

平成 28 年 2 月

学位論文要約

A study on tin-based negative electrode materials for sodium secondary batteries

using Na[FSA]-K[FSA] inorganic ionic liquid

(Na[FSA]-K[FSA]無機イオン液体を用いた  
ナトリウム二次電池用スズ系負極材料に関する研究)

京都大学大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻

山本 貴之

世界のエネルギー消費量は増加し続けており、それと同時に CO<sub>2</sub> 排出量も増加の一途を辿っている。昨今、このようなエネルギー・環境問題を解決するために、化石燃料に依存した一次エネルギー源を太陽光・風力などの再生可能エネルギーに転換していく取り組みがなされている。しかし、一般にこれらの再生可能エネルギーによる発電は、昼夜や天候などで発電量が大きく変動するため、電力の安定供給のためには大型蓄電池などの蓄電システムが必要不可欠である。その候補として、PC や携帯電話などの小型電気機器用電池として広く普及しているリチウムイオン電池の大型化が挙げられる。しかし、現行のリチウムイオン電池には大きく分けて二つの問題がある。一つ目は、電池の構成材料としてリチウムやコバルトなどの希少金属が使用されていることから、更なる蓄電池の需要増加に伴ってこれらの価格が高騰し、供給不安定に陥るおそれがあること、二つ目は、電解質として揮発性・可燃性を有する有機溶媒が使用されており、電池の大型化に伴って安全性への懸念が高まることである。

本研究においては、一つ目の問題の解決策としてナトリウム二次電池の利用に注目した。ナトリウムは地殻中、および海水中に多量に存在し、偏在性が低いため、資源の供給不安定に陥る可能性は皆無である。また、二つ目の問題の解決策として、安全性の高いイオン液体を電解質として用いることに着目した。イオン液体は塩が熔融したものであり、カチオンとアニオンのみから構成される液体である。その多くは、難燃性・難揮発性などの高い安全性を有するだけでなく、広い電気化学窓などの高い電気化学的安定性を示す。このような性質から、イオン液体は近年、電池・キャパシタなどの電気化学デバイス用電解質として注目を集め、盛んに研究が行われている。本研究においては、アルカリ金属カチオンとビスフルオロスルフォニルアミド(FSA)アニオンからなる M[FSA]イオン液体 (M: アルカリ金属) に注目した。このイオン液体は完全に無機物質からなる塩であり、一般的に用いられている含有機イオン液体とも一線を画する新しいイオン液体である。また、単塩の融点は 100°C を超えるものの、複数の塩を混合することにより、融点が低下することが知

られている。例えば、Na[FSA]-K[FSA]二元系イオン液体は、モル分率  $x(\text{Na[FSA]}) = 0.56$  において、 $61^\circ\text{C}$  という共融点を示す。この二元系イオン液体を電解質として用いることで、 $100^\circ\text{C}$  付近で作動する安全なナトリウム二次電池の構築が可能である。

実際に、著者の所属する研究室における先行研究により、 $\text{NaCrO}_2$  正極や  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  正極が Na[FSA]-K[FSA]二元系イオン液体中  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  において良好な充放電特性を示すことが分かっている。しかし、負極材料には安全性に懸念があるナトリウム金属を用いており、新しい負極材料を開発する必要があった。そこで、本申請者は新しい負極材料としてスズに着目した。スズはナトリウム金属とは異なり、高い安全性を有するだけでなく、ナトリウムとの電気化学的な合金化・脱合金化反応により、 $847 \text{ mAh (g-Sn)}^{-1}$  という高い理論容量を示す。この容量は、現行のリチウムイオン電池用負極材料として用いられているグラファイトの理論容量  $372 \text{ mAh (g-C)}^{-1}$  を大きく超えている。したがって、スズはナトリウム二次電池用負極材料として非常に魅力的である。

本研究においては、高い安全性を有する無機イオン液体である Na[FSA]-K[FSA] をナトリウム二次電池用電解質として用い、 $90^\circ\text{C}$  における様々なスズ系負極材料の充放電特性を調べ、その応用可能性を検討した。

第3章では、アルミニウム箔集電体にスズを  $10 \mu\text{m}$  厚程度になるように電解めっきした電極（以後、Sn-Al 電極と表記する）を用いて、スズの基礎的な充放電特性を調べた。充放電試験においては、充電時および放電時に、それぞれ3つの電位平坦部が観測され、ナトリウムとスズの合金化・脱合金化反応が示唆された。また、その容量から各電位平坦部の反応、およびその反応中の体積変化を予測し、それぞれの体積変化とサイクル特性の関係を調べた。その結果、体積変化の小さい電位平坦部を用いて充放電試験を行った場合に、そのサイクル特性が向上することが分かり、体積変化を抑制して電極からの活物質の脱落を防ぐことが電池性能の改善に繋がることを明らかにした。

第4章では、同じく Sn-Al 電極を用いて、電気化学的にナトリウムとスズを合金化させ、各合金相間の平衡電位を測定した。測定に際しては、定電流間欠滴定法 (GITT; Galvanostatic Intermittent Titration Technique) を用い、平衡電位と流した電気量の関係を把握できるようにした。さらに、これとは別に定電流および定電位電解によって Na-Sn 合金試料を作製し、それらについて XRD 測定による相同定を行った。この結果、複数の Na-Sn 合金相について平衡電位を明らかにし、さらにこれらの合金相について、標準生成ギブスエネルギーを算出し、熱力学データを得ることに成功した。

第5章では、第3章で得られたサイクル特性をさらに改善するため、銅箔集電体にスズを  $1 \mu\text{m}$  厚程度になるように電解めっきした電極（以後、Sn-Cu 電極と表記する）を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、 $190^\circ\text{C}$  でアニーリング処理を施した Sn-Cu 電極について充放電試験を行うことで、良好なサイクル特性が得られることを見出した。特に、 $190^\circ\text{C}$  で4時間アニーリングした Sn-Cu 電極は、1000 サイクルにわたって  $100\text{--}120 \text{ mAh (g-Sn)}^{-1}$  程度の安定した容量を示した。これは、アニーリング処理を施し、ナトリウムに対して活

性の低い Cu-Sn 合金を生成させたことで、スズの大きな体積変化で生じるひずみが緩和され、活物質の脱落が抑制されたためであると考えられる。このように、ナトリウムに対して活性の低い合金の生成が、スズ負極の性能改善に役立つことを明らかにした。

第6章では、ニッケル箔集電体にスズを 1  $\mu\text{m}$  厚程度になるように電解めっきした電極（以後、Sn-Ni 電極と表記する）を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、アニーリング未処理の Sn-Ni 電極が 100 サイクル後においても  $343 \text{ mAh (g-Sn)}^{-1}$  の容量を保持し、Sn-Cu 電極よりも高い可逆容量を示すことを見出した。各種分析の結果、電解めっき時に生成する Ni-Sn 合金相が、充放電時のスズの膨張収縮によるひずみを効果的に緩和する電極構造形成に寄与していることが分かった。一方で、 $190^\circ\text{C}$  でアニーリング処理済の Sn-Ni 電極は、初期サイクルにおいて大きな容量低下を示した。これは、アニーリング処理による Ni-Sn 合金の粒成長で、Ni-Sn 合金の耐応力性が低下し、充放電中に容易に崩壊することが原因であり、Cu-Sn 合金とは異なる現象を示すことが明らかになった。

第7章では、鉄箔集電体にスズを 1  $\mu\text{m}$  厚程度になるように電解めっきした電極（以後、Sn-Fe 電極と表記する）を作製し、その充放電特性を調べた。その結果、 $260^\circ\text{C}$  でアニーリング処理を施し、Fe-Sn 合金を形成させることで、Sn-Fe 電極のサイクル特性が改善することが分かった。また、完全に鉄とスズを合金化させた  $\text{FeSn}_2$  箔を作製し、 $\text{FeSn}_2$  相のナトリウムに対する活性を調べたところ、 $\text{FeSn}_2$  箔は 1 サイクル目において  $268 \text{ mAh (g-Sn)}^{-1}$  の容量を示した。このように、 $\text{FeSn}_2$  相がナトリウム活性を有することを初めて明らかにした。

以上、本研究では、高い安全性を有する Na[FSA]-K[FSA] 無機イオン液体をナトリウム二次電池用電解質として用い、 $90^\circ\text{C}$  における種々のスズ系負極材料の電気化学的挙動を調べた。本研究により、学術的に有用な熱力学データやスズ系負極材料の性能向上に関する電極設計指針など、基礎から応用に至るまで幅広い成果が得られた。これらの成果を基礎として、高安全性かつ高性能を有するナトリウム二次電池の構築が期待できる。

以上