

2014A1542

BL46XU

14 keV 励起硬 X 線光電子分光法を用いたナトリウム電池用電極の
表面被膜および内部構造の解析
An Analysis on Surface Film and Inner Structure of Carbon-based Electrodes
for Rechargeable Sodium Batteries
by 14 keV Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

駒場 慎一^a, 久保田 圭^a, 山際 清史^a, 中野 健志^a, 孫 珍永^b, 崔 芸涛^c, 陰地 宏^{b,d}
Shinichi Komaba^a, Kei Kubota^a, Kiyofumi Yamagiwa^a, Takeshi Nakano^a, JinYoung Son^b, Yitao Cui^c and
Hiroshi Oji^{b,d}

^a東京理科大学, ^bスプリングエイトサービス(株), ^c東京大学,
^d(公財)高輝度光科学研究センター

^aTokyo University of Science, ^bSPring-8 Service Co., Ltd., ^cUniversity of Tokyo and ^dJASRI

我々はこれまで、ナトリウム(Na)イオン電池用ハードカーボン負極において、結着剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いることにより、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を使用した場合よりも電池特性が大きく向上することを見出してきた^[1]。本研究では、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)負極上に生成する被膜について、BL46XUにおける硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定でこれまで主に利用されて来た 8 keV よりも、更に 1.5 倍以上高いエネルギーを持つ 14 keV の硬 X 線を励起光として用い、結着剤による被膜成分の違いを表面から更に深い領域にかけて詳細に調査した。今回得られた 14 keV 励起 HAXPES の結果と、別途測定した 8 keV 励起 HAXPES および実験室 X 線源(Mg K α 線: 約 1.3 keV)を用いた軟 X 線光電子分光法(SOXPES)の結果を比較することにより、PVdF を結着剤として用いた場合は PVdF や添加剤 FEC が分解し、CMC を用いることにより電解質 NaPF₆ の分解が顕著に抑制されることが確認できた。

キーワード: ナトリウム(Na)イオン電池、ハードカーボン、硬 X 線光電子分光法

背景と研究目的:

Li イオン二次電池をはじめとする蓄電池は、電気自動車用だけでなく、太陽光や風力などといった自然エネルギーの電気エネルギー貯蔵用等としても飛躍的に需要が増しており、使用用途が急速に広がっている。それに伴い、Li イオン電池の低コスト化、高エネルギー密度化を実現する電極材料の開発および次世代電池の研究開発が活発に行われている。申請者らはこれらの要求に応えるため、将来的に必要とされる大型蓄電デバイスの実現に向けた、レアメタルフリー構成の次世代型 Na イオン電池の研究に取り組んでいる。

これまでに、Na イオン電池用負極材料として難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)を用い、適切な電解液と組み合わせることで実用的なレベルでのサイクル特性を示すこと^[1]に加えて、電解液添加剤としてフルオロエチレンカーボネート(FEC)を用いることで、サイクル特性が更に向上することを報告している^[2]。二次電池の特性向上には、電極活物質だけではなく、その材料の特性を最大限に引き出すための電解液、添加剤、結着剤などの電極・電池構成材料の最適化が重要である。特にこれらの各種電池材料の組み合わせにより、電極表面の数 nm から数十 nm に渡る表面構造が、充放電サイクル時の容量維持率などに影響する。しかし、実験室系での表面分析手法である軟 X 線光電子分光法(SOXPES)や飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)では、非破壊の状態で最表面数 nm の情報しか得られず、電極表面状態を内部まで明らかにすることができない。これまでに 8 keV の X 線を励起光として用いた硬 X 線光電子分光法(HAXPES)により、電極表面から約 10 nm 程度の被膜最表面と被膜内部の情報が得られることを確認しているが、被膜下の炭素最表面部分および炭素内部まで渡る情報は十分に得られておらず、また充放電過程における劣化状態の被膜構造も捉えられていない。本研究では、電極のより深部までの情報を検出するために、14 keV の X 線を励起光として HAXPES 測定を行い、表面から内部に渡ってその電極表面状態を詳細に調べ、結着剤が Na イオン電池用ハード

カーボン負極の電気化学特性に与える要因を解明することを目的とした。従来の 8 keV 励起 HAXPES 測定で用いる VG-Scienta 社製 R4000 電子エネルギー分析器では、測定可能な光電子の運動エネルギーは最大 10 keV であるため、10 keV より高い励起光を用いた HAXPES 測定は実施できない。そこで本研究では、最近 BL46XU で利用可能となった最大 15 keV の光電子の測定が可能である Focus 社製 HV-CSA 300/15 を電子エネルギー分析器として用い、14 keV 励起 HAXPES 測定を実施した。

実験：

試料：

負極活物質であるハードカーボンと結着剤を 90:10 の割合で混合し、N メチルピロリドン(NMP)もしくはイオン交換水を溶剤として加えてスラリーを作製し、アルミ箔に塗布、乾燥することによりハードカーボン電極を得た。結着剤には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)またはカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。作用極としてハードカーボン電極、対極にナトリウム金属を、電解液には 1 mol dm⁻³ NaPF₆ PC に体積比で 2% の FEC を添加したものを使用したコイン型セルを作製し、1 サイクルおよび 30 サイクル充放電を行った後に、セルを解体しハードカーボン電極を取り出し、PC (プロピレンカーボネート) および DEC(ジエチルカーボネート)で洗浄後、室温で乾燥させたものを HAXPES 測定に供した。申請時に測定予定であった負極活物質がリンである試料、および電解液に添加剤 FEC を加えずに充放電させた試料については、測定時間の都合上、測定できなかった。

測定条件：

本 HAXPES 装置には非大気暴露試料導入機構が実験時まだ導入されていなかった。そのため、試料導入口をグローブバックで覆いバッグ内を Ar ガスで置換しその中で試料容器を開封し試料を取り付けることにより、大気暴露を極力少なくするよう努めた。励起 X 線のエネルギーは 14 keV とし、光電子検出角度は 85 度で固定して行った。14 keV 励起 HAXPES 測定には Focus 社製 HV-CSA 300/15 電子エネルギー分析器を用いた。また、アナライザーのパスエネルギーは 100 eV、スリットサイズは 1.5 mm × 12 mm として測定を行った。HAXPES 測定により得られたデータのエネルギー軸は、-C-C-結合の結合エネルギーを 284.5 eV として校正した。強度は sweep 回数で規格化した。カーブフィッティング関数として、Pseudo-Voigt 関数を用いた。

結果および考察：

図 1 に結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いたハードカーボン電極の C 1s, O 1s, F 1s における 14 keV 励起 HAXPES スペクトルを示す。また、C 1s スペクトルにおける各ピーク成分の積分強度比を表 1 に示す。実験室光源 (Mg K α 線、励起エネルギー：1.3 keV) による SOXPES、および 2013A 期に実施した (課題番号：2013A1399) 8 keV 励起 HAXPES 測定結果を図 1 に併せて示す。C 1s スペクトルにおいては、14 keV 励起 HAXPES の各スペクトルでは、8 keV 励起 HAXPES の各スペクトルと比べて、ピーク幅が広い。これは、電子分光器の種類や条件 (パスエネルギー、スリット幅) による電子分光器のエネルギー分解能の違いや、励起光エネルギーや単色化の方法による励起光のバンド幅の違いにより、総合エネルギー分解能が異なるからであり、装置由来の相違である。次に、C 1s スペクトルにおいて、ハードカーボン中の sp²炭素の結合(-C-C-)由来のピークに着目すると、1.3 keV から、8 keV、14 keV と励起エネルギーが高くなるにつれて、ピーク積分強度(C 1s スペクトル全体に占める-C-C-ピークの積分強度比)が増加している。これは、より高いエネルギーの励起 X 線を用いることで表面被膜のより深部まで測定可能であることに由来する。また、SOXPES および 8 keV 励起 HAXPES よりも 14 keV 励起 HAXPES の方が、-CH₂-や-(C=O)-O-といった有機成分由来のピーク積分強度が低く、無機成分由来の-CO₃(Na₂CO₃ など)のピーク積分強度は高いことが分かる。これは、8 keV 励起 HAXPES で観察可能な領域には有機成分が多いが、一方で 14 keV 励起 HAXPES で観察可能な被膜の深部には無機成分が多く存在していることを示唆している。また、F 1s スペクトルでは、初回サイクル後に NaF のピークが強く検出され、PVdF 結着剤や FEC 添加剤の分解が示唆された。30 サイクル後には NaF のピーク強度が弱くなっており、NaF が表面堆積物に覆われている可能性がある。

図 2 に結着剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いたハードカーボン電極を 1 サイクルまたは 30 サイクル充放電した後の C 1s, O 1s, および F 1s HAXPES スペクトルを示す。また、C 1s スペクトルにおける各ピーク成分の積分強度比を表 2 に示す。30 サイクル後の電極の C 1s スペクトル

において、ハードカーボン中の sp^2 炭素の結合(-C-C-)由来のピーク積分強度の励起光エネルギー依存性を見ると、図 1 および表 1 の結果と同様に、14 keV 励起 HAXPES が最も高いピーク積分強度を示しており、表面被膜の深い部分までの情報を得られていると考えられる。また、図 1 の結果と同様に、14 keV 励起 HAXPES において-CH₂-や-(C=O)-O-のピーク積分強度が相対的に低く、-CO₃ 由来のピーク積分強度は高いことが分かる。この結果から、用いる結着剤によらず、被膜の表面付近には有機成分、深部には無機成分が多く存在している可能性が考えられる。さらに、CMC 電極と PVdF 電極の F 1s スペクトルを比較すると、測定手法やサイクル数に因らず、CMC 結着剤を用いることにより、Na_xPO_yF_z などの電解質(NaPF₆)分解成分に由来するピーク強度が、PVdF 電極と比較して相対的に弱くなっている。これは、CMC を結着剤として用いることにより、電解質塩の分解が抑制されたことを示している。ここで、初回と 30 サイクル後の-C-C-由来のピーク積分強度を比較すると、堆積物が少ないと予想される初回サイクル後の電極の方が予想に反してわずかに低い。これは、CMC 電極の場合は初回充放電サイクルで生成する表面被膜が薄く、大気中では反応性が高いと考えられるため、グローブバックを使用しても大気との反応を避けられず、Na₂CO₃ などが表面に生成したと予想される。この結果は、今後導入される不活性雰囲気中で輸送可能なトランスファーベッセルの重要性を示唆している。

これらの結果より、PVdF 結着剤を用いた場合は、初回サイクルで PVdF 結着剤や FEC 添加剤の分解によって電極表面付近に NaF が生成していることが分かった。一方、CMC 結着剤を用いた場合にも、同様に NaF のピークが強く観測されたが、これは CMC 結着剤電極の場合は FEC 添加剤の分解と考えられ、Na_xPO_yF_z のピーク強度は比較的小さく、電解質塩の分解が顕著に抑制されることが分かった^[3]。さらに、どちらの結着剤を用いた場合でも、8 keV 励起 HAXPES で測定可能な被膜の比較的浅い部分には有機成分が多く、14 keV 励起 HAXPES で測定可能な被膜深部には無機成分が多く存在することが分かった。これは、電解液分解の過程で、有機成分よりも先に無機成分が生成し、堆積していることを示している。今後は、更に厚い被膜を有すると思われる長期サイクル後の電極を測定して差異をより明確にすることで、充放電反応を長期サイクルに渡って詳細に理解し、電極反応の制御を目指す。さらに、ハードカーボンのみならず他の電極材料表面に形成された被膜についても同様に SOXPES, 8 keV, 14 keV 励起 HAXPES 測定を行うことで、Na イオン電池負極一般の被膜生成メカニズムを理解し、更なる高性能 Na イオン電池を実現する。

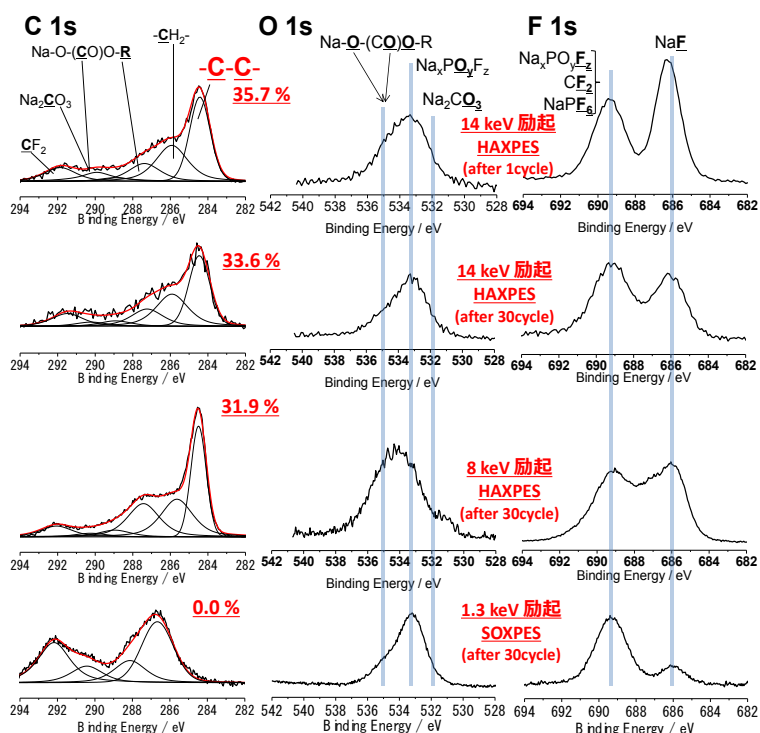


図 1 1 または 30 サイクル後のハードカーボン電極の C 1s, O 1s および F 1s スペクトル (PVdF 結着剤)

表 1 C 1s スペクトルにおける各ピーク成分の積分強度比 (PVdF 結着剤)

	1.3 keV	8 keV	14 keV	14 keV (1st)
C-C	-	31.9	33.6	35.7
CH ₂	37.4	30.2	27.4	28.0
CO	17.3	24.5	14.7	13.9
CO ₂	-	6.4	4.7	2.9
CO ₃	12.9	4.0	8.8	8.8
CF ₂	32.4	3.0	10.9	10.8

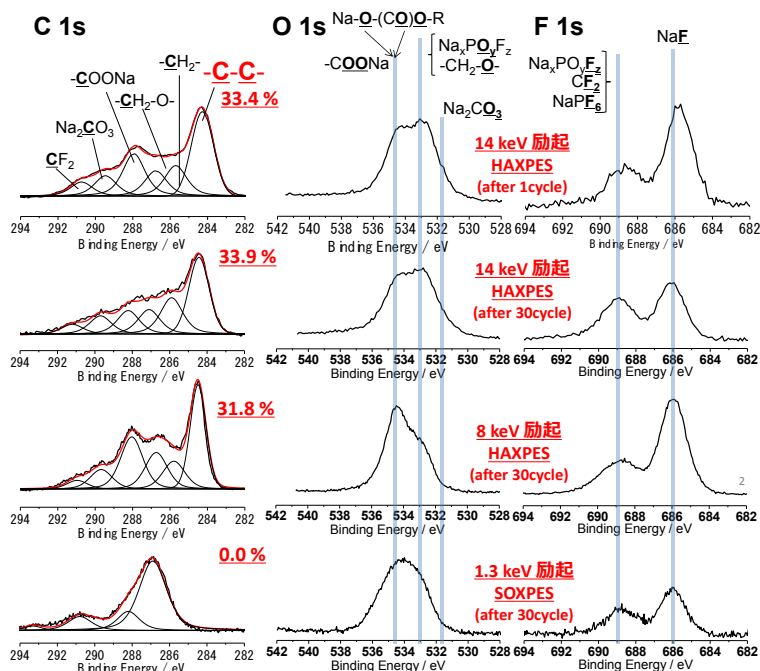


図 2 1 または 30 サイクル後のハードカーボン電極の C 1s, O 1s および F 1s スペクトル (CMC 結着剤)

表 2 C 1s スペクトルにおける各ピーク成分の積分強度比 (CMC 結着剤)

	1.3 keV	8 keV	14 keV	14 keV (1st)
C-C	-	31.8	33.9	33.4
CH ₂	54.4	17.4	16.0	15.3
CO	21.9	12.9	16.1	12.7
CO ₂	-	25.1	15.6	21.3
CO ₃	18.7	9.1	11.0	10.2
CF ₂	5.0	3.7	7.3	7.1

参考文献 :

- [1] S. Komaba *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859-3867 (2011).
- [2] S. Komaba *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 4165-4168 (2012).
- [3] M. Dahbi, S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.*, in press (2014).

©JASRI

(Received: November 4, 2014; Early edition: March 25, 2015; Accepted: June 29, 2015; Published: July 21, 2015)