Na-Ion Batteries by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

駒場 慎一^a, 藪内 直明^a, 松浦 祐多^a, 久世 智^b, 孫 珍永^c, 崔 芸涛^c, 陰地 宏^c
Shinichi Komaba^a, Naoaki Yabuuchi^a, Yuta Matsuura^a, Satoru Kuze^b, JinYoung Son^c, Yi Tao Cui^c,
Hiroshi Oji^c

^a東京理科大学, ^b住友化学株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター

^aTokyo University of Science, ^bSumitomo Chemical Co., ^cJASRI

ナトリウムイオン電池の特性を大きく向上させる添加剤としてフルオロ炭酸エチレン(FEC)が知られている。本研究課題では高容量合金系負極上に生成する不働態皮膜について、硬 X 線分光法(HAXPES)を用いて電解液添加剤の有無によりどのように変化するのか検討を行った。HAXPES 測定により FEC を添加剤として添加することで NaF などを含む無機物質から構成される薄い被膜が生成することが観測され、その結果として合金系負極の電気化学特性、特にサイクル安定性の向上に大きく寄与することがはじめて明らかとなった。

キーワード： ナトリウムイオン電池、スズ、高エネルギー X 線光電子分光法

背景と研究目的：

現在、電力需給の安定化は日本社会における重要課題となっている。その課題解決のためには、余剰深夜電力や太陽光など自然エネルギーの電気エネルギーとしての貯蔵といった、いわゆる「電力スマートグリッドシステム」構築の早期実現化が切望されている。その実現には大型、低コストの蓄電システムが必要不可欠である。近年、リチウムイオン電池をこのような蓄電用途に使用しようとする動きもあるが、リチウムは地殻中の埋蔵量が 20 ppm 程度しかないレアメタルの一種であり、加えて、リチウム資源は南米に偏在しており、日本はその全量を輸入に頼っているのが現状である。現在、リチウムイオン電池は電気自動車用途に利用されるようになっており、今後、その普及が進むにつれリチウム資源の安定的な確保が困難になることも考えられる。そこで、資源リスクに影響されることのないリチウム・フリーの高エネルギー密度蓄電池が求められている。

我々のグループでは、そのような電池の実現を目指しリチウムの代わりに資源埋蔵量が豊富な元素であるナトリウムを利用した「ナトリウムイオン電池」に注目し、その基礎研究を行ってきた。これまでに、ナトリウムイオン電池用の負極材料として炭素材料の一種であるハードカーボン、遷移金属であるスズが利用可能であることを報告した[1, 2]。またこれら電極材料の電極特性を引き出すためにフルオロ炭酸エチレン(FEC)が電解液添加剤として有用であることを報告している[3]。ナトリウム電池用電極特性は電解液と電極の界面で生成する不働態皮膜(固体電解質皮膜、SEI)に大きく影響されることがわかりつつあり、これまでに軟 X 線光電子分光法(SXPES)、一部、硬 X 線分光法(HAXPES)を用いて解析に取り組んできた。この両手法を組み合わせることにより非破壊で電極の深さ方向で固体電解質被膜の情報を得ることが可能であることを確認している。SXPES では深さ数 nm 程度の表面状態の観測であり、フッ素含有添加剤である FEC に由来する皮膜成分の検討が非破壊という条件下では困難であるという問題があった。そこで、本課題においては、より深い領域からの情報が得られる HAXPES を利用し、その電極上に生成する固体皮膜に関して詳細な検討を行った。

実験：

負極活物質(ナノサイズ Sn 粒子)と導電助剤と高分子バインダーを 8 : 1 : 1(重量比)の割合で混合し、N-メチルピロリドン(PPG)を溶剤として加えスラリーを作製し、銅箔に塗布、乾燥することにより Sn 電極(厚さ~ 50 μm)を得た。作用極として Sn 電極、対極にナトリウム金属を、電解液には 1

mol dm⁻³ NaClO₄を炭酸プロピレン(PC)に溶解させたもの、もしくは1 mol dm⁻³ NaClO₄ PC : FEC (98 : 2、体積比)を用い、コイン型セルを作製した。作製したコインセルは1サイクルまたは5サイクル充放電を行った後に、Sn電極をBL46XUでHAXPES測定により評価した。バインダーにはポリアクリル酸(PAA)を用いた。充放電後のSn電極はPCおよびDECで洗浄後、乾燥させた後に測定を行った。HAXPESの測定条件は次の通りである。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を200 eVとして測定を行った。また、大気の影響を考慮して、試料はAr雰囲気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測定を行った。

結果および考察：

Figure 1にSn電極のC 1s, O 1s, Sn 3dにおけるHAXPESスペクトルを示す。Sn電極は電解液に添加剤としてFECを加えた場合と無添加の場合について測定を行った。コインセルは0.0 - 1.5 Vの電位範囲で1サイクル充放電(電気化学的還元および酸化)を行った後に電極を取り出し測定を行った。FECを添加した場合にはSn金属に帰属可能なピークが強く観察されていることがわかる。これはFECが初回充電時(還元時)に電極表面で分解され、FEC無添加に比べ薄い被膜が生成していることを示唆する結果である。また、添加剤無添加の場合はC 1s, O 1sスペクトルにおいて有機物由来のピークが強く現れており、電解液の分解反応がより進行していることが確認された。F 1sスペクトルより無機物質としてFECが含まれることも確認された。

一方、Sn電極では上限電位を0.8 Vと低く設定することによってサイクル安定性が向上することが確認されており、これは1.5 Vまで放電した場合と比較して固体電解質被膜に与える影響が異なるためであると推察された。そこで、Figure 2にFECを加えた電解液において、放電時の上限電位を0.8 V、及び、1.5 Vに制御した際のC 1s, O 1s, Sn 3dにおけるHAXPESスペクトルを比較する。Sn 3dスペクトルから、上限電位を0.8 Vに抑えることによりSn金属のピーク強度が弱くなっており、これは1.5 Vの場合と比較して厚い被膜が生成していることを示す結果である。0.8 Vに上限電圧を制御した場合には顕著な有機物由来のピークは観察されないことから、電解液の分解ではなく1.5 Vまで放電することで被膜が変質していると考えられる。実際に、電気化学的測定結果もそのような変質を支持する結果が得られていることから、Sn負極においては電解液添加剤、充放電電圧範囲の2つの因子により固体電解質被膜の成分が変わり、結果として充放電特性に影響すると考えられる。

これらの結果よりSn電極はその充放電容量から次世代のナトリウムイオン電池用負極として十分に活用され得る電極であり、さらなる機能の向上には電極上に生成する被膜が重要な要素であると考えられる。炭素材料とSnの被膜の生成メカニズムを詳細に比較し、理解することで今後のナトリウムイオン電池のさらなる特性向上に繋がること期待できる。また、このような皮膜構造の解析においてHAXPESは非常に強力な測定手法であると言える。

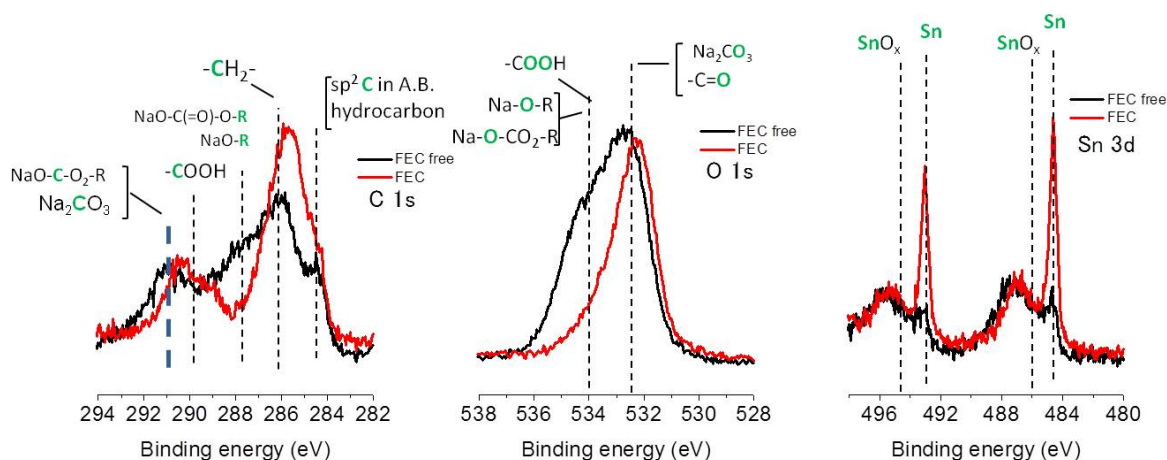


Figure 1. C 1s, O 1s, and Sn 3d HAXPES spectra of Sn electrodes with or without FEC as the electrolyte additive after 1st cycle in Na cells.

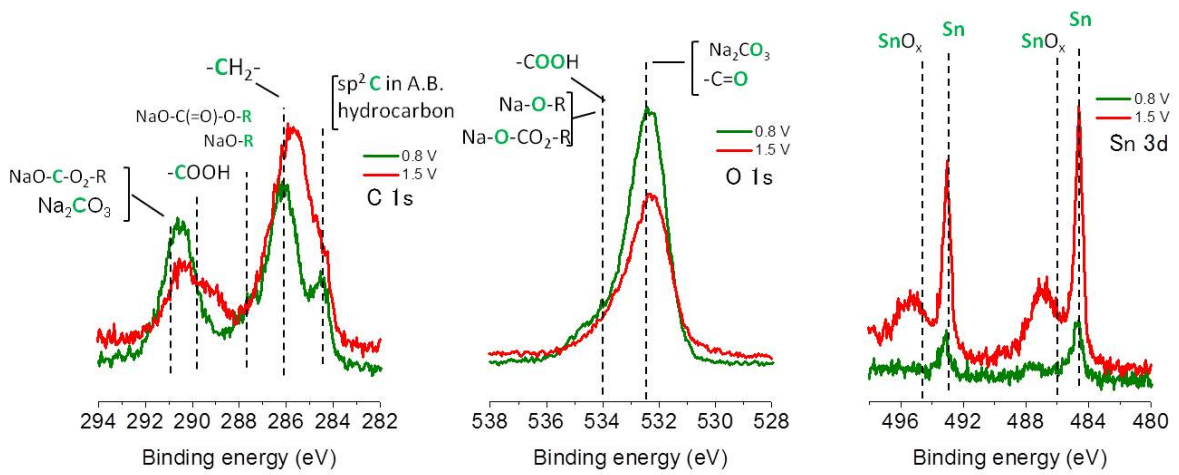


Figure 2. C 1s, O 1s, and Sn 3d HAXPES spectra of Sn electrodes with FEC as the electrolyte additive in the condition of different discharge cut-off voltage at 0.8 V and 1.5 V.

参考文献：

- [1] S. Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859-3867 (2011).
- [2] S. Komaba et al., *Electrochem. Commun.*, **21**, 65 (2012).
- [3] S. Komaba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165-4168 (2012).