

イオン液体中における金属 Na 析出溶解挙動と デンドライト成長抑制の可能性

野平俊之, 細川誉史, 松本一彦, 萩原理加

1. はじめに

リチウムイオン電池と類似の原理で作動するナトリウムイオン電池は、ナトリウム資源の豊富に加え、資源的に希少な元素を使用せずに電池が構築できる可能性から、電力貯蔵用の大型二次電池として期待されている[1-3]。これまでに、ナトリウムイオン電池用の正極材料については多くの研究報告があり、数多くの魅力的な活物質が報告されている[1-4]。また、負極材料についても、正極よりは少ないものの、多くの活物質が検討されている[1-4,6]。さらに、ここ数年ではフルセルの報告も増えてきており、世界的には実用化の動きも活発化しつつある[7]。筆者らは、これまでに FSA 系イオン液体を用いた安全かつ作動温度域の広いナトリウムイオン電池の開発を行っており、例えば、正極に NaCrO_2 [8,9]、負極にハードカーボン[8,9]、電解液に $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (FSA=bis(fluorosulfonyl)amide, $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}=N\text{-methyl-}N\text{-propylpyrrolidinium}$)[10,11]を用いた場合に良好な充放電特性および耐久性を示すフルセルが構築可能で、27 Ah という大型フルセルの開発にも成功している[8]。しかし、エネルギー密度に関しては、リチウムイオン電池にはまだ及ばないのが現状である。特に負極に関しては、フルセルとして安定に作動するものは現在のところハードカーボンに限られており[7]、より高容量でサイクル特性に優れた負極の開発が望まれている。

ナトリウム二次電池用負極材料の中で最も高い理論容量を持つのは、金属 Na そのものである(充電状態を基準として 1166 mAh g^{-1})。しかし金属 Na 負極の抱える問題点として、リチウム系と同じように、充電時の金属析出の際にデンドライトが生成しやすいことが挙げられる。デンドライト成長は、短絡による重大事故につながる危険性がある。また、デンドライトとして析出した金属 Na は、放電時に一様に溶解にくいためにデッドナトリウムとなり、充放電効

率が低下することが多い。こうした点を克服するためにはまず、電解液中における金属 Na の析出溶解挙動について知見を得ることが不可欠である。金属負極の析出溶解挙動に関する研究は現時点ではほとんどが金属 Li に関するものであるが[12-16]、金属 Na においても同様に検討が必要といえる。

筆者らは、高容量・高サイクル特性の負極開発を目標とし、金属 Na の析出溶解挙動に対して与える温度の影響に注目した。筆者らは、過去に、(Li, K, Cs)[TFSA]三元系イオン液体中における金属 Li の析出溶解挙動について検討し、423 K ではデンドライト析出により析出溶解効率が低いのにに対し、金属 Li の融点(453 K)に近い 443 K ではデンドライトが生成せず効率が飛躍的に向上することを報告した[17]。金属 Na の融点は 371 K であるため、その温度近傍では、金属 Li と同様に、デンドライト析出が抑制される可能性がある。そこで、電解質として、室温以下の低温から高温に至るまで安定な液体状態を示す Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (C₂C₁im = 1-ethyl-3-methylimidazolium)二元系イオン液体を用いることにした[18]。本解説では、273–363 K の温度範囲における、金属 Na の析出溶解サイクル効率試験の温度依存性について紹介する。また、異なる温度条件下における金属 Na の析出形態の観察を行い、析出溶解サイクル効率と析出形態の関連性から、デンドライト析出抑制の可能性について述べる。

2. ビーカーセルにおける金属 Na 析出形態の温度依存性

まず、析出溶解サイクルによる金属 Na 電極の形態変化を調べるため、Na/Na 対称ビーカーセルを用いて析出溶解を繰り返し、セル内の様子を通電前と比較した。ここで、作用極・対極とも同じ金属 Na(幅 5 mm、厚さ 0.5 mm)を Ni 金網に圧着したものを用い、金属 Na 電極が下端から 10 mm まで電解液に浸漬するようにセルを構築した。電流値は 0.2 mA cm⁻²とし、両極間に流す電流の方向を 1000 秒間で反転させるサイクルを計 50 回繰り返した。このときの Na 析出の積算電気量密度は 10 C cm⁻²である。通電後のセルの様子を Fig. 1 に示す。273 K 及び 298 K では明らかに 2 本の金属 Na 電極の形状が変化していた。電極面と平行な方向から見ると、電極の見かけの厚みが増大しており、電極面と垂直な方向から見ると、電極表面に多量の析出物が付着していることが認められた。273 K においては析出物が電極表面全体に隙間なく

付着しているが、298 K においてはまばらに析出している、という違いも見られた。一方、特筆すべきは 363 K の結果であり、通電前後で形態の変化はほとんど見られなかった。

析出物の形態をより詳しく調べるため、273 K 及び 298 K で得られた析出物の顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。いずれの温度においても、径が数 μm の非常に細長い析出物が絡み合っている様子が分かる。一般に「デンドライト」と呼ばれるような枝分かれを繰り返した析出物もいくつか確認はされたが、大部分は 1 本の析出物が折れ曲がりながら長く成長していた。なお、298 K においては、273 K と比べて径が大きく長い析出物がより多く見られた。

以上の結果より、金属 Na の析出形態に対して温度が大きな影響を与えることが明らかとなった。特に、363 K では、析出溶解による電極形態の変化はほとんど起こらないことが分かった。

3. コインセルにおける金属 Na 析出溶解サイクル効率の温度依存性

次に、モル比 30:70 で混合した Na[FSA]–[C₂C₁im][FSA] 二元系イオン液体を電解液として、作用極が銅、対極が金属 Na の二電極式コインセルを作製し、273–363 K の温度範囲で、以下の方法で析出溶解効率を測定した。最初に -1 mA cm^{-2} の電流を 1000 秒間流して作用極上に金属 Na を析出させ、その後 $+1 \text{ mA cm}^{-2}$ の電流を 200 秒間流して金属 Na を溶解させた。以降は、 1 mA cm^{-2} の電流を逆向きに 200 秒間ずつ交互に流し、金属 Na の析出と溶解を繰り返した。そして溶解時の電位が $1.0 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ に達した時に作用極上の金属 Na がすべて溶解したとみなし、測定を終了した。析出・溶解に要した電気量を用いて、次式により金属 Na の析出溶解サイクル効率を求めた。

$$\eta_{\text{cycle}} = \frac{N_{\text{eff}} \cdot Q_{\text{cycle}}}{Q_{\text{ex}} + N_{\text{eff}} \cdot Q_{\text{cycle}}}$$

ここで、 N_{eff} は測定終了までのサイクル数、 Q_{cycle} は 1 サイクルの析出及び溶解により流れた電気量密度 ($= 1 \text{ mA cm}^{-2} \times 200 \text{ s} = 0.2 \text{ C cm}^{-2}$)、 Q_{ex} は最初の析出に要したサイクル外の電気量

密度($= 0.8 \text{ C cm}^{-2}$)である。

金属 Na 析出溶解サイクル効率試験中の作用極－対極間の電圧の経時変化について、Fig. 3(a) に 298 K、Fig. 3(b)に 363 K での結果を示す。298 K では 7 サイクルの時点で電圧が 1.0 V に達し、効率は 64 %となった。一方、363 K では 152 サイクルまで継続し、効率は 97%と大幅に向上した。すべての温度でのサイクル効率のまとめを Fig.3 (c)に示す。298 K から温度が上昇するにつれて効率も向上し、323 K で 80%、343 K で 92%、353 K で 93%であった。また、興味深い結果として、298 K より温度が下がることによっても効率が若干向上しており、273 K では 82%となった。これらの結果から、298 K と、それよりも高温及び低温下においてはそれぞれ金属 Na の析出溶解挙動に違いがあることが示唆された。

4. コインセルにおける金属 Na 析出形態の in situ 観察

前節の結果を踏まえ、析出初期について詳細に調べるため、開口部を設けたコインセルを観察窓付の密閉容器内に入れ、光学顕微鏡を用いた in situ 観察により金属 Na が銅板上に析出していく様子やその析出形態を観察した。298 K においては、まず銅板上の全体に核発生が起こり、時間経過とともにそこから細長い析出物が成長していく様子が観察された。この析出物は真っ直ぐ伸びるだけではなく、時々折れ曲がりながら成長していく様子が見られた。垂直方向の高さは最大 70 μm 程度にまで達した。また、成長する部分は析出物の先端部分ではなく、銅板に接触した根元部分からであることも確認された。こうした析出挙動は、ハンダの分野などで知られるウィスカーと呼ばれる析出形態に近いものである。

次に、273 K においては、298 K と比べて核発生密度が高く、そのまま均一に析出していく様子が観察された。また、垂直方向の成長は最大で 8 μm 程度であり、298 K の場合のような長いウィスカー状の析出物は確認されなかった。すなわち 273 K における析出は、新たな核発生が優勢であり、析出物の成長はそれほど進行しないことが分かった。

さらに、363 K においては、円形の核が発生する様子が見られた。その核発生密度は低いものの、通電によってそれらの析出物が円形のまま大きくなっていく様子が観察された。析出物は銅板に対して高さ数 μm ほどに成長していたため、平面方向だけではなく垂直方向にも膨ら

んだ半球状になっていることが分かった。金属 Na の融点は 371 K であり、この温度では固体であるが、液体金属の析出に似た挙動を示すことが分かった。

Fig. 4 に、273 K、298 K、及び 363 K において、 5 mA cm^{-2} で 1000 秒間通電を行って銅板上に析出させた金属 Na の写真を示す。273 K においては、全面にわたって非常に細い針状析出物が高密度に存在しており、基板に対して全体がほぼ同じ高さになっていた。この結果から、273 K においては、大きなウィスカーは成長しないことが分かった。一方、298 K においては、ウィスカーの成長が顕著であり、析出物の密度も低かった。さらに、363 K では、半球状の析出物が成長している様子が観察された。これらのうち、273 K の結果は、先に行ったビーカーセル中での析出溶解サイクルで得られた析出物の形態とは異なっているが、これは電流密度やセル形状および基板の違いによるものであると思われる。

5. 析出形態と析出溶解サイクル効率の関連性

以上の結果から、273 K、298 K、及び 363 K における金属 Na の析出形態について考察する。Fig. 5 に各温度下における析出形態の模式図を示す。銅板上への金属 Na の析出過程は大きく分けて、核発生過程と成長過程からなる。273 K においては、通電を始めるとまず高密度に核発生が起こり、その後は、非常に細い針状析出物に成長する。電極全面で均一に反応が進行するため、電極基板に垂直な方向への成長はほぼ均一である。次に、298 K においては、核発生は 273 K よりも低密度であり、その成長はウィスカーのように根本から進行する。その成長形態は一様ではなく、径が太く垂直方向に速く長く成長するものや、径が細く長さが短いものも存在する。さらに、363 K では、核発生は最も低密度であるが、固体であるにもかかわらず、液体金属のように半球状に成長していく。

次に、析出形態と析出溶解サイクル効率との関連性について考察する。析出溶解サイクル効率が低下する大きな原因は、析出した金属 Na が溶解時に電極から遊離し、それ以上溶解できなくなってしまうデッドナトリウムの生成である。ここで、*in situ* 観察により明らかとなった析出形態の違いを、デッドナトリウムの生成しやすさの観点から考察する。まず、273 K では、析出初期の核発生密度は大きいですが、その後は非常に細い針状に成長するため、サイクルの溶解

時にはある一定の割合でデッドナトリウムが生成すると考えられる。次に、298 K では、核発生密度は小さく、その後、電極基板に垂直な方向へウィスカ状に成長するため、電極基板との接触面積は小さい。このため、サイクルの溶解時にはデッドナトリウムがより生成しやすく、析出溶解サイクル効率が最も低かったと考えられる。一方、363 K では、核発生密度は小さいものの、液体金属のように半球状に成長するために電極基板との接触面積は大きく、サイクルの溶解時にデッドナトリウムは極めて生成しにくい。したがって、97%という高い効率が得られたと考えられる。なお、343 K で 92%、353 K で 93%と、比較的高い効率が得られていることから、これらの温度域においても、同様のメカニズムでデンドライト(ウィスカ)成長がある程度抑制されていると推定される。

6. おわりに

本解説では、 $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ 二元系イオン液体の液相温度範囲の広さを生かし、273–363 K における金属 Na 析出溶解挙動の温度依存性について調べた結果を紹介した。析出溶解サイクル効率は、273 K では 82%、298 K では 64%、363 K では 97%であった。また、金属 Na が析出する様子を、光学顕微鏡を用いて 273 K、298 K 及び 363 K において *in situ* 観察した結果、特に 298 K においてはウィスカ状の析出物が発生しやすく、デッドナトリウムが生成しやすいことが示された。一方、363 K では基板に密着した半球状の良好な析出形態をとることが確認された。すなわち、金属 Na は、その融点に近い温度で作動させることで良好な析出溶解挙動をとることが明らかとなった。イオン液体の特長を生かした中温作動型の二次電池用として用いるのであれば、金属 Na も実用可能な負極材料候補の一つであると言える。筆者らは、これまでに、他の複数の FSA イオン液体中における金属 Na 析出溶解サイクル効率試験においても、金属 Na 融点近傍の温度において効率が向上することを報告した[19]が、同様の現象と考えられる。

これまでに金属 Na 負極を実用化しようという試みはあまり例がないが、Na の融点近傍で作動させるという従来にない発想により、デンドライト(ウィスカ)生成を抑制して安定した析出溶解が可能になることを見出した。これは、金属 Li 負極にも適用可能な方法であり、イオン

液体の耐熱性をうまく活用したアプローチ法と言える。また、常に Na や Li の融点近傍の温度で作動させる必要はない可能性もあり、定期的に融点近傍で作動させることでデンドライトを解消させるよう運転方法も考えられる。また、従来から検討されている添加剤やセパレータ形状の工夫などと組み合わせることで、デンドライト(ウィスカー)生成を抑制できる温度範囲がさらに広がる可能性もあり、今後も検討を続けたいと考えている。

謝辞

本解説で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発(ALCA)、文部科学省元素戦略プロジェクトの実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点(ESICB)、および住友電気工業株式会社の支援により行われた。関係各位に感謝する。

引用文献

- 1) D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 3431–3448.
- 2) J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, **46** (2017) 3529–3614.
- 3) K. Chayambuka, G. Mulder, D.L. Danilov, P.H.L. Notten, *Adv. Energy Mater.*, **8** (2018) 1800079. DOI: 10.1002/aenm.201800079
- 4) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 11636–11682.
- 5) H. Hou, X. Qiu, W. Wei, Y. Zhang, X. Ji, *Adv. Energy Mater.*, **7** (2017) 1602898. DOI: 10.1002/aenm.201602898
- 6) M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 15007–15028.
- 7) M. I. James, A.S. Prakash, *J. Power Sources*, **378** (2018) 268–300.
- 8) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, *J. Appl. Electrochem.*, **46**, (2016) 487–496.
- 9) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J.*

Power Sources, **246**, (2014) 387–391.

- 10) C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **238**, (2013) 296–300.
- 11) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, (2015) 7648–7655.
- 12) H. Sano, H. Sakaebe, H. Matsumoto, *J. Power Sources*, **196** (2011) 6663–6669.
- 13) T. Nishida, K. Nishikawa, M. Rosso, Y. Fukunaka, *Electrochim. Acta*, **100** (2013) 333–341.
- 14) J. Steiger, D. Kramer, R. Mönig, *Electrochim. Acta*, **136** (2014) 529–536.
- 15) C. T. Love, O. A. Baturina, K. E. Swider-Lyons, *ECS Electrochem. Lett.*, **4** (2015) A24–A27.
- 16) L. Grande, J. von Zamory, S. L. Koch, J. Kalhoff, E. Paillard, S. Passerini, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 5950–5958.
- 17) 藤森徹也、後藤琢也、野平俊之、萩原理加、宇井幸一、熊谷直昭、第 50 回電池討論会講演要旨集、p.168、(2009).
- 18) K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **265** (2014) 36–39.
- 19) K. Matsumoto, R. Taniki, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A1409–A1414.

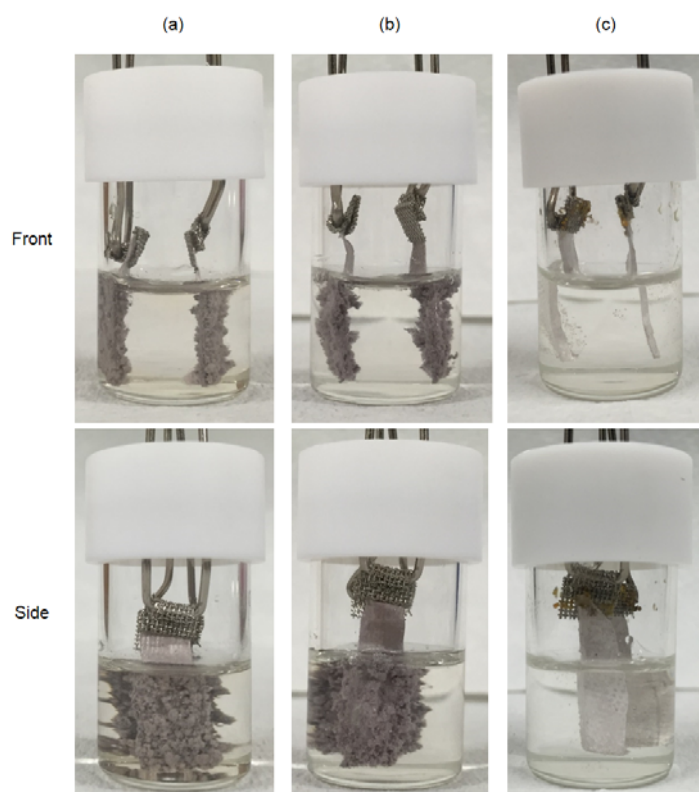


Fig. 1. Photographs of Na metal electrodes after Na deposition/dissolution cycles in Na[FSA]–[C₂C₁im][FSA] (30:70) at (a) 273 K, (b) 298 K and (c) 363 K. Current density: 0.2 mA cm⁻². Deposition/dissolution time: 1000 s. Cycle number: 50.

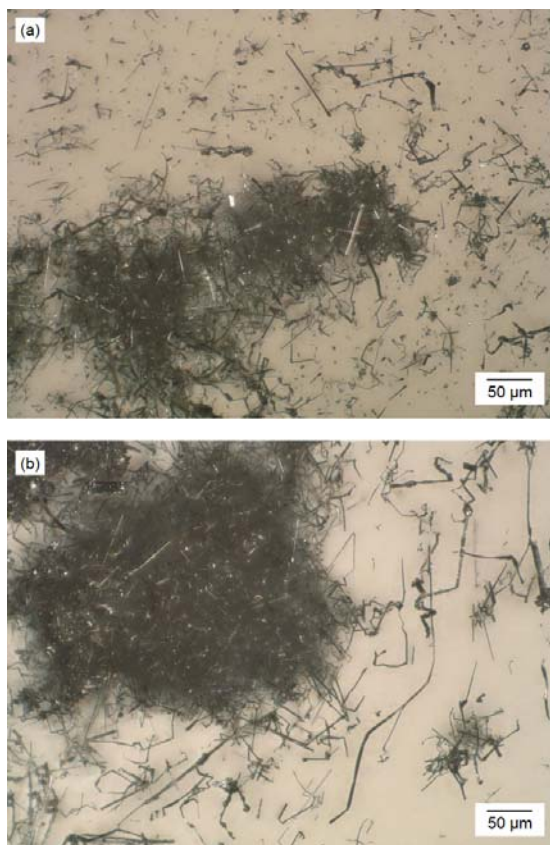


Fig. 2. Optical microscopic images of Na metal deposited on a Na metal electrode in Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30:70) at (a) 273 K and (b) 298 K.

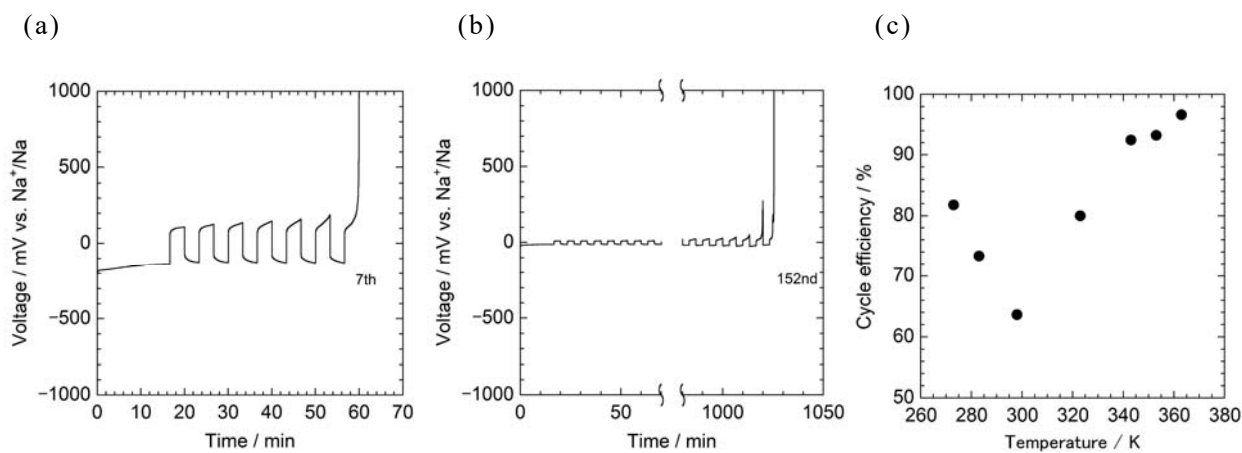


Fig. 3. Variation of voltage during the Na deposition/dissolution tests on a Cu plate electrode in $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_{11}\text{im}][\text{FSA}]$ (30:70) at (a) 298 K and (b) 363 K. (c) Temperature dependence of cycle efficiency for Na metal deposition/dissolution cycle tests. Current density: 1.0 mA cm^{-2} .

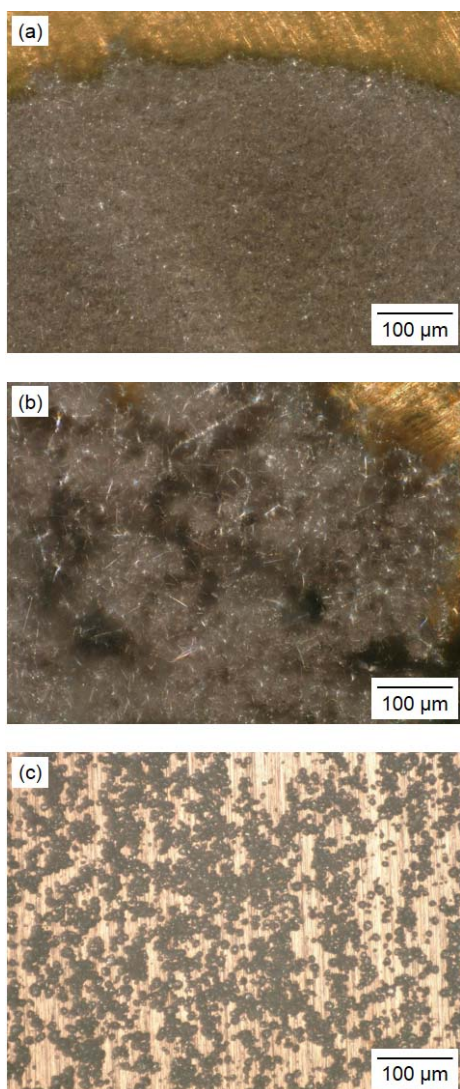


Fig. 4. Microscope images of deposited Na metal on a Cu plate electrode in Na[FSA]–[C₂C₁im][FSA] at (a) 273 K, (b) 298 K, and (c) 363 K. Current density: 5 mA cm^{−2}. Quantity of electricity: 5.0 C cm^{−2}.

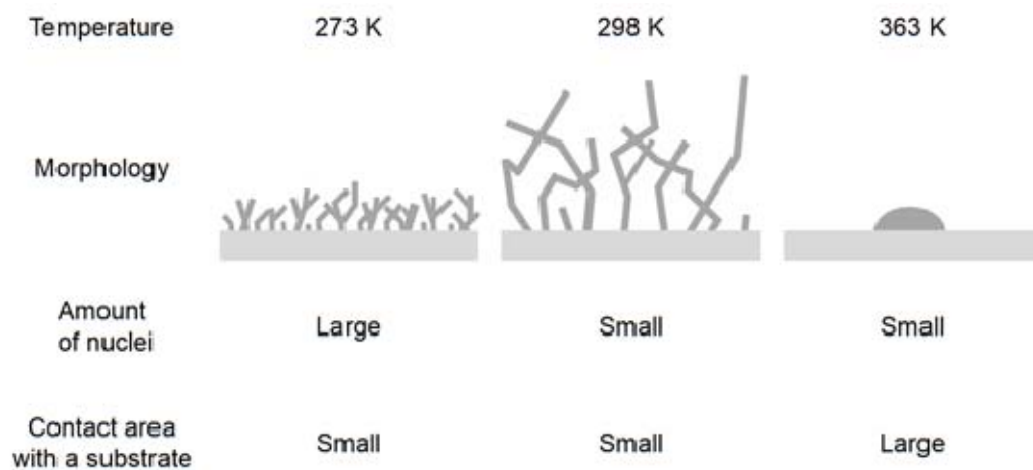


Fig. 5. Schematic diagrams for morphologies of deposited Na metal at 273 K, 298 K and 363 K.