

学位申請論文

アルカリ金属イオン蓄電池用  
Sn 複合負極の電気化学的特性に関する研究

平成 31 年 3 月

福西 美香



# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	1
1.1 リチウムイオン蓄電池から新奇アルカリ金属イオン蓄電池へ.....	2
1.2 ナトリウムイオン蓄電池用正極.....	7
1.3 アルカリ金属イオン蓄電池用負極.....	9
1.4 バインダー.....	2 2
1.5 電解液.....	2 4
1.6 本研究の目的.....	2 7
1.7 参考文献.....	2 8
<b>第2章 ナトリウム半電池における nano-Sn 粉末複合電極の電気化学的特性</b> .....	3 1
2.1 背景.....	3 2
2.2 実験方法.....	3 3
2.2.1 電極作製法.....	3 3
2.2.2 電気化学測定.....	3 4
2.2.3 電極分析方法.....	3 5
2.2.4 Sn および黒鉛粒子の分散性評価.....	3 7
2.3 結果と考察.....	3 8
2.3.1 スラリーpH と Al 箔集電体の腐食.....	3 8
2.3.2 nano-Sn 電極の導電剤依存性.....	4 1
2.3.3 充放電上限電位依存性.....	4 5
2.3.4 上限電位の異なる nano-Sn 電極表面分析.....	4 9
2.3.5 スラリー中メタノール濃度の違いが電気化学的特性に与える影響.....	5 6
2.3.6 スラリー中のメタノール濃度が電極内活物質分散性に及ぼす影響.....	5 7
2.3.7 放電電流密度依存性.....	6 2
2.4 本章のまとめ.....	6 4
2.5 参考文献.....	6 6
<b>第3章 ナトリウム半電池における micro-Sn 粉末複合電極の劣化機構</b> .....	6 9
3.1 背景.....	7 0
3.2 実験方法.....	7 2
3.2.1 電極作製法.....	7 2
3.2.2 充放電試験.....	7 2

3.2.3	Sn 粒子表面積および粒子径測定.....	7 3
3.2.4	電極分析手法.....	7 3
3.3	結果と考察 .....	7 6
3.3.1	nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の電極特性の比較.....	7 6
3.3.2	micro-Sn 電極劣化メカニズム .....	8 6
3.3.3	micro-Sn 電極特性.....	8 8
3.3.4	Cu 箔を集電体とする Sn 複合電極の特性.....	9 5
3.3.5	高温保存により作製した micro-Sn 複合電極の電極特性.....	9 8
3.4	本章のまとめ.....	1 0 0
3.5	参考文献 .....	1 0 1
<b>第 4 章 Sn 複合電極の Li, Na, K 合金化反応と電極表面被膜.....</b>		<b>1 0 3</b>
4.1	背景 .....	1 0 4
4.2	実験方法 .....	1 0 6
4.2.1	電極作製法.....	1 0 6
4.2.2	充放電試験.....	1 0 7
4.2.3	電極表面分析.....	1 0 7
4.3	結果と考察 .....	1 0 9
4.3.1	リチウムセルにおける micro-Sn 電極の電極特性.....	1 0 9
4.3.2	カリウムセルにおける micro-Sn 電極の充放電サイクル特性.....	1 1 0
4.3.3	リチウムおよびナトリウムセルにおける micro-Sn 電極の SEI の比較....	1 1 2
4.3.4	カリウムセルで試験後の micro-Sn 電極の表面被膜.....	1 1 6
4.3.5	異なるキャリアイオンの不動態被膜の比較.....	1 1 8
4.4	本章のまとめ.....	1 2 0
4.5	参考文献 .....	1 2 1
<b>第 5 章 総括.....</b>		<b>1 2 3</b>
5.1	総括と今後の展望.....	1 2 4

## 研究業績リスト

## 謝辞

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 リチウムイオン蓄電池から新奇アルカリ金属イオン蓄電池へ

1991年にソニー（株）より商品化されたリチウムイオン蓄電池（LIB）は、現行の民生用蓄電池の中で最も高いエネルギー密度を示し、ノートパソコンやスマートフォン等に代表される携帯型高性能電子機器の電源として使用されている。さらに、近年では電気自動車（EV）の電源のみならず、太陽光や風力エネルギー等を利用して発電した電気を貯蔵する定置型蓄電設備などへの適用がはじまり、LIBの用途が広がっている[1]。このようにLIBの市場は現在もなお拡大しており、高いエネルギー密度、高速充放電、そして長寿命などの電池性能の向上が強く望まれているのと同時に材料資源の安定供給が懸念されている。リチウムは地殻埋蔵量が非常に少ないうえ南米やオーストラリアなどに偏在し、我が国はその全量を輸入に依存している。そのため、輸出国の政治情勢やLIBの大量普及による国際的なリチウム資源の供給不安定化あるいは価格高騰などが危惧されている[2]。さらに、正極の材料に含まれるCoもコンゴなどに偏在し、そのうえCuやNiの採掘の際に副産物として採れるため簡単に採掘を拡大できるものではない。そのためLiと同様に安定供給やコスト面の問題が指摘されている[3]。このような背景の下、LIBに代わりうる新しい革新的蓄電池の研究が活発化している。その代表例としてNa<sup>+</sup>イオンやK<sup>+</sup>イオンをキャリアイオンとするナトリウムイオン蓄電池（NIB）やカリウムイオン蓄電池（KIB）があげられ、その研究報告数は年々増加している。Figure 1.1はNIBおよびKIBに関する年ごとの学術論文報告数を示した棒グラフである[4, 5]。NIBの研究は1980年のEXXON社のWhittinghamらによるTiS<sub>2</sub>電極や1981年のDelmasらによるNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>電極の報告にはじまる[6]。1980年には代表的なLIB用正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub>の研究報告があり、LIBとNIB両電池の研究は同時期に進められていたことがわかる[7]。ところが、LIBは1991年にSony（株）より実用化されたのに対し、NIBは1987年に昭和電工、日立製作所、そしてアライドシグナルの三社共同研究による長寿命のNIBの実証データが報告されているものの実用化には至らず、2010年まではその研究報告はほとんどなかった[4, 5]。Liの資源問題が取り上げられずNaを積極的に使用する必要性がなかったことやNaが脱挿入する活物質が知られていなかったことが一因と考えられる。しかし、NIBそしてKIBの研究報告数はそれぞれ2010年、2013年以降に急増している。Liの資源問題がメディアなどでクローズアップされたことは言うまでもなく、さらにこれら蓄電池の構造や作動原理そして試薬純度の向上などによる。

Figure 1.2にLIB、NIB、そしてKIBの構成例と作動原理図を示す。アルカリ金属イオン蓄電池は主に正極、負極、そして電解液で構成されている。外部回路に電気を流して充電

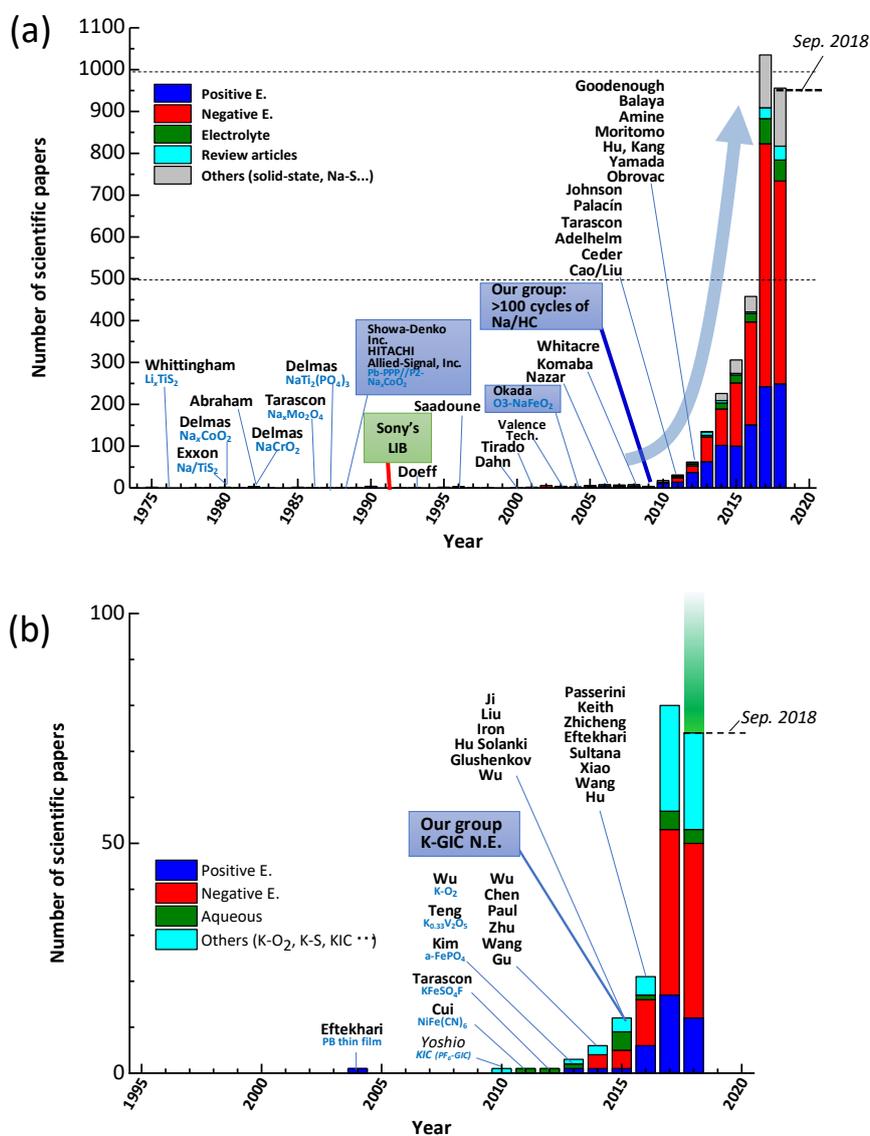


Figure 1.1 (a) ナトリウムイオン蓄電池, (b) カリウムイオン蓄電池に関する学術論文の年間発表数 (2018年9月現在) [4, 5].

するとキャリアイオンが電解液を介して正極から負極へ移動する。放電ではこれとは逆にキャリアイオンが負極から正極へと流れ、その際に外部回路から電気エネルギーを取り出せるしくみとなっている。一般に市販されている LIB は正極に  $\text{LiCoO}_2$  などのリチウムを含有する遷移金属酸化物、そして負極活物質には黒鉛が用いられている[7]。各電極の活物質の反応式は以下のように示される。

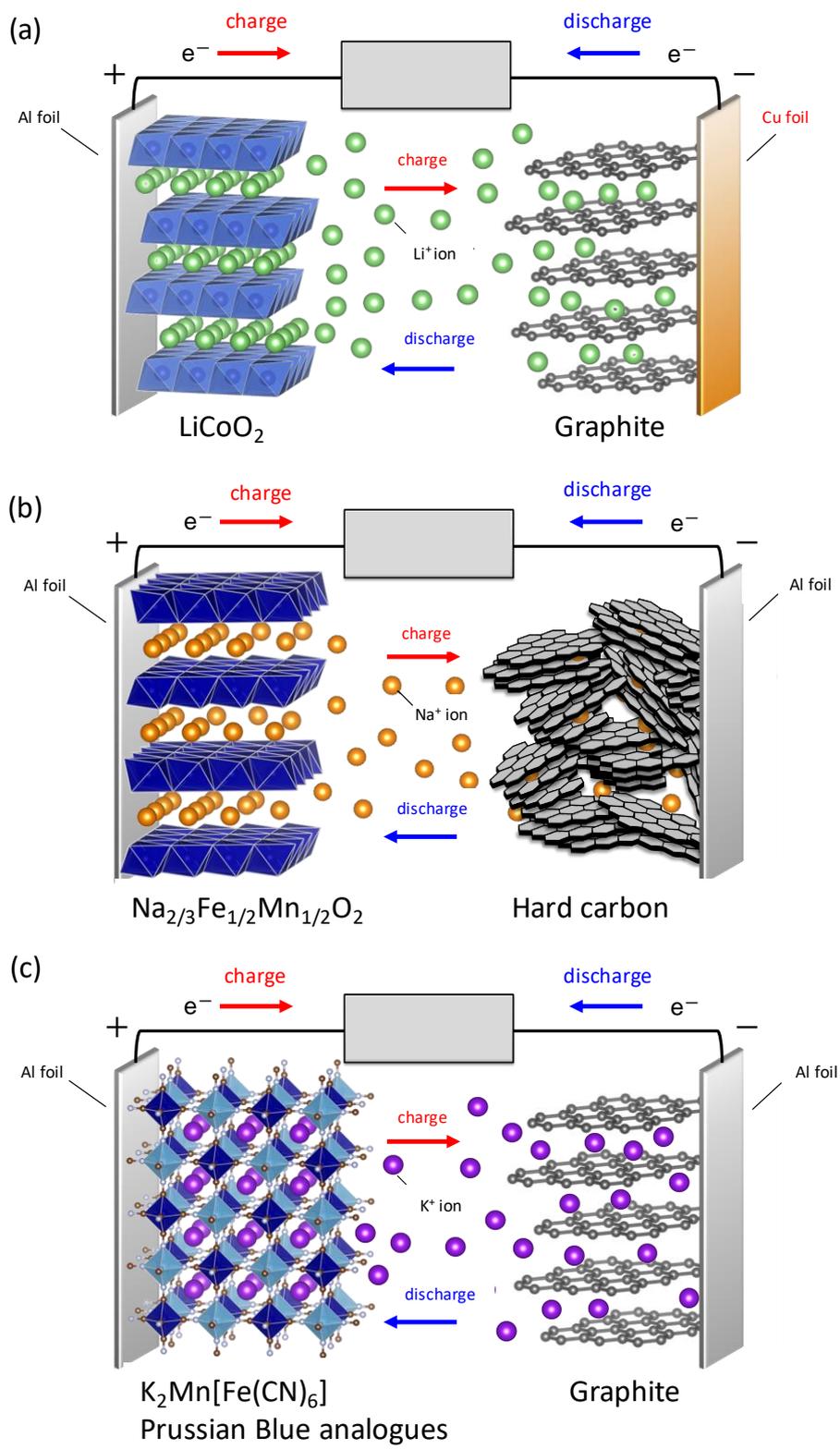
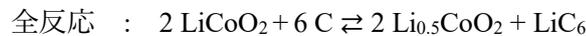
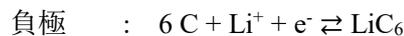
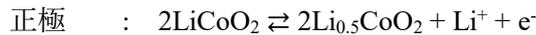


Figure 1.2 (a) リチウムイオン蓄電池, (b) ナトリウムイオン蓄電池, (c) カリウムイオン蓄電池の構成例と作動原理図[4, 5].



反応式の右向き矢印,つまり正極から Li<sup>+</sup>イオンが脱離し負極に吸蔵される反応が充電反応, またその逆の左向き矢印は負極から脱離した Li<sup>+</sup>イオンが正極に戻る放電反応である. 不可逆的な副反応がほとんどないため充放電効率が高く, また充放電反応中も電極材料の結晶構造の基本骨格が維持されるため長寿命特性が得られる.

NIB や KIB でも LIB と同じように活物質へのアルカリ金属イオンの吸蔵・脱離反応により充放電が進む. キャリアイオンが異なると活物質との吸蔵・脱離反応の反応性が異なり, そこに新たな研究課題が見いだされている. しかし, 基本的には NIB や KIB も LIB と同様にインサージョン反応を充放電に利用しており, LIB から得られた過去の知見や経験を活かして NIB や KIB の研究を進めることができる. そのため, これらの新奇蓄電池の発表論文数が急増したと考えられる. さらに, Na や K 金属は水との反応性が Li より高いため, 実験用セルを作製するためには低い露点を確保できるグローブボックスや高純度の電解液が求められる[4, 8]. グローブボックスの露点や試薬純度の向上も研究報告数増加や NIB や KIB の電池性能が目覚ましく向上した理由の一つである.

また, NIB や KIB は LIB 以上の高速充放電が期待される. **Figure 1.3** にアルカリ金属イオンの結晶格子より算出されるイオン半径と電解液に用いられている炭酸エステル的一种である炭酸プロピレン溶液 (PC) 溶液中におけるストークス半径を示す. 結晶イオン半径は Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>イオンの順にそれぞれ 0.68, 0.97, そして 1.33 Å と大きくなるためイオンの表面電荷密度がこの順に低くなる. そのため負電荷との相互作用が弱くなり溶液中でのストークス半径が小さくなるので Li<sup>+</sup>イオン, Na<sup>+</sup>イオン, そして K<sup>+</sup>イオンの順に移動度が上がる[4]. その結果, 電池の内部抵抗が小さくなり急速充放電に有利となる.

このように, NIB や KIB では材料供給の安定性, 低コスト, 軽量化に加え高速充放電が期待でき, 大型蓄電池に求められているスペックを十分に満たす蓄電池の一つと考えられている. スマートグリッドシステムに適用可能な大型蓄電システムの高性能化を目指し, 新奇アルカリ金属イオン蓄電池の研究開発が活発化しており, 近年では学術レベルではあるものの LIB と同等以上のエネルギー密度を示す新奇アルカリ金属イオン蓄電池の電極材料の報告もみられる. 次項ではアルカリ金属イオン蓄電池を構成する主要部材である正極, 負極, そしてバインダーや電解液についてこれまでの研究成果を概観する.

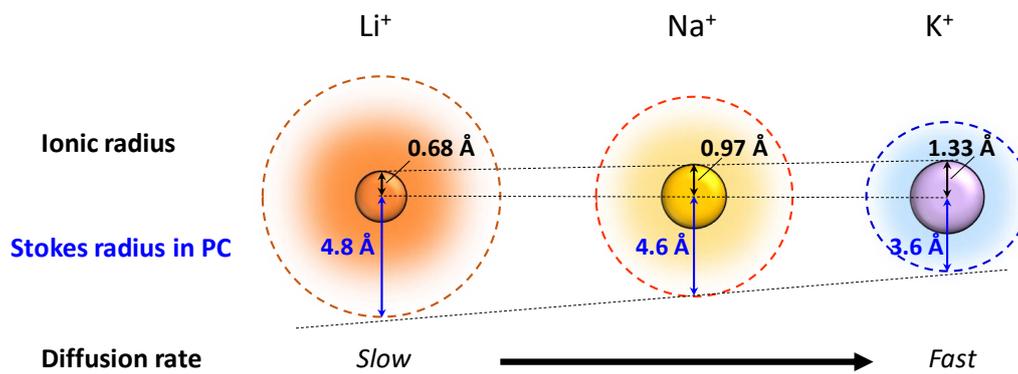


Figure 1.3 アルカリ金属イオン半径（6 配位）と PC 溶液に溶解した場合のストークス半径[4, 5].

## 1.2 ナトリウムイオン蓄電池用正極

実用化されている LIB の正極には  $\text{LiCoO}_2$  のようにキャリアイオンとなる Li を含有する層状遷移金属酸化物  $\text{LiMeO}_2$  (Me: 遷移金属) が広く用いられている。同様に NIB でもキャリアイオンとなる Na を含有する層状遷移金属酸化物  $\text{NaMeO}_2$  を中心に正極材料の探索研究が進められている[8]。Figure 1.4 に層状  $\text{NaMeO}_2$  の代表的な結晶構造を示す[9]。  $\text{NaMeO}_2$  の層状構造は  $\text{MeO}_2$  層の酸素の積層配列とその層間に存在する  $\text{NaO}_6$  の配位多面体層の繰り返し配置の違いにより O3, P2, そして P3 に分類される[10]。O および P は Na が占有しているサイトがそれぞれ **Octahedron** (八面体), **Prism** (三角柱) であることを意味し、またその後続く 2 または 3 の数字は単位格子中に存在する異なる層の数を示している。基本的に  $\text{NaMeO}_2$  は六方晶であるが、遷移金属によっては単斜晶や斜方晶に歪んだ構造をとるものもある。

電池のエネルギー密度は容量と電池電圧の積で与えられる。電池電圧は正極と負極の作動電位の差に相当し、正極はより高い作動電位、そして負極はより低い作動電位を示す材料

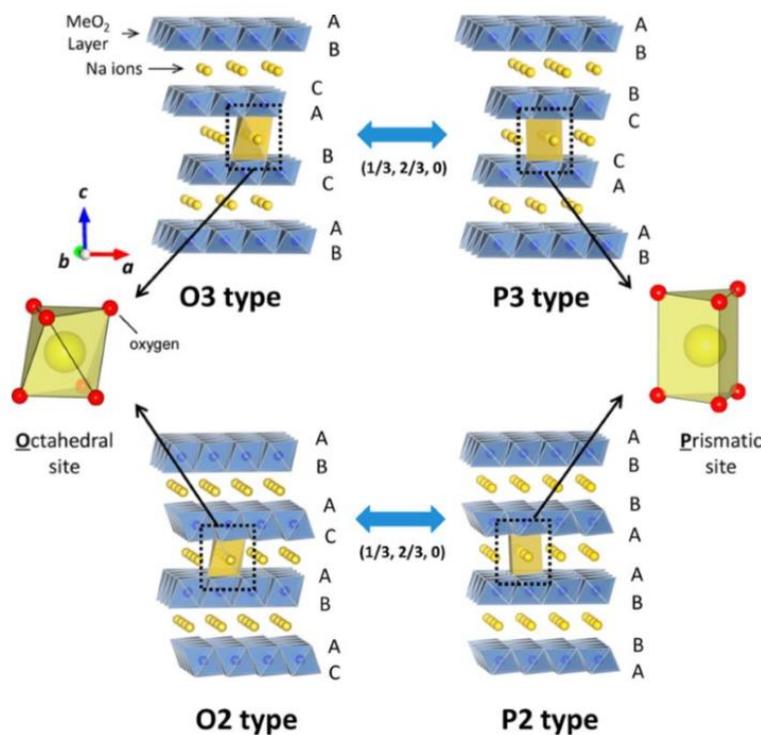


Figure 1.4  $\text{NaMeO}_2$  結晶構造 (Me: 遷移金属) [9].

が望ましい。そのため、正極材料  $A\text{MeO}_2$  ( $A = \text{Li or Na}$ ) を設計する場合、フェルミ準位の高いもの、すなわち理論的には有効核電荷（内側の軌道の電子による核電荷の遮蔽効果を考えた実質的な原子核の電荷）が大きく、かつイオンの価数の大きい遷移金属の選択が重要になる。元素戦略の観点からも  $\text{Co}$  の代替に有効核電荷が比較的高い  $\text{Fe}$  や  $\text{Mn}$  などが望まれる。しかし、LIB の正極材料  $\text{LiMeO}_2$  では  $\text{Li}^+$  が  $\text{Fe}^{3+}$  や  $\text{Mn}^{3+}$  などの遷移金属のイオン半径とほぼ同じであることから、合成中に  $\text{Li}^+$  が占有すべきサイトにこれら  $\text{Fe}^{3+}$  や  $\text{Mn}^{3+}$  などが混入するカチオンミキシングや充放電中に混入するマイグレーションをおこして  $\text{Li}^+$  イオンの拡散を阻害するため  $\text{Li}^+$  の脱離反応が進まなくなる。その結果、 $\text{Fe}$  や  $\text{Mn}$  などの安価な遷移金属材料を含む  $\text{LiMeO}_2$  から得られる容量は小さくなり電極性能は低下する。これに対して、 $\text{Na}^+$  イオンは  $\text{Li}^+$  イオンよりイオン半径が大きく、 $\text{Fe}^{3+}$  や  $\text{Ni}^{3+}$  などとカチオンミキシングを起こさない。そのため、 $\text{NaMeO}_2$  は  $\text{Fe}$  や  $\text{Mn}$  を含むほぼすべての 3d 遷移金属元素を用いた場合でも層状構造を安定に維持できるので NIB ではより安価な元素を用いた層状遷移金属酸化物を正極材料として活用できる。その一例として  $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  が挙げられる[11]。Na 欠損量が 1/3 程度あり、遷移金属元素の価数は 3 価と 4 価が混合している。P2 型と O3 型が存在し、P2 型は平均放電電位が 2.75 V vs. Na で電位ヒステリシスが比較的大きいものの可逆容量が  $190 \text{ mAh g}^{-1}$  と高い値を示す。そのため NIB の有望な正極材料の一つと考えられている。

以上のように、NIB 用正極材料の研究は非常に活発化しており、その材料の選択肢は多様である。上述のように実用上注目される材料も見出され、負極の性能が向上すれば実電池の設計・試作・評価も視野に入ってくるものと思われる。

### 1.3 アルカリ金属イオン蓄電池用負極

市販されている LIB は、一般に黒鉛が負極活物質に用いられている。黒鉛は  $sp^2$  混成軌道をとる炭素が規則正しく六角網面を構成し、それがファンデルワールス力によって積層した層状の結晶構造を持つ。Figure 1. 5(a)に Li 金属を対極としたリチウム金属半電池における黒鉛負極の定電流充放電試験結果の一例を示す。充電 (Li 吸蔵) の 0–0.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に見られる電位平坦部やショルダーにおいて黒鉛層間に Li が規則正しく吸蔵された LiC<sub>24</sub>, LiC<sub>18</sub>, LiC<sub>12</sub>, そして LiC<sub>6</sub> と黒鉛層間化合物 (GIC; graphite intercalation compound) を形成し、それぞれの化合物は Figure 1. 5(b)に示すステージ構造をとる[12]。6 mol の C に対して 1 mol の Li が吸蔵した第一ステージの LiC<sub>6</sub> が Li 吸蔵量最大で、この組成からファラデー則より算出される理論容量は 372 mAh g<sup>-1</sup> となる。LIB における黒鉛負極は実験的にも理論容量に近い容量が得られることが多くの研究で示されている。

このように負極で充放電が円滑に進行するのは負極電極上に形成される固体電解質層 (solid electrolyte interphase, SEI)が重要な役割を果たしている[13, 14]。Figure 1. 6 に示すように一般に使用されている非水系電解液の電位窓は 4.4–0.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>である。正極の LiCoO<sub>2</sub> の Li 吸蔵・脱離反応は電解液分解のない約 4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>で進行するものの、負極の

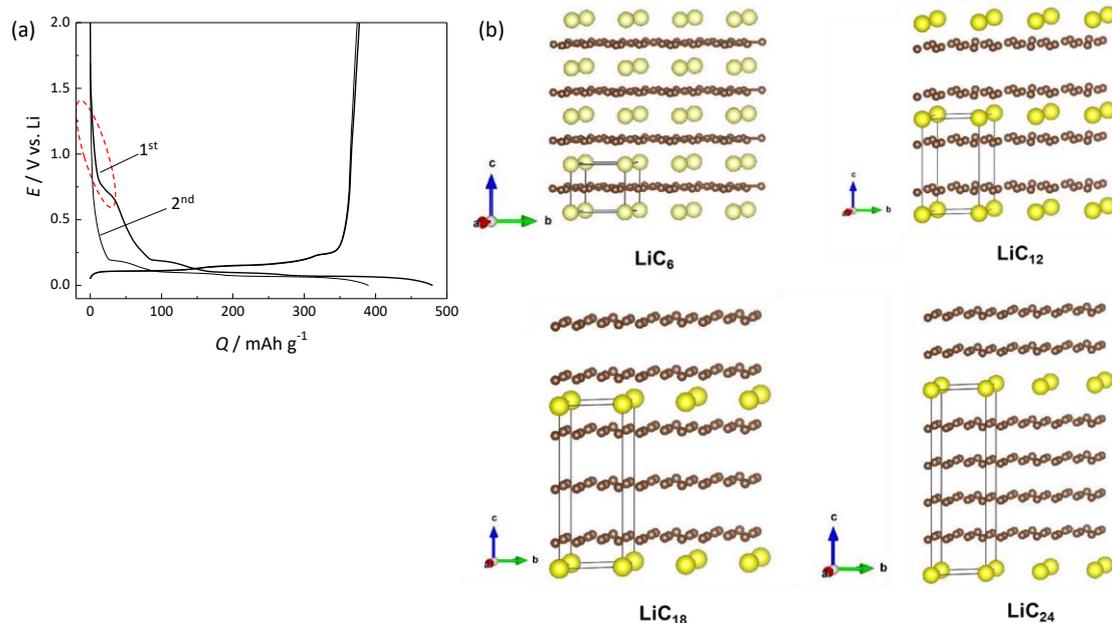


Figure 1.5 リチウム金属半電池における黒鉛負極の (a) 定電流充放電曲線, (b) ステージ構造の変化.

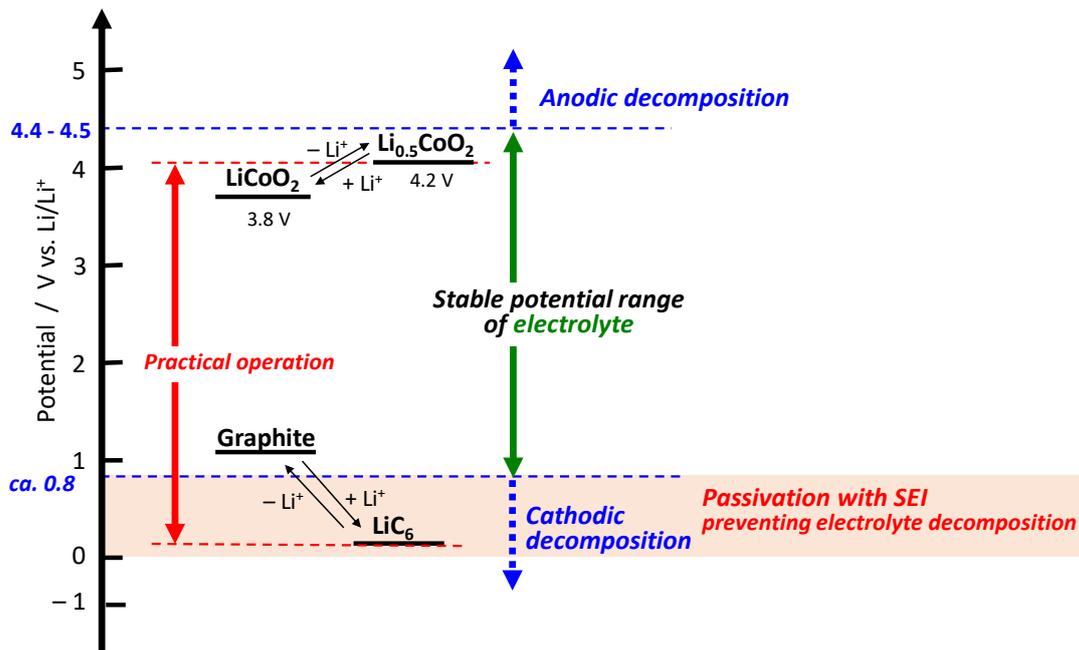


Figure 1.6 リチウムイオン蓄電池における電極反応電位模式図.

黒鉛の Li 吸蔵・脱離反応は電解液の電位窓より低い 0.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>以下でおこる. そのため, 熱力学的には負極上で電解液の還元分解が継続して進み, 黒鉛への Li 吸蔵・脱離反応は進行しないことになる. それにも拘わらず電解液の還元分解を抑制して 0–0.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の Li 吸蔵・脱離反応を示すのは, **Figure 1.5(a)**の点線赤丸に示す初回サイクルの 1.5–0.6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>付近で電解液や添加剤の還元分解がおこり, この還元分解により生成した分解物が不動態被膜として負極を被うためである. この不動態被膜が SEI と呼ばれ, 電子伝導性を持たずかつイオン伝導性を示し溶液中の溶媒和した Li<sup>+</sup>イオンを脱溶媒和させて溶媒分子との共挿入を防ぐ機能も合わせ持つ. そのため, SEI が電位窓より低い電位において電解液の還元分解を抑制し, 負極上でも Li<sup>+</sup>イオンの吸蔵・脱離反応が円滑に進行するのである. 同時に高い電池電圧ももたらす. このような機能を持つ SEI は, 使用する電解液や添加剤の種類によって被膜の構成成分などが異なり不動態被膜の挙動や電極反応の可逆性に大きく影響する[8, 15]. そのため, 最適な SEI を形成する電解液や電解液添加剤の選択が重要となる.

LIB の負極材として用いられている黒鉛は, **Figure 1.7**の充放電曲線に示すように Na との反応活性が非常に低い[16]. 従来の GIC 合成の研究においても Li, K, Rb は熱力学的に安定な GIC を形成するものの, Na は GIC を形成しないことが知られている. この理由について Dresselhaus らは **Figure 1.8**に示す黒鉛の炭素六角網面上にアルカリ金属の体心立方構造

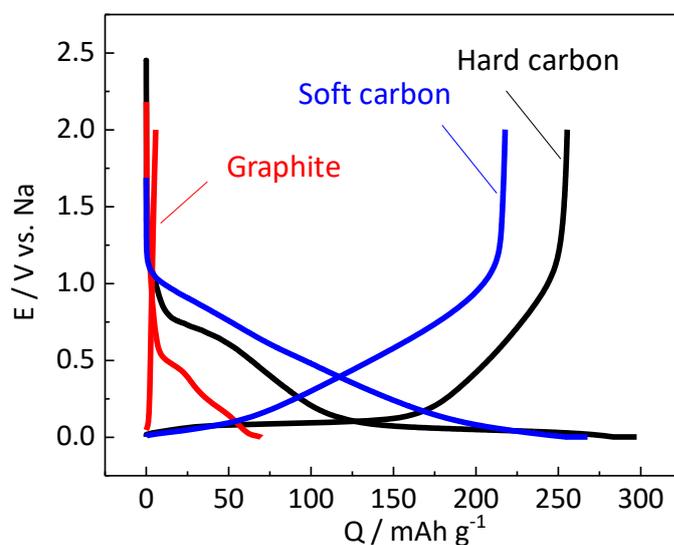


Figure 1.7 ナトリウム金属半電池における炭素負極の初回定電流充放電曲線。

の (111) 面を投影した格子構造を示し,  $(2 \times 2)R0^\circ$  構造の K, Rb や Cs, さらに  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造の Li は六角網面上でそれぞれほぼ整合した構造が得られるものの, Na は黒鉛格子とのずれが大きく, それが GIC を生成しない一因であると述べている[17]. 黒鉛は Na との反応に不活性であるが, Figure 1.7 に示すように, 黒鉛と同じ炭素に分類され結晶性の低い難黒鉛化性炭素 (ハードカーボン) や易黒鉛化性炭素 (ソフトカーボン) は電気化学的な Na のインサージョン反応を示し, 特にハードカーボンにおいて高い容量を示すことが報告されている[4]. 当研究室のグループはショ糖由来のハードカーボン電極の構造と電極特性を調査し, 0.15 V vs. Na 以上の電位では Na が炭素六角網面の積層部分に, 0.15 V vs. Na 以下では空隙 (ナノ細孔) に Na がクラスターの状態で吸蔵されることを明らかにしている[18]. また, 炭素材の原料としてセルロースを用いた場合, 275°C の脱水前処理を行うとセルロース分子が架橋し, その後の 1300°C の本焼成によって積層間距離が広がり比較的大きなナノ細孔を持つハードカーボンが得られると著者を含む研究グループが報告している[19]. このハードカーボン電極の電池特性を調査したところ, ナノ細孔からの  $\text{Na}^+$  イオンの脱離による 0.15 V vs. Na 付近の電位平坦部の放電容量が増加し, 350 mAh  $\text{g}^{-1}$  の容量が得られることが示された. また, Panasonic の研究グループは高温焼成したグルコン酸マグネシウム由来のナノ細孔を多く有するハードカーボンは 438 mAh  $\text{g}^{-1}$  の高い容量を示すことを報告している[20]. LIB の黒鉛負極の理論容量である 372 mAh  $\text{g}^{-1}$  を超える容量をナトリウムセルの

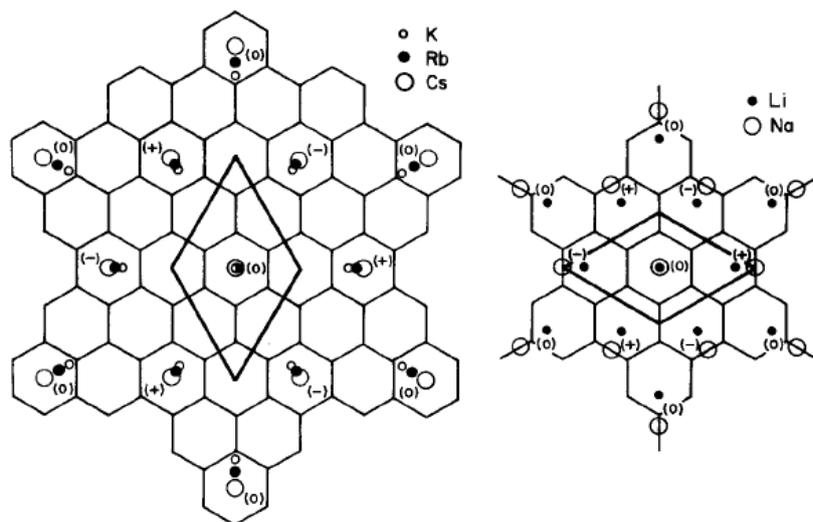


Figure 1.8 黒鉛の炭素六角網面上へのアルカリ金属体心立方構造(111)との整合性[17].

炭素負極電極で示すことを実証している。また、上述のセルローズ由来のハードカーボンは電気化学的な K の脱挿入反応に活性を示し、およそ  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示す[19]。これらの結果から、ハードカーボンの微細構造の最適化によりさらなる容量の向上が NIB や KIB で期待されている[21]。

LIB や NIB の高容量負極材として、C と同じ周期表の 14 および 15 族の元素が注目されてきた。これらの元素はアルカリ金属と反応して熱力学的に安定な合金相などを形成する[22]。Figure 1.9(a)に示すように、14 族元素の Si や Ge は  $\text{NaX}$  など、Sn や Pb は  $\text{Na}_{3.75}\text{X}$  ( $\text{Na}_{15}\text{X}_4$ )、そして、15 族元素の P, As, Sb, Bi は  $\text{Na}_3\text{X}$  が室温で熱力学的に安定な Na 吸蔵最大の相である。これらの熱力学的に安定な相の組成を基にファラデー則から算出される理論容量を Figure 1.9(b)に示す。この図から全ての元素においてハードカーボン電極で示される以上の容量が期待できることがわかる[5]。15 族元素の中で特に P は理論容量が約  $2600 \text{ mAh g}^{-1}$  と際立っている。また、高容量が期待される As や Sb であるが、これらの元素は毒性元素に分類されているため実用電池への使用は不向きである。したがって、15 族では P が大容量を示す有望な負極材と考えられる。さらに、14 族元素の Si, Ge, Sn, そして Pb を活物質とした場合、計算科学により  $0.8 \text{ V vs. Na/Na}^+$  以下の低い電位で電極反応が進行することが Ceder らにより報告されており、これらの元素を活物質とすると高いエネルギー密度が期待される[23, 24]。そこで、炭素との複合電極を作製してナトリウム金属半電池で得られる容量を当研究室のグループが調べた。その充放電曲線を Figure 1.10 に示す[25]。充放電曲線から、Si や Ge は Na と電気化学的に不活性であるものの、Pb は  $360 \text{ mAh g}^{-1}$ ,

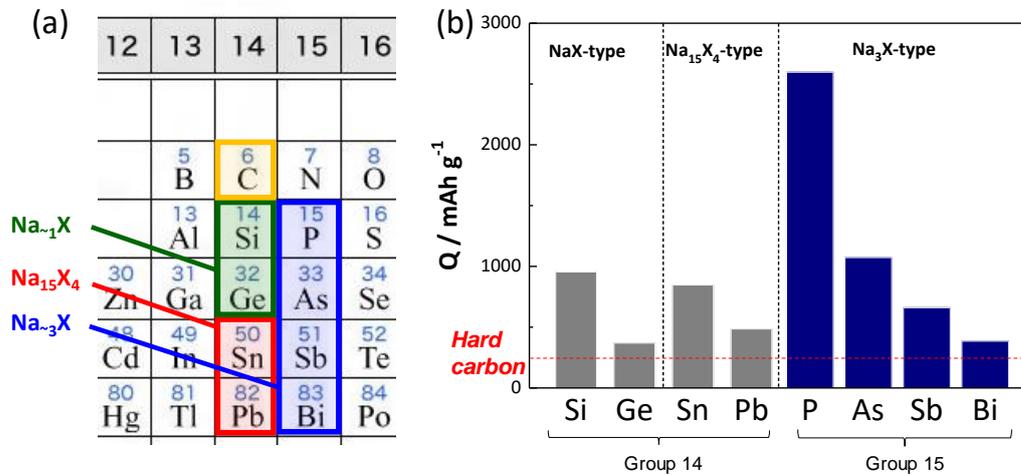


Figure 1.9 (a) 14, 15 族元素の熱力学的に安定な Na 吸蔵最大の化合物, (b) 熱力学的に安定な Na 吸蔵最大の組成から算出される理論容量[5].

そして Sn 電極は最も高い 760 mAh g<sup>-1</sup> の容量を示した。したがって、理論容量と電気化学反応によって得られる容量を考慮すると、14 族元素では Sn, 15 族では P が大容量を示し実用化が期待される NIB 用合金系負極材と考えた。

Figure 1.11 は、14, 15 族元素のうちの 3 元素 Si, Sn, P について当研究室が調べたリチ

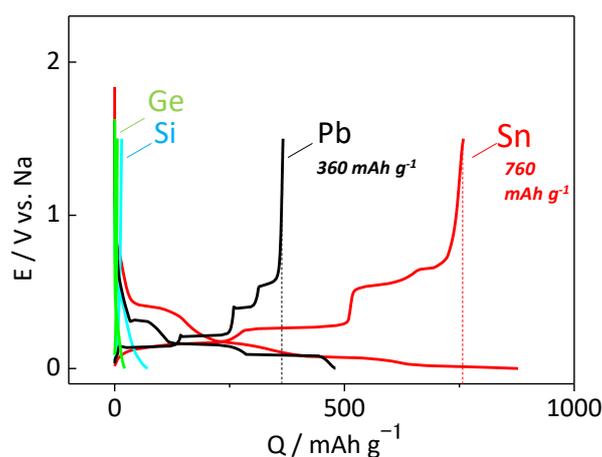


Figure 1.10 14 族元素と炭素の複合電極を負極としたナトリウム金属半電池の初回充放電曲線[25].

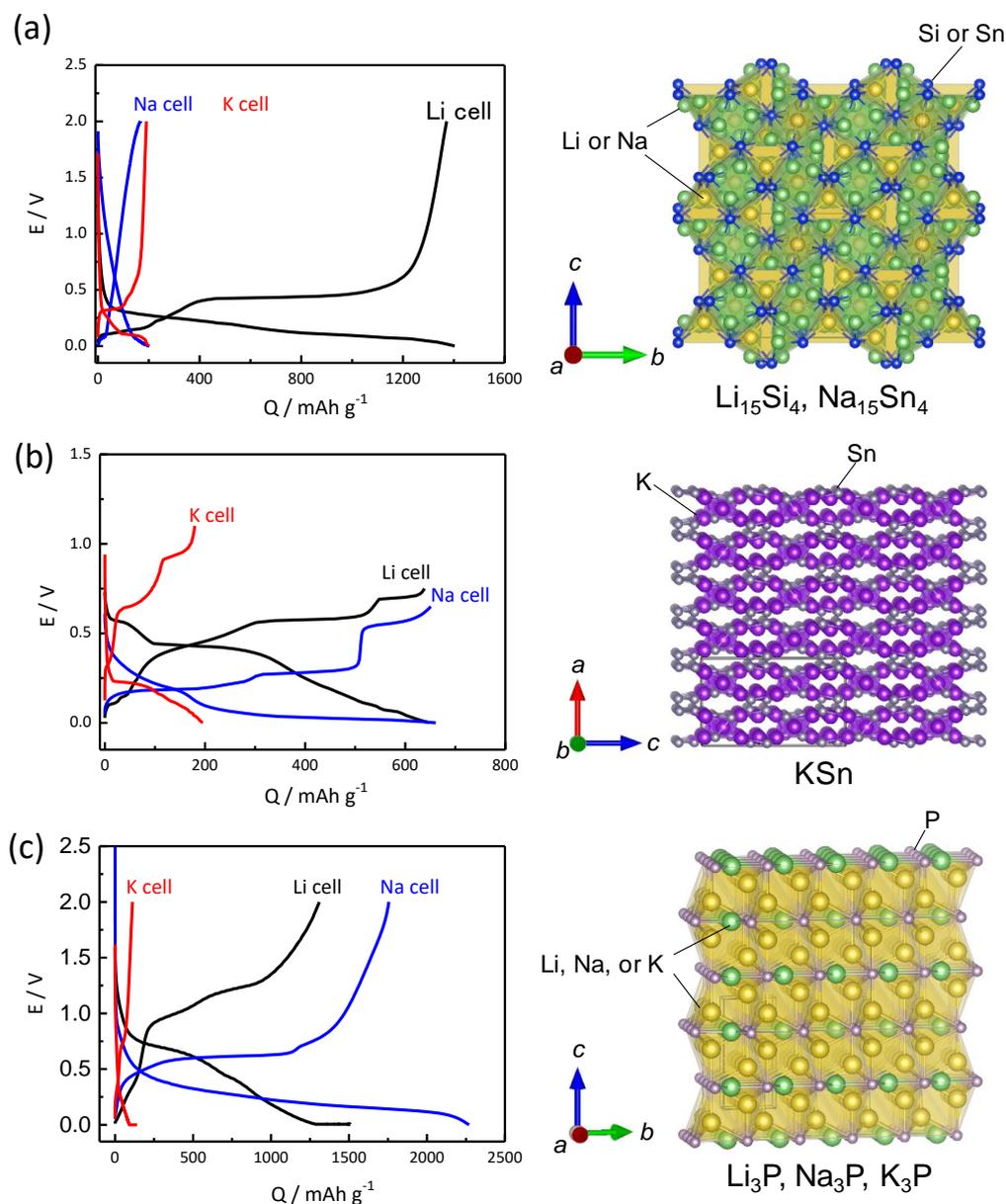


Figure 1.11 合金系負極のアルカリ金属半電池における充放電特性と結晶構造：(a) Si:黒鉛:AB:PANa = 3:5:1:1 電極の5サイクル目の充放電曲線と  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  と  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  相の結晶構造, (b) Sn:黒鉛:PANa=8:1:1 電極の2サイクル目の充放電曲線と  $\text{KSn}$  合金の結晶構造, (c) P:AB:PANa = 53:37:10 電極の2サイクル目の充放電曲線と  $\text{Na}_3\text{X}$  型  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{Na}_3\text{P}$ ,  $\text{K}_3\text{P}$  の結晶構造[4, 5].

ウム, ナトリウム, およびカリウム金属半電池における充放電試験結果と電気化学反応により得られるアルカリ金属吸蔵最大量の合金相の結晶構造である[4, 5]. なお, 充放電試験は炭素を含む複合電極を用いた. Figure 1.11 (a)のSi電極の場合, リチウム金属半電池におい

て高容量を示すものの、ナトリウム半電池やカリウム半電池では極めて放電容量が低いことがわかる。カリウム半電池では K の吸蔵・脱離反応により約  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量を示すが、これは電極に多く含まれる黒鉛への吸蔵・脱離反応に由来する容量を示していることに留意されたい。つまり、Si は Na や K と電気化学的にほとんど活性を示さないことがわかる。また、**Figure 1. 11(b)**に示した Sn 電極の 2 サイクル目の充放電曲線から、電気化学的な反応により得られる容量はリチウム、ナトリウム金属半電池では約  $650 \text{ mAh g}^{-1}$ 、カリウム金属半電池では  $180 \text{ mAh g}^{-1}$  であった[25-27]。特に、カリウム金属半電池の Sn 電極の容量は黒鉛を電極とした場合の  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  より小さい。そのうえ、酸化反応電位が  $0.5-1 \text{ V vs. K}$  と高いことからエネルギー密度が黒鉛負極よりも低くなることは必然で、安価で入手が容易な黒鉛の代替に Sn を KIB 用の負極材として用いるメリットは低いと思われる[19]。また、電気化学的に得られる容量がほぼ同じであるリチウム金属半電池とナトリウム金属半電池における平均放電電位を比較すると後者のほうが低い。これらの結果から、Sn 電極は特に NIB において高いエネルギー密度が期待できると考察される。

また、15 族元素の中で理論的に大容量が期待できる P は、反応性に富み空气中で自然発火する黄リン、大気中でも比較的安定な赤リン、そして黄リンを加圧して得られる黒リンの三種類の同素体が存在する。赤リンや黒リンは Na との電気化学的な反応によって  $\text{Na}_3\text{P}$  を形成して、約  $1600-1800 \text{ mAh g}^{-1}$  の非常に高い容量を示すことを筆者を含むグループが報告している[28, 29]。P は Li や K とともに電気化学的に活性であり、 $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{K}_3\text{P}$  の生成を確認している。これらは室温で熱力学的に安定なアルカリ金属含有量が最大の相と一致する。理論容量はいずれも  $2596 \text{ mAh g}^{-1}$  となる[22]。**Figure 1. 11(c)**に示す電気化学的に得られる容量の実測値は、リチウム、ナトリウム金属半電池はそれぞれ  $1315, 1764 \text{ mAh g}^{-1}$  と高容量であった。これに対して、カリウム金属半電池では電気化学的な反応がほとんど進まなかった。充放電反応により活物質が約 4 倍に膨張・収縮する P 電極は、イオン半径がより大きい K の吸蔵・脱離反応によって Li や Na の場合よりさらに大きな体積変化を伴う[4]。そのため、カリウム金属半電池では十分な電池性能を引き出すことが難しいと推察される。さらに、リチウム金属半電池やナトリウム金属半電池で高容量を示す P ではあるものの、反応電位が  $0.5 \text{ V}$  以上と比較的高く、エネルギー密度の観点において不利となる[30, 31]。さらに、満充電で形成される  $\text{Li}_3\text{P}$  や  $\text{Na}_3\text{P}$  は加水分解すると極めて強い毒性を示す可燃性のホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) ガスを生成するので実用電池への適用には不適である。

以上のように、Li, Na, そして K の吸蔵・脱離反応を利用したアルカリ金属イオン電池用負極において同じ電極材料でもキャリアイオン種によって生じる電極反応電位や得られ

る容量などが大きく異なることが示された。これらの背景のもと、本研究では NIB 用高容量負極材として高いエネルギー密度が期待され、かつ人体に対する安全性が比較的高い Sn に着目した。Sn のクラーク数は Co に次ぐ 30 番目の 0.004% と低いもののベースメタルに分類され、入手に地政学的懸念は低いと考えられる。また、年間消費量から予測された枯渇に至るまでの期間は同じベースメタルである Cu, Zn, Pb より長いという報告もあり、材料調達面でのリスクは低いと考えられる[32, 33]。

Sn は室温、常圧では体心正方晶の  $\beta$ -Sn 構造をとるものの、 $13.2^\circ\text{C}$  以下ではダイヤモンド構造の  $\alpha$ -Sn 構造へと同素変態し、金属から半導体へと変化する[34]。その際に Sn の密度が小さくなるため体積膨張が起こり微粉化する。この現象は錫ペストと呼ばれている。しかし、 $\beta$ -Sn は安定で  $\alpha$ -Sn の自発核発生に時間を要する。また、 $\beta$ -Sn は  $161^\circ\text{C}$  以上では  $\gamma$ -Sn へと同素変態する。本実験では  $25^\circ\text{C}$  室温下で実験をおこない、 $\alpha$ -Sn は存在せず  $\beta$ -Sn であることを XRD で確認した。さらにアルカリ金属との合金を理解するために、**Figures 1. 12–14** にアルカリ金属–Sn 系の相図を示す[35]。Sn は Li, Na, そして K と熱力学的に安定な金属間化合物を形成することがわかる。金属間化合物とは、構成元素の原子数比が簡単な整数比

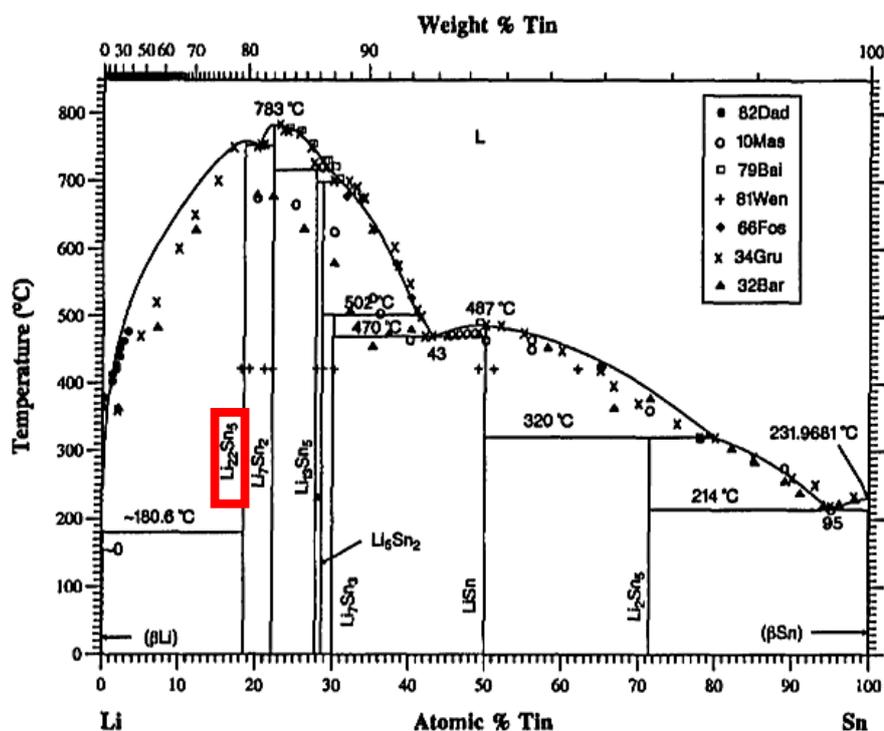


Figure 1.12 Li–Sn 系 2 元状態図[35].

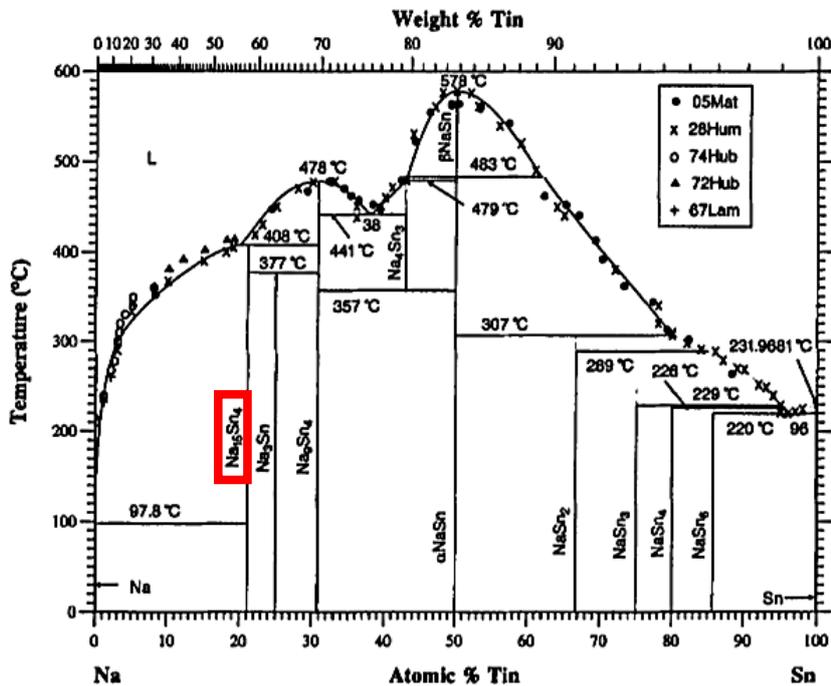


Figure 1.13 Na-Sn 系 2 元状態図[35].

で表され、融点までその結晶構造を維持する化合物である。超電導、水素吸蔵、触媒作用などもとの単体金属にはない特異な性質を示すものが多い。Figure 1.12 より  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ , そして  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  が Li との熱力学的に安定な合金相で、室温で安定に存在することがわかる。同様に、Figure 1.13 より Na-Sn 系では、 $\text{NaSn}_5$ ,  $\text{NaSn}_4$ ,  $\text{NaSn}_3$ ,  $\text{NaSn}_2$ ,  $\alpha\text{-NaSn}$ ,  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Sn}$ , そして  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  が存在する。融点は最も高いものが  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  の  $408^\circ\text{C}$ 、最も低い  $\text{NaSn}_5$  でも  $220^\circ\text{C}$  であるため、これらの合金は室温で存在することがわかる。ただし、 $\text{Na}_4\text{Sn}_3$  も存在するものの、 $357^\circ\text{C}$  から  $441^\circ\text{C}$  未満の高温でのみ安定で室温では存在しない。さらに、K-Sn 系は Figure 1.14 より構成元素中の K の原子数比が低いほうから  $\text{K}_4\text{Sn}_{23}$ ,  $\text{KSn}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{KSn}$ , そして  $\text{K}_2\text{Sn}$  が熱力学的に安定な合金相であり、融点は順に  $600$ ,  $710$ ,  $860$ ,  $740$ ,  $535^\circ\text{C}$  といずれも高く、これらの合金も室温で安定に存在することがわかる。以上より、室温で熱力学的に安定なアルカリ金属含有量が最大の合金相はそれぞれ  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  ( $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ),  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  ( $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ ),  $\text{K}_2\text{Sn}$  である。これに対して、電気化学的には  $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$ ,  $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ ,  $\text{KSn}$  がアルカリ金属イオン吸蔵最大の合金相であることが報告されている[25, 26, 31].

熱力学的に安定なアルカリ金属含有最大の Sn 合金相と電気化学的に得られるアルカリ金

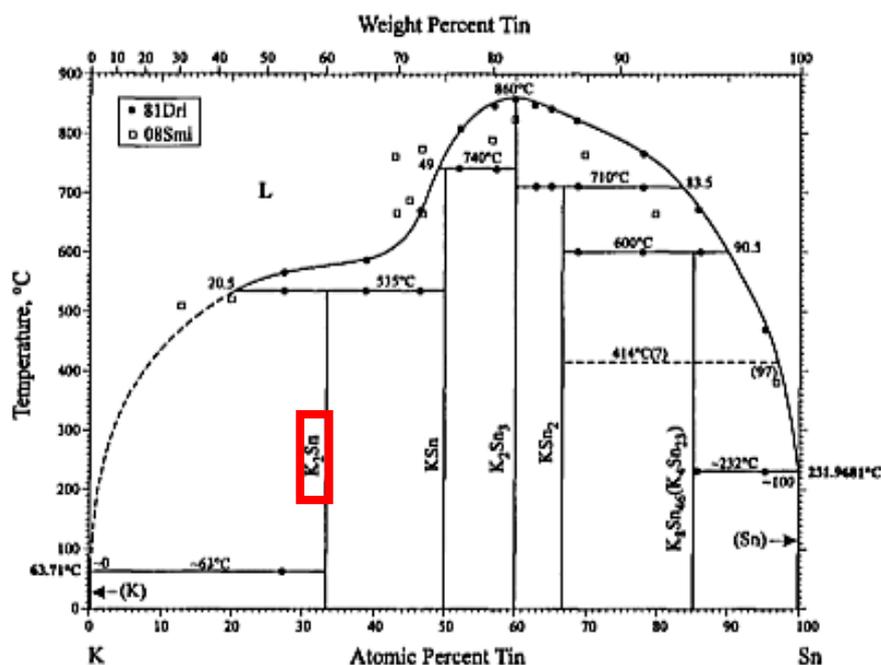


Figure 1.14 K-Sn 系 2 元状態図[35].

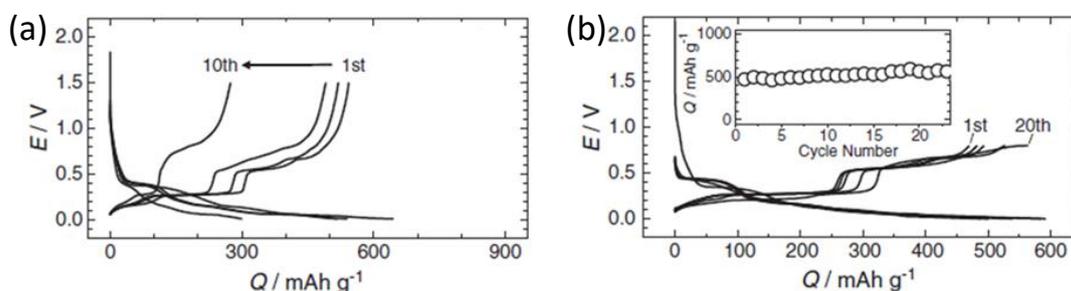
属吸蔵最大の Sn 合金相およびそれらの組成からファラデー則を用いて計算される理論容量を Table 1.1 にまとめた。相図上で Na 最大含有量である  $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$  が電気化学反応でも形成されるものの、Li や K は熱力学的に安定なアルカリ金属含有最大相はそれぞれ  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ,  $\text{K}_2\text{Sn}$  であるのに対して電気化学的な反応では  $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$ ,  $\text{KSn}$  がアルカリ金属吸蔵最大の相で、こ

Table 1.1 A-Sn (A = Li, Na, or K) 合金におけるアルカリ金属含有最大の熱力学的に安定な相と電気化学反応により得られるアルカリ金属吸蔵最大の合金相と理論容量。

		Li	Na	K
Thermodynamically stable alloy phase		$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	$\text{K}_2\text{Sn}$
Alloy phase obtained by electrochemical reaction		$\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	$\text{KSn}$
Theoretical capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )		960	847	227
Electrochemical reaction	Capacity ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	650	650	180
	Ave. reaction Voltage	0.57	0.34	> 0.5

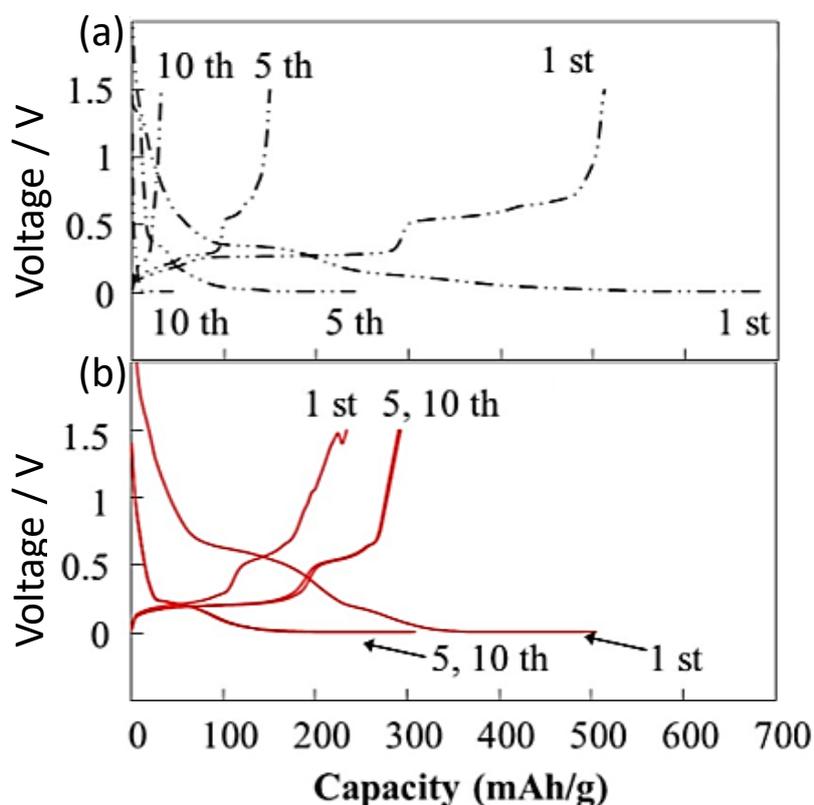
れらと電気化学反応により得られるアルカリ金属吸蔵最大の Sn 合金相は必ずしも一致していない。これは、相図が熱力学的な平衡状態を示しているだけで、そこには平衡に達する時間、つまり反応速度の要素は含まれていないためである。これに対して、電気化学反応は有限な時間のうち速度論的な変化を示すものであり、反応を支配する活性化エネルギーや物質の表面状態などに大きく依存する。また、電気化学反応により生成するアルカリ金属吸蔵最大の Sn 合金の組成から計算されるリチウムセル、ナトリウムセル、カリウムセルにおける理論容量はそれぞれ 960, 847, および 227 mAh g<sup>-1</sup> となり、**Figure 1.11(b)** に示す実電気化学反応により得られた値と比較するとナトリウムセルやカリウムセルは理論容量に比較的近い値であることがわかる。

このように Sn 電極はアルカリ金属との電気化学反応によって高い容量を示す。しかし、Na の吸蔵・脱離反応により最大で 5.2 倍の体積膨張・収縮するため Sn 粒子の微粉化や電極のクラックが生じ、炭素材料の電極に比べて電池寿命が短いことが知られている[31]。その対策として、ナノメートルオーダーの Sn 粒子を使用して Sn の体積変化による内部応力の影響を小さくすることや機械的強度に優れるバインダーの使用などが試みられている。当研究室のグループは、粘性の高いポリアクリル酸 (PAH) をバインダーとして用いたナノサイズの Sn 粉末から作製した Sn 複合電極の電気化学的特性の研究結果を報告している[25]。**Figure 1.15(a)** にその充放電曲線を示す。初回から数サイクルは 600 mAh g<sup>-1</sup> の高容量が得られたものの、その後急激に容量劣化し、ナノサイズの Sn 粉末を用いても電池寿命が短いことを述べている。しかし、**Figure 1.15(b)** に示すように、上限電圧を 1.5 V vs. Na から 0.8 V に下げると電池寿命が延び、20 サイクルほど 500 mAh g<sup>-1</sup> 維持することも報告している。また、LIB の負極活物質として用いられた Sn-Co 合金系材料は、Li と合金化しない Co がマトリックスになり優れた電池特性を示す[36]。ソニー(株)製のこの LIB 負極材を NIB 負極活物



**Figure 1.15** 充放電電位範囲の異なるナノサイズ Sn 粉末/PAH 複合電極の 50 mA g<sup>-1</sup> 定電流充放電曲線：(a) 0–1.5 V, (b) 0–0.8 V vs. Na. 挿入図は放電容量特性[25].

質として用いた結果を Yui らが報告している[37]. Sn 電極と Sn-Co 合金複合負極の充放電曲線を **Figure 1. 16** に示す. **Figure 1. 16(a)**の Sn 電極の充放電曲線より, 粒子径 60–80 nm の Sn 粉末と機能性バインダーPAH を用いて作製した Sn 複合電極は初回サイクルで  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の高容量を維持したものの, 10 サイクル後には Na の吸蔵・脱離反応がほとんど進んでいない. この結果は **Figure 1. 15(a)**に示した粒子径 150 nm 以下の粉末から作製した Sn 電極の当研究室グループの充放電試験結果と同じ傾向である. **Figure 1. 16(b)**は粒子内部に空隙を有するキュービック型の粒子径 0.7–2.0  $\mu\text{m}$  の Sn-Co 粉末を活物質にした Sn-Co 複合電極の充放電曲線である. Sn-Co 電極は 10 サイクルほど  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  容量を示す電極反応が進むことから, **Figure 1. 16 (a)**の Sn 電極と比較して電池寿命が向上することを明らかにしている. **Figure 1. 16(b)**の 2 サイクル目以降の Sn-Co 複合電極充電曲線は約 0.3 および 0.3–0.01 V vs. Na の電位に平坦部を持ち, **Figure 1. 16 (a)**の Sn 電極の  $\text{NaSn}$ ,  $\text{Na}_9\text{Sn}_4$  への合金化反応と同じであることから, 2 サイクル目以降は Sn 電極の合金化反応に類似した反応



**Figure 1. 16** PAH バインダーを用いた (a) Sn 粉末複合電極, (b) Sn-Co 粉末複合電極の充放電範囲 0.01–1.5 V,  $25 \text{ mA g}^{-1}$  定電流充放電曲線[37].

が Sn-Co 電極で進んでいると考察している。しかし、Sn-Co 複合電極でも十分な容量と電池寿命は得られていない。そのうえ Sn-Co 活物質を作製するまでに煩雑な工程を必要とするためコスト的にも Sn 電極より不利となる。本研究ではこれらの課題を解決するために Sn 粉末から作製した Sn 複合電極のナトリウム金属半電池における電極劣化機構を解明して電池寿命の向上を図ることを目指した。さらに、Li, Na, あるいは K と Sn との電気化学的合金化・脱合金化反応の相違や SEI を比較してアルカリ金属イオン蓄電池の全体像の明確にすることを目的とした。

## 1.4 バインダー

電極の活物質が粉粒体である場合には、その複合電極を作製して電池に使用される。複合電極とは粉末活物質、黒鉛やアセチレンブラック (AB) などの導電剤、および結着剤 (バインダー) から成る電極合剤層を金属箔集電体上に形成したものを指す。一般に、バインダーは合剤層を形成する粉体粒子間の高い結着機能を期待して増粘剤であることが求められる。その理由はスラリー中の比重の異なる活物質や導電剤の沈降を防いで均一な分散を維持しながら集電体上に一様に塗工するためである。代表的なバインダーの分子構造を **Figure 1.17** に示す。非水系バインダーとして一般にポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene difluoride, PVdF) や PAH が用いられている[25]。また、アイスクリームなどの増粘剤として使用されるカルボキシメチルセルロース (carboxymethyl cellulose, CMC) のナトリウム塩[28, 38]や PAH のナトリウム塩であるポリアクリル酸ナトリウム (sodium polyacrylate, PANa) [30]、そして納豆の粘り成分のポリグルタミン酸 (poly- $\gamma$ -glutamic acid, PIG) のリチウム塩[39]は水に可溶で水系バインダーに分類される。当研究グループでは LIB の Si 電極において、ポリアクリル酸 (polyacrylic acid, PAH) を NaOH 水溶液で 80% 中和したポリアクリル酸ナトリウム (PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>) が適度な架橋により粘度が増大し、活物質や導電剤の分散が向上して平

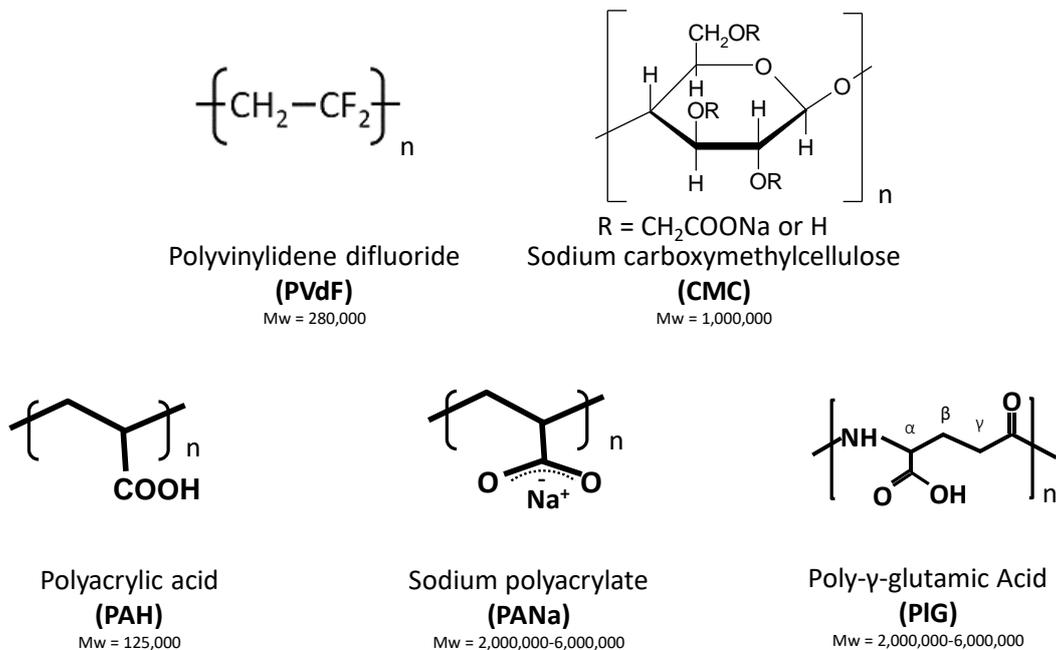


Figure 1.17 LIB や NIB の代表的な複合電極用バインダーの分子構造式。

滑な電極となり、PAH や PANa を用いた電極よりも電池特性が向上することを明らかにしている[40].

また、上述のように活物質はキャリアイオンの吸蔵・脱離反応に伴い膨張・収縮する。正極は一般に 1.5 倍以下の小さな体積変化であるのに対し、負極は大きな膨張、収縮を伴うことがある。特に 14, 15 族の元素はアルカリ金属イオンの吸蔵・脱離反応によって大きな体積変化を示し、イオン半径が大きくなるほど、あるいはイオンの吸蔵・脱離量が多いほどその体積変化は顕著となる[31]。Sn の Na の吸蔵・脱離反応によって生じる体積変化量は最大で約 4.2 倍と特に大きい。この大きな体積変化がサイクル毎に繰り返されると内部応力によって合剤層が集電体から剥離することや活物質が微粉化して電氣的導電パスが破壊されるため電極反応が進みにくくなる。その結果、高容量を示す材料であっても長期サイクルの間その容量を維持できなくなり電池寿命が短くなることが知られている[22]。その対策の一つとして、CMC, ポリグルタミン酸, PAH, あるいは PANa などのカルボキシル基を有する粘着性の高い機能性高分子バインダーを用いるとバインダーの活物質被覆率が上がり、粒子間および集電体との高い結着により活物質の電氣的孤立が防がれ電極寿命が向上することが知られている[8, 38-42]。大きな体積変化を伴う活物質を用いた電極の良好な電池特性を得るためには、このようにバインダーの種類や量なども極めて重要となる[43]。本研究では、上記のバインダーの中から予備実験の結果に基づき PANa を用いて Sn 複合電極の微細構造に与える影響などを調査した。

## 1.5 電解液

充放電反応は、正・負極間をキャリアイオンが電解液を通して移動することにより進行する。つまり、電解液はキャリアイオンを輸送する役割を担う。そのため、高いイオン伝導率と輸率、広い電位窓、熱安定性を示し、そのうえ正・負極それぞれの電極活物質とキャリアイオンとの反応を阻害しないものでなければならない。電解液は電解質と溶媒から成り、溶媒に水あるいは有機溶媒の使用により水系あるいは非水系に大別される。水系電解液は化学的に安定で 2 桁ほど高いイオン伝導率を示し、さらに粘度が低いため電極の厚膜化などが可能となる[44]。しかしながら、1.2 V の水の電位窓の制約を受けるため電池電圧が低いという課題を抱えている。一方、有機溶媒を用いた非水電解液は電位窓が広いこと、**Figure 1.6** に示すように、電池電圧を 4 V 程度まで上げることができる[45]。LIB などのアルカリ金属イオン電池の高いエネルギー密度は非水系電解液の使用による高い電池電圧に支えられている。

また、電解質はイオン解離してキャリアイオンと同じカチオンを与える塩である。そのため溶媒に溶解した時の解離度が高くかつ溶媒和したカチオンの移動度が高いものが望まれる。非プロトン性極性溶媒中で適度な溶解度を示すものは、電子吸引基を含む電荷が非局在化した比較的大きな陰イオンを持つ傾向にある。さらに、組み合わせる有機溶媒によりカチオンの溶媒和構造も多様化する。代表的な NIB 用の電解質として、耐酸化性の高いヘキサフルオロリン酸ナトリウム (sodium hexafluorophosphate,  $\text{NaPF}_6$ )、テトラフルオロホウ酸ナトリウム (sodium tetrafluoroborate,  $\text{NaBF}_4$ )、過塩素酸ナトリウム (sodium perchlorate,  $\text{NaClO}_4$ )、ビス(フルオロスルホニル)イミドナトリウム (sodium bis(fluorosulfonyl)imide,  $\text{NaFSI}$ ,  $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ )、そしてビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドナトリウム (sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide,  $\text{NaTFSI}$ ,  $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) などが用いられている[46]。いわば、LIB に用いられている電解質のカチオンを Li から Na に置き換えたものである。また、有機電解液用溶媒としては **Figure 1.18** に示すように環状カーボネートの炭酸エチレン (ethylene carbonate, EC)、炭酸プロピレン (propylene carbonate, PC)、鎖状カーボネートの炭酸ジメチル (dimethyl carbonate, DMC)、そして炭酸ジエチル (diethyl carbonate, DEC) などが代表例として挙げられ、単独あるいは様々な比率で混合して使用されている。また、LIB でも使用されているこれらの非水電解液は可燃性であり、近年では安全性を重視して不燃性の N-メチル-N-プロピルピロリジウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドのようなイオン液体や引火点をもたないリン酸トリメチルなどを溶媒に用いる電解液や固体電解質の研究が進められ、今後の進展が注目されている[47, 48]。

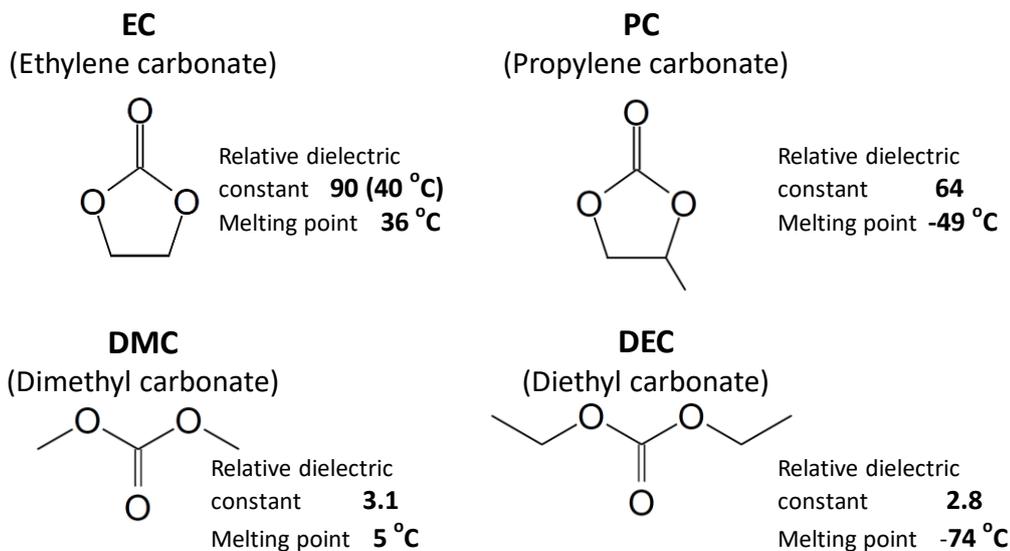


Figure 1.18 代表的な有機電解液用溶媒.

また、Figure 1.16 でも述べたように、活物質の電気化学反応の可逆性に大きく影響する SEI は電解液の分解反応により形成されるため、SEI の成分は電解液や電解液に添加される添加剤の種類に大きく影響される。[49-51] 一般に用いられている電解液添加剤を Figure 1.19 に示す。環状カーボネートのフルオロエチレンカーボネート (fluoroethylene carbonate, FEC)、ビニレンカーボネート (vinylene carbonate, VC)、そしてエチレンサルファイト (ethylene sulfite, ES) などの添加剤は微量 (~数 vol%) 加えるだけで負極電極表面にフッ化物やポリエン化合物などの薄い SEI を形成し、電極反応の可逆性を向上させることが報

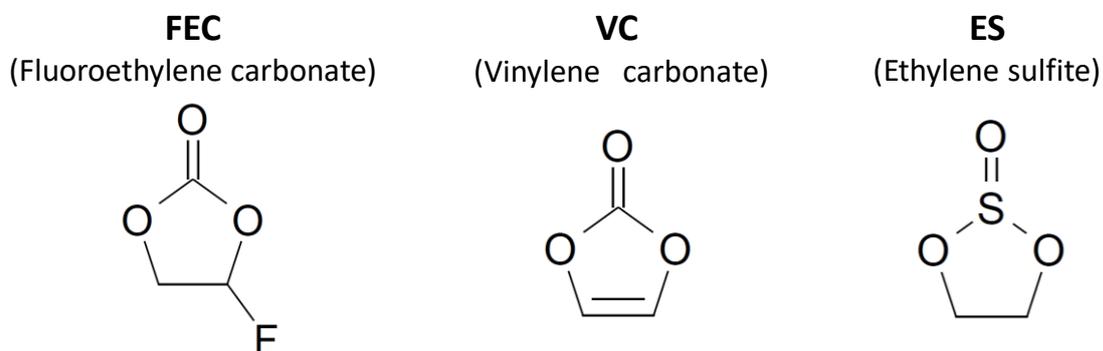


Figure 1.19 代表的な電解液添加剤.

告されている。 [15, 38, 52, 53]

電池から取り出すことのできるエネルギーの上限値は活物質により決定される。 それに対して、電池に不可欠な電解液は活物質が持つ容量などの特性の引き出しや反応電位などに影響する。 そのため、電池性能を向上させるためには電解液や添加剤の選択は極めて重要となる。

また、一般に非水系電解液は  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  近傍の電解質濃度でイオン伝導度の極大値を示すため、これまではそれに近い濃度の電解液が用いるのが常識であった。 しかし、最近の高濃度化による特殊な溶液構造に伴う電位窓の拡大や電池の長寿命化などが報告されており、高濃度電解液の作用機構の解明が注目されている[54]。

本研究のナトリウム金属半電池においては、予備実験の結果に基づき  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaPF}_6$  を EC と DEC の体積比 1:1 混合溶媒に溶解して 2 vol% の FEC を添加したものを標準電解液として使用した。 FEC 添加剤の添加は非常に重要で、添加なしでは電池寿命が低下することが LIB の Si 電極、NIB のハードカーボン電極、そして Sn 電極などで報告されている[8, 25, 55]。 そのため、ナトリウム金属半電池の他にリチウム金属半電池でも同じ溶媒の  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$  の EC/DEC (1:1 vol) 電解液に 2 vol% の FEC を添加したものをを用いた。

## 1.6 本研究の目的

本研究の対象は、NIBの高容量負極材として期待されるSn複合電極である。前述のようにSn電極は高い容量が期待されるものの、Na吸蔵・脱離反応に伴い最大で約5.2倍のSnの体積膨張・収縮がおり、その内部応力によりSn粒子の微粉化や電極のクラックが生じる。合剤層の内部応力を小さくするナノメートルサイズのSn微粉末を用いた電極でも急激な容量劣化が観察され、Snを活物質として用いた電極反応の可逆性を長期サイクル維持することは難しいと考えられてきた。そこで、本論文ではSn電極の劣化メカニズムを詳細に調査し、電気化学的特性の向上を目的として研究を進めた。初めに、ナノメートルサイズのSn微粉末を使用したSn複合電極の特性を評価した。電極作製法の最適化とともに充放電反応の電位範囲、特に上限カットオフ電位が電池寿命に与える影響を調べ、電極特性劣化メカニズムの解明に取り組んだ結果を第2章に記述した。第3章では実用化を念頭に第2章で得られたナノメートルサイズのSn粉末から作製した電極と比較しながら低コストが望めるマイクロメートルサイズの大きなSn粉末を用いたSn複合電極の電池特性の向上を図った。基本的にはナノメートルサイズのSnもマイクロメートルサイズのSnも化学的には同一物質であるので両電極の特性の違いは粉体物性の違いに起因する合剤スラリーおよび合剤層の物性の違いによるものと仮説を立てて研究を進めた。第4章では、第2および3章で得られたナトリウム金属半電池におけるSn電極の知見をリチウム金属半電池やカリウム金属半電池に適用し、その電気化学的特性および電極表面に形成されるSEI構成成分を比較した。その結果からSnとアルカリ金属との電気化学的な合金・脱合金化反応による電極特性の全体像を明らかにし、その支配因子について系統的な理解を図ることを目指した。このように電池特性劣化メカニズムを明らかにして電池性能を向上させ、学術的成果にとどまらずそれらの研究成果を活かして実用化へ向けた工学的応用に結び付ける総合的かつ実用的な研究をおこなった。

## 1.7 参考文献

- [1] M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribiere, P. Poizot, J.M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **8** (2009) 120.
- [2] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.*, **3** (2018) 18013.
- [3] コバルト、リチウム・・・資源不足の事実と誤解, 日刊工業新聞, 日刊工業新聞社, 2018.06.20.
- [4] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, *Chem. Rec.*, **18** (2018) 459-479.
- [5] 福西美香, 久保田圭, 駒場慎一, 金属, **88** (2018) 66 - 69.
- [6] C. Delmas, J.J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagemuller, *Solid State Ionics*, **3-4** (1981) 165.
- [7] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 783-789.
- [8] K. Kubota, S. Komaba, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A2538-A2550.
- [9] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 11636-11682.
- [10] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, *Physica B*, **99** (1980) 81-85.
- [11] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nat. Mater.*, **11** (2012) 512.
- [12] H. He, C. Huang, C.-W. Luo, J.-J. Liu, Z.-S. Chao, *Electrochim. Acta*, **92** (2013) 148-152.
- [13] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 2047.
- [14] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L208.
- [15] S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir*, **17** (2001) 8281-8286.
- [16] D.A. Stevens, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A803-A811.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, **51** (2002) 1-186.
- [18] R. Morita, K. Gotoh, M. Fukunishi, K. Kubota, S. Komaba, N. Nishimura, T. Yumura, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, H. Ishida, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 13183-13193.
- [19] H. Yamamoto, S. Muratsubaki, K. Kubota, M. Fukunishi, H. Watanabe, J. Kim, S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 16844 -16848.
- [20] A. Kano, T. Okano, N. Hojo, S. Ito, M. Fujimoto, K. Nakura, *Meeting Abstracts*, **MA2016-02** (2016) 668.
- [21] E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A2476-A2482.
- [22] N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *ChemElectroChem*, **1** (2014) 580-589.
- [23] S.Y. Hong, Y. Kim, Y. Park, A. Choi, N.-S. Choi, K.T. Lee, *Energy Environ. Sci.*, **6** (2013) 2067-2081.
- [24] V.L. Chevrier, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1011.
- [25] S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.*, **21** (2012) 65.
- [26] X. Shi, S. Bai, L. Xi, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, *J. Mater. Res.*, **26** (2011) 1745-1754.
- [27] T. Ramireddy, R. Kali, M.K. Jangid, V. Srihari, H.K. Poswal, A. Mukhopadhyay, *J. Electrochem. Soc.*,

**164** (2017) A2360-A2367.

[28] M. Dahbi, N. Yabuuchi, M. Fukunishi, K. Kubota, K. Chihara, K. Tokiwa, X.-f. Yu, H. Ushiyama, K. Yamashita, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *Chem. Mater.*, **28** (2016) 1625-1635.

[29] M. Dahbi, M. Fukunishi, T. Horiba, N. Yabuuchi, S. Yasuno, S. Komaba, *J. Power Sources*, **363** (2017) 404-412.

[30] M. Fukunishi, N. Yabuuchi, M. Dahbi, J.-Y. Son, Y. Cui, H. Oji, S. Komaba, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 15017-15026.

[31] T.T. Tran, M.N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1411-A1416.

[32] 清水直十, 鉄と鋼, **68** (1982) 42-48.

[33] 高木哲一, *Synthesiology*, **9** (2016) 15-25.

[34] A. Skwarek, P. Zachariasz, J. Kulawik, K. Witek, *Mater. Chem. Phys.*, **166** (2015) 16-19.

[35] J. Sangster, C.W. Bale, *Journal of Phase Equilibria*, **19** (1998) 67.

[36] N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1949-1956.

[37] Y. Yui, Y. Ono, M. Hayashi, Y. Nemoto, K. Hayashi, K. Asakura, H. Kitabayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A3098-A3102.

[38] M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, **44** (2014) 66-69.

[39] T. Mochizuki, S. Aoki, T. Horiba, M. Schulz-Dobrick, Z.-J. Han, S. Fukuyama, H. Oji, S. Yasuno, S. Komaba, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (2017) 6343-6355.

[40] Z.J. Han, N. Yabuuchi, K. Shimomura, M. Murase, H. Yui, S. Komaba, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 9014.

[41] W. Zhang, M. Dahbi, S. Komaba, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **13** (2016) 36-44.

[42] Y.-S. Park, E.-S. Oh, S.-M. Lee, *J. Power Sources*, **248** (2014) 1191-1196.

[43] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 1380-1389.

[44] ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術, 技術教育出版, 2015.

[45] 電池ハンドブック, 電気化学会 電池技術委員会, オーム社, 2010.

[46] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon, M.R. Palacin, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 8572-8583.

[47] J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, E. Watanabe, K. Takada, Y. Tateyama, A. Yamada, *Nat. Energy*, **3** (2018) 22-29.

[48] M. Dahbi, M. Kiso, K. Kubota, T. Horiba, T. Chafik, K. Hida, T. Matsuyama, S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 9917-9928.

[49] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011) 3859.

[50] M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014)

15007.

[51] S.-P. Kim, A.C.T.v. Duin, V.B. Shenoy, *J. Power Sources*, **196** (2011) 8590-8597.

[52] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A798.

[53] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** (2011) 4165.

[54] N. Takenaka, T. Fujie, A. Bouibes, Y. Yamada, A. Yamada, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 2564-2571.

[55] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir*, **28** (2012) 965-976.

## 第2章

### ナトリウム半電池における **nano-Sn** 粉末複合電極の電気化学的特性

## 2.1 背景

当研究室では、ナノメートルサイズの Sn 粉末、AB、およびポリアクリル酸 (PAH) バインダーからなる Sn 複合電極において、1 mol の Sn に対して最大で 3.75 mol の Na が電気化学的に吸蔵・脱離する可逆反応が進行することを明らかにしている[1]。この Sn/Na<sub>3.75</sub>Sn の充放電反応でファラデー則から 847 mAh g<sup>-1</sup> の容量が期待される。しかし、複合電極における電極反応では初回数サイクルは 500 mAh g<sup>-1</sup> 以上の放電容量を示すものの、その後容量は急激に減少し電池寿命が短いことを報告している。また、ナトリウム金属半電池では、Al が Na や Sn に対して不活性であるため Sn 電極の集電体に Cu 箔同様に Al 箔も用いることができる[2]。しかし、pH が低い PAH 水溶液をバインダーとして用いたスラリーを Al 箔に塗工すると腐食が懸念されたため、H<sub>2</sub>O 分散媒の代替に有機溶剤である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を用いてきた。しかし、有機系分散媒を用いることは人体や環境への負荷が大きい。そこで、PAH のナトリウム塩であるポリアクリル酸ナトリウム (PAN) 水溶液を用いることとした[1]。ところが、PANa 水溶液は pH 8.6–10.8 の塩基性を示すためスラリー塗工後の Al 箔集電体の腐食が懸念される[3]。

また、導電剤として使用している黒鉛は疎水性のため水系スラリー中で凝集しやすく、分散性が低下する可能性が考えられる[4]。また、Sn はナノサイズ粒子であるため凝集して二次粒子を形成しやすい。そこで、5% のメタノール水溶液を分散媒として用いたが、メタノール分散媒が電極特性に与える影響は明確にされていない。一方、当研究室の Han らは PAH 水溶液を NaOH 水溶液で中和する時その水溶液の流動性が中和度により変化し、乾燥後の電極の微細構造に影響を与えることを報告している[5]。そのため、スラリー分散媒が PANa 溶液の流動性に作用するのであれば、活物質等の分散性や電極合剤層の微細構造や電極特性に影響することが考えられる。

本章では、PANa バインダーを用いたナノメートルサイズの Sn 微粉末から作製した複合電極の電極特性向上を目的にその劣化メカニズムの解明およびスラリー分散媒が活物質や導電剤の分散性や電気化学的特性に与える影響を調べた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 電極作製法

電極活物質として、粒子径 150 nm 以下の Sn (nano-Sn), あるいは粒子径 10  $\mu\text{m}$  以下の Sn (micro-Sn) 粉末 (Sigma-Aldrich 社製) を使用した。導電剤には粒子径 42 nm の AB (Strem Chemicals 製), あるいは平均粒子径 3  $\mu\text{m}$  の鱗片状の天然黒鉛 (SNO-3, SEC カーボン社製) を用いた。Figure 2.1 に電極作製プロセスを示す。Sn 粉末, 導電剤, そしてバインダーである PANa (キシダ化学, 分子量 2,000,000 – 6,000,000) 粉末を質量比 8 : 1 : 1 となるよう秤量し, 乳鉢でよく混合後, 5 vol% を標準条件として, 10 あるいは 20 vol% メタノール水溶液を加えてスラリーを調製した。ドクターブレード法にて厚さ 20  $\mu\text{m}$  の Al 箔上にスラリーを塗布し, その後 80 $^{\circ}\text{C}$  の大気圧および真空オープン中でそれぞれ一日以上乾燥して電極シートを得た。電極シートから直径 10 mm の円板状に打ち抜いたものを電極とした。

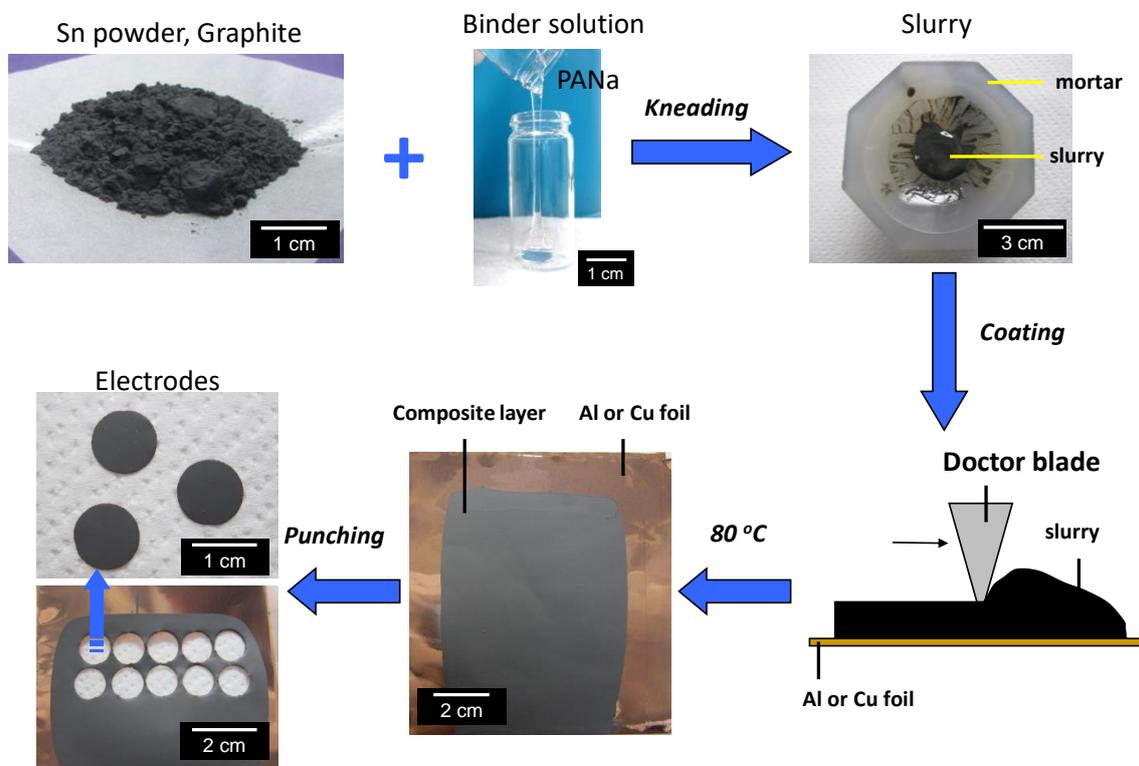


Figure 2.1 Sn 電極作製プロセス.

ナトリウム金属半電池作製のために、作用極に Sn 複合電極、対極にナトリウム金属（関東化学製）、電解液には  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaPF}_6$  の EC/DEC (1 : 1 vol) 溶液（バッテリーグレード、キシダ化学製）、電解液添加剤として 2 vol% の FEC（バッテリーグレード、キシダ化学製）を添加したものを使用した。セパレータは  $350 \mu\text{m}$  厚のガラスフィルター（GB-100R, ADVANTEC）および微多孔性のポリオレフィン（宇部興産製）を用い、Ar ガスで満たされた露点 $-85^\circ\text{C}$ 以下の循環型グローブボックス内で 2032 型コインセルのナトリウム金属半電池を作製した。

### 2.2.2 電気化学測定

充放電試験は上記の二極式コインセルを用いて電池充放電試験装置（TOSCAT-3100, 東洋システム製）にておこなった。初回サイクルのみ定電流定電位モードを適用した。約 3 V の開回路電位から 0.03 V vs. Na まで 25, あるいは  $50 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流にて充電し、0.03 V vs. Na に達した後は全充電時間が 40 時間に達するまで定電位充電を続行した。放電は 25 あるいは  $50 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流モードで終止電位を 0.65 あるいは 0.70 V vs. Na と設定した。2 サイクル以降は 0–0.65 あるいは 0–0.70 V vs. Na の電位範囲で  $50 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流充放電した。なお、比容量は Sn の重量ベースで算出し、単位面積当たりの活物質重量はおよそ  $1.6 \text{ mg cm}^{-2}$  であった。充放電試験における制御電流値はこの値から求めた。

なお、本研究におけるインピーダンス測定を除くすべての充放電試験のデータは、アルカリ金属を対極とする 2032 型コインセルにて測定したものである。三極式ではなく二極式セルであるため得られる電圧を電位とすることは厳密には正確な表記ではない。しかし、作用極に対して対極は大過剰量あり、アルカリ金属の分極は小さいことから本論文では便宜的にこの電圧を「電位」と表記してその単位を “V vs. A” と表した。ここで、A は、Li, Na, あるいは K などのアルカリ金属を表す。

また、放電電流密度依存性の調査では、充電電流密度を  $25 \text{ mA g}^{-1}$  に固定し、放電電流密度を 50, 200, 500,  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ （それぞれ C/17, C/4.2, C/1.7, 0.8C に相当）として 0–0.65 V vs. Na で充放電試験した。

電気化学インピーダンスの測定には、参照極を備えた三極式セル（宝泉）を用いた。直径 15 mm に打ち抜いた Sn 電極を作用極、対極および参照極に Na 金属を用い、電解液およびセパレータはコインセルと同じものを使用した。周波数応答アナライザーを備えたポテンショスタット（SP-200, Biologic 製）を用いて周波数 0.1 MHz から 30 MHz の範囲を交流振幅 10 mV で測定した。

### 2.2.3 電極分析方法

充放電試験後のセルをグローブボックス内で解体して電極を取り出し、EC/DEC (1:1, vol), 次いで DEC 溶媒でそれぞれ電極を軽くすすぎ、グローブボックス内で乾燥したものを分析試料とした。

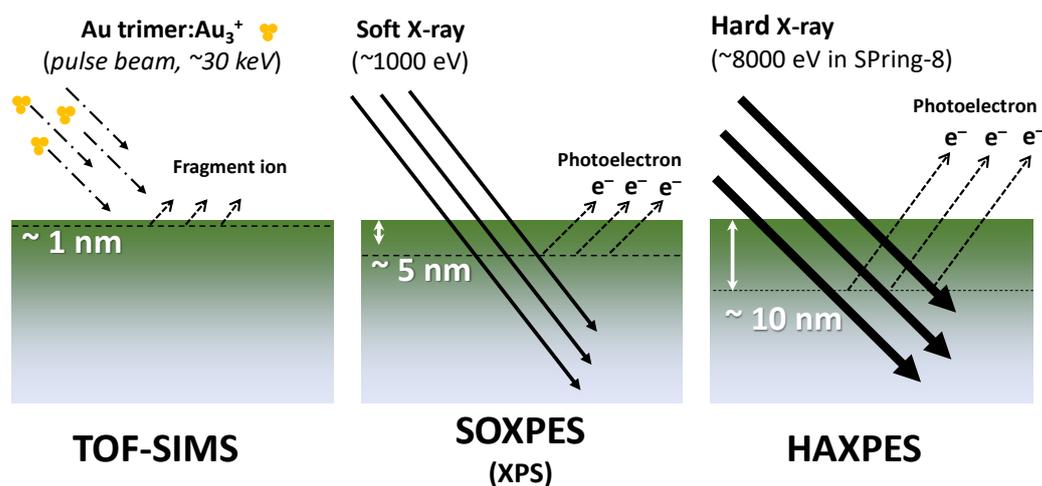
電極の表面形状の観察に加速電圧 15 kV の走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-7000FSH 日本電子社製) を用いた。また、電極の表面分析には軟 X 線光電子分光法 (soft X-ray photoelectron spectroscopy; SOXPES) と硬 X 線光電子分光法 (hard X-ray photoelectron spectroscopy; HAXPES) の 2 種類の X 線光電子分光法と飛行時間型二次イオン質量分析 (time of flight secondary ion mass spectrometry; TOF-SIMS) を併用した。

X 線光電子分光法とは、数 kV に加速した X 線を高真空下に置かれた試料に照射して試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを測定して表面の元素組成や化学結合状態に関する知見を得る手法である。分析対象となる原子の価電荷や他の原子との原子間距離などの周囲の電子状態により束縛電子の結合エネルギーの変化 (化学シフト) がみられ、これらは固有値である。この固有値は照射 X 線と光電子の運動エネルギーの差と等しく、この値から元素の同定や化学結合状態の情報が得られる。SOXPES と HAXPES は照射エネルギーが異なり、その結果、光電子の脱出深度が異なるためこれらの手法を組み合わせるにより非破壊で深さ方向の分析が可能となる。SOXPES 装置は JPS-9010MC (日本電子製) を用いた。120 W の 1253.6 eV の非単色  $MgK_{\alpha}$  の X 線源を使用して測定した。HAXPES 測定には、大型放射光施設 SPring-8 にて半球型電子エネルギーアナライザ (VG-SCIENTA R4000) を備えたビームライン BL46XU を利用した。励起 X 線エネルギーは 7939 eV, 光電子検出角度 80°, アナライザのパスエネルギーを 200 eV とした。金を参照試料として用い、そのフェルミ端から分解能は 235 meV と評価した。試料は大気暴露を避けるために、専用のトランスファーベッセルを使用した。ピークの校正には C 1s スペクトルの 284.6 eV の黒鉛の  $sp^2$  混成軌道炭素に由来するピークを用いた。

また、TOF-SIMS は高真空下に置かれた試料にイオンビームを照射してスパッタ現象により表面から二次的に放出されるイオン (フラグメントイオン) が検出器に到達するまでの飛行時間を質量に変換して試料に含まれる元素および化合物情報を得る質量分析法である [6]。試料に照射する一次イオンビームに短パルスが実現できる金属のクラスターイオンを用いた。重い元素のクラスターイオンであるほど、また照射するイオンビーム量を制限してスパッタリング現象を伴う破壊を抑制することにより表面から 1 nm 以下の最表

面の分子をフラグメントイオンとして検出できる。そのため、無機物質のみならず有機物質の分子構造の一部がクラスターイオンとして検出でき、そのフラグメントイオンの精密質量数から解析が可能となる。一般に、一次イオンのエネルギーを数 keV 以下に押さえて照射イオンの総ドーズ量を  $10^{13}$  atoms  $\text{cm}^{-2}$  以内で測定される。また、高い空間および質量分解能を持ち、数  $\mu\text{m}$  からの微小領域も分析できるという特長を持つ。本実験では、PHI TRIFT V nanoTOF（アルバック・ファイ社製）を用いた。試料の大気暴露を避けるために、専用のトランスファーベッセルを使用した。  $1.0 \times 10^{-8}$  Pa 以下に保たれた測定室内で加速電圧 30 kV、  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  を測定面積としてドーズ量  $4.9 \times 10^{11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  の  $\text{Au}_3^+$  クラスターパルスビームを照射し、二次イオンとして検出されたフラグメント負イオンのマスペクトルを取得した。 **Figure 2.2** に示すように、これら検出深度の異なる 3 つの分析手法によるデータを組み合わせて表面層の深さ方向の分析をおこなった。

また、活物質の結晶相の同定には、ニッケルフィルター付きの Cu 管球 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $1.5418 \text{\AA}$ ) を X 線源とした一次元 X 線検出器 (D / teX Ultra, リガク製) を装備した X 線回折装置 (XRD, MultiFlex, リガク製) を用いた。管電流 30 mA, 40 kV 管電圧, ステップ幅  $0.02^\circ$ , 走査速度は  $2^\circ \text{min}^{-1}$  で測定して回折パターンを得た。充放電後のサンプルは大気暴露を避けるために専用ホルダーを使用した。



**Figure 2.2** TOF-SIMS, SOXPES, および HAXPES の検出深度。

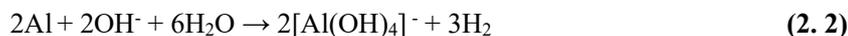
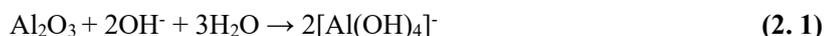
#### 2.2.4 Sn および黒鉛粒子の分散性評価

レーザー顕微鏡 (VK-X200 series X210, KEYENCE 社製) を用いて nano-Sn 粉末 : PANa = 8 : 1 (m/m) を各濃度のメタノール水溶液に分散したスラリーの溶媒蒸発過程を室温下で観察し, 乾燥後のフィルム内の Sn 粒子の分散性を評価した. また, 大気圧走査電子顕微鏡 (ASEM, JASM-6200 Clair Scope, 日本電子製) にて粒子径 3  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : PANa = 3 : 1 (m/m) の混合粉末を各溶媒に分散したスラリーの乾燥過程を加速電圧 30 kV で観察し, 乾燥後のフィルム内の黒鉛の分散性を評価した. ASEM は, 電子線を透過し真空を封止する隔膜を通して大気圧下に配置した試料に電子線を照射する構造を持つため, 液体試料の SEM 像が観察できる. 試料上部が観察される通常の SEM 像とは異なり, 本研究で用いた倒立型の ASEM は試料を入れる隔膜付きのディッシュの下方から 30 kV の電子線が隔膜を通して試料に照射される. そのため, 照射熱により液体試料の溶媒が蒸発して疑似乾燥過程を溶液の底の部分から観察することができる.

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 スラリーpH と Al 箔集電体の腐食

Al の表面は自然酸化により形成された緻密な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不動態被膜で覆われているため大気中で優れた耐食性を示す。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は両性酸化物であるため不動態被膜の安定性は pH の影響を受ける。Figure 2.3(a) の Al-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図に示すように、pH 4-8 では不活性領域であるものの、その前後の pH < 4 の酸性、および pH > 8 の塩基領域で Al 箔は腐食する[7]。pH > 8 領域の水溶液中での  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および Al の溶解反応を(2.1)と(2.2)式に示す。



このように、pH > 8 の水溶液と接触すると Al 箔は腐食するため、pH 8.6-10.8 の塩基性の PANa 水溶液を用いたスラリーを Al 箔集電体に塗工すると Al 箔が腐食している可能性がある。

一方、Sn に着目すると、Sn 粒子の表面は自然酸化膜  $\text{SnO}_x$  に覆われ、その多くは SnO あるいは  $\text{SnO}_2$  である[8]。Figure 2.3(b) に Sn-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図を示す。SnO<sub>2</sub> は pH 3-11 領域では安定相であり、pH 8.6-10.8 の PANa 水溶液中ではほとんど溶解しないこと

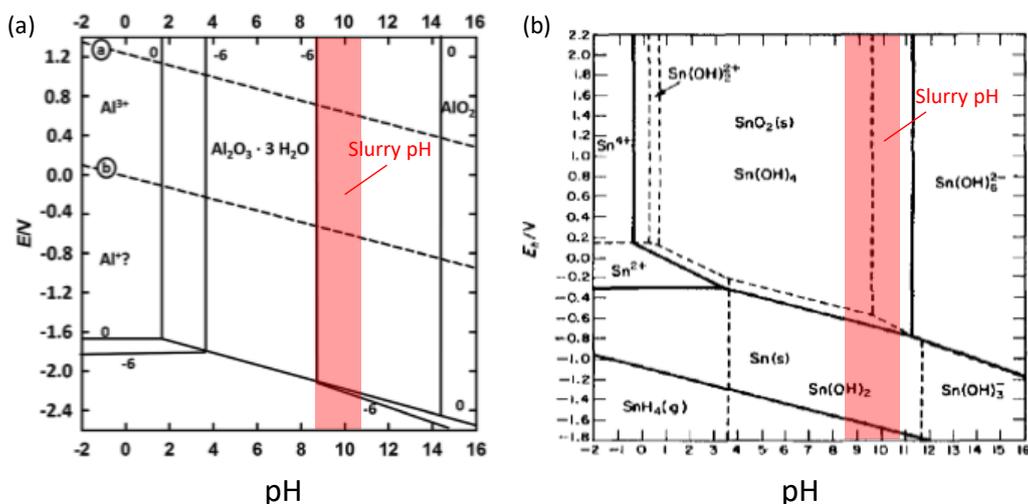
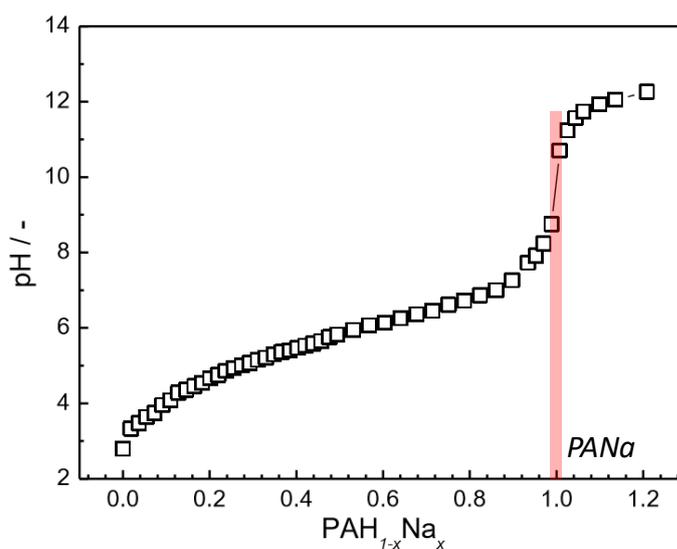


Figure 2.3 (a) Al-H<sub>2</sub>O 系, (b) Sn-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図.

がわかる[9]. それに対して SnO は, (2.3)式に示すように, 沈殿物 Sn(OH)<sub>2</sub>を生じ, さらに過剰の水酸化物イオンと反応して(2.4)式のように亜スズ酸イオンを形成する. そのため, Sn の自然酸化膜がスラリーの pH に影響することが考えられる.



Sn 粒子表面の自然酸化膜の質量は Sn 粒子の表面積に比例するのでスラリーの pH は使用した Sn 粒子径や量に影響される. PANA バインダーを用いた nano-Sn 粉末から作製したスラリーは pH 8.0, micro-Sn 粉末から作製したものは pH 8.6–10.8 とスラリーの pH 濃度が異なっていた. Sn 粒子径によりスラリー pH に若干の差が見られたのは, 先に記したように Sn の自然酸化膜の質量の違いにより(2.3)および(2.4)式に示す反応の進行程度が異なるためと考えられる. また, micro-Sn 粉末を用いたスラリーに pH の幅があるのは, **Figure 2.4** に示す PAH の中和滴定曲線の当量点近傍にあたり, pH が 8–10.5 近傍では大きく変化するためである[5]. pH に着目すると **Figure 2.3(a)**より micro-Sn 粉末から作製したスラリーの pH はアルミナの腐食領域にあたるため, このスラリーを Al 箔に塗工すると腐食する懸念がある. しかし, スラリー塗工後すぐに乾燥したものからは nano-Sn 粉末から作製した電極同様に電極の腐食は観られなかった. さらに, 電極の保管方法による腐食の影響を調査した. **Figure 2.5** に Al 箔集電体を用いた micro-Sn 粉末から作製した電極を 30 日間大気中に放置後の電極表面の(a, b)反射電子像 (BEI), (c)二次電子像 (SEI), そ



**Figure 2.4** PAH 水溶液の中和滴定曲線.

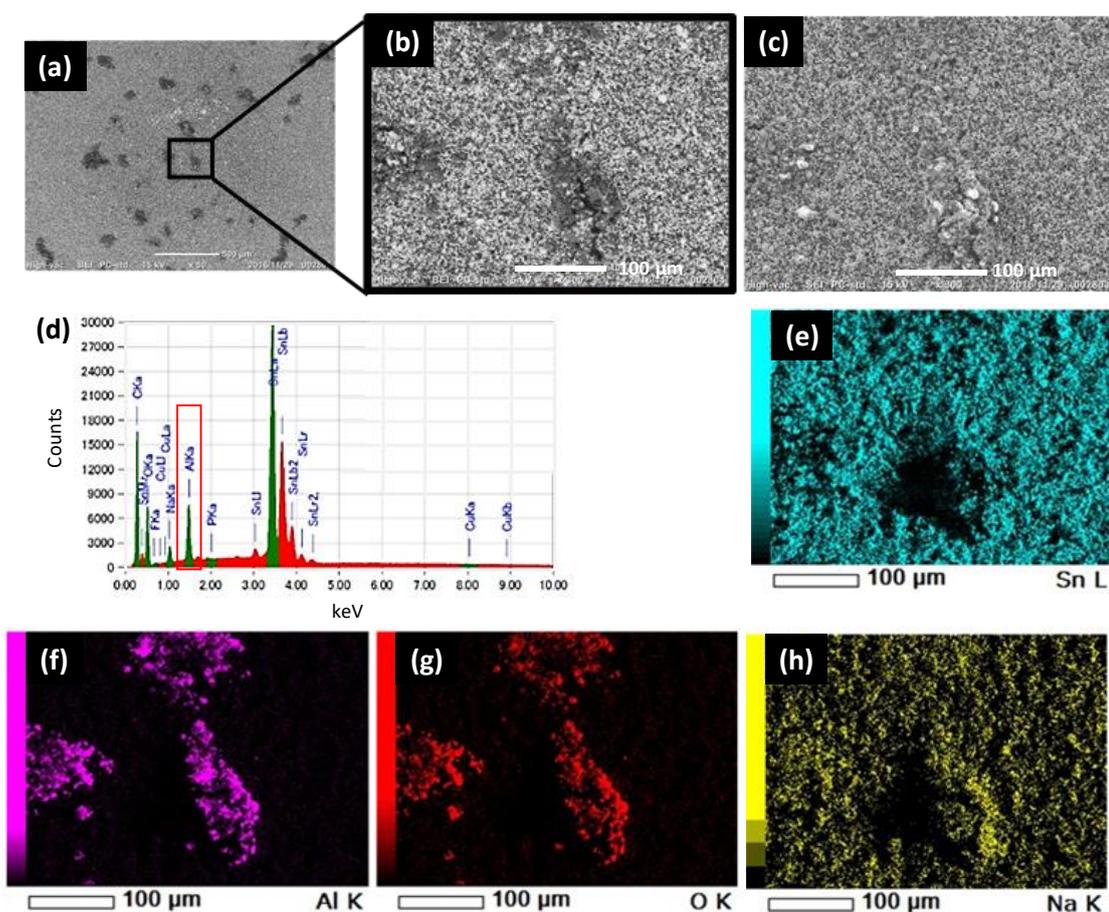


Figure 2.5 Al箔集電体を用いた micro-Sn 粉末複合電極を 30 日間大気中に放置した後の表面 SEM および SEM-EDX 像。

して EDX より取得した (d) スペクトル, (e) Sn, (f) Al, (g) O, (h) Na の元素マッピングをそれぞれ示す。Figure 2.5(a), (b) の BEI において電極表面にしみ状の黒い斑点が多く観察された。BEI は軽元素が黒く見えるため、重金属である Sn 以外の何かが析出していることが推察された。また、Figure 2.5(b), (c) の BEI と SEI からしみ状の黒い斑点の部分に 100 μm 程度の微小クラックが発生して、その部分は膨れている様子が観察された。EDX を用いてこの領域を元素分析したところ、Figure 2.5(d) のスペクトルに示すように Al が検出された。一般に EDX の検出深度は約 1 μm である。Al 箔集電体上に 10 μm 前後の合剤層が塗工されているため本来であれば Al のスペクトルは検出されないはずである。それにもかかわらず Al が検出された。さらに電極材料に含まれる元素の分布を調べた Figure 2.5(e)-(h) の元素マッピングより、しみ状の黒い斑点の部分は Al と O の強度が強くアルミナが形成されていることが示唆され、クラックが発生している部分からは Sn や Na はほ

とんど検出されなかった。これらの結果から、pH が比較的高い micro-Sn 粉末を用いた電極を大気中に 30 日間放置すると Al 箔集電体の腐食がおこり電極表面に微小クラックや膨れが発生して Al 酸化物が生成されることが確認された。おそらく、合剤層が大気中の水分を吸収して腐食に至ったものと推察される。一方、nano-Sn 粉末を用いた pH 8.0 のスラリーから作製した電極は、大気中に 1 年放置しても腐食は観られなかった。以上の結果から、中性に近いスラリーから作製した nano-Sn 粉末を用いた電極は、電極の保管環境に依らず Al 箔集電体の腐食は抑えられるのに対して、スラリー pH が高い micro-Sn 粉末を用いた電極は大気中に長期間置いておくと Al 集電体が腐食するものの、低湿度雰囲気中で保管すれば腐食は抑制されることを確認した。そのため、低湿度下で保管した電極は Sn 粒子サイズに依らず以降の電気化学的測定に使用できると判断した。

### 2.3.2 nano-Sn 電極の導電剤依存性

炭素繊維やガラス繊維を用いる強化プラスチックやセメントと鉄骨材を用いる鉄筋コンクリートの例で明らかのように、強度的に劣る成型物を強度の高い部材と共存させてその構造物全体としての強度を向上させる技術は広く知られた手法である。Sn 電極の合剤層でも同様のことが考えられる。導電剤として粒子径 42 nm の AB を用いた場合、nano-Sn 粉末を用いた電極の合剤層は小さなナノメートルサイズの微粒子のみで構成される。そのため充放電に伴う Sn の体積変化により電極にクラックが生じやすくなると推察される。そこで、導電剤粒子径の電極特性への影響を調べた。Figure 2.6 に AB あるいは平均粒子径 3  $\mu\text{m}$  の鱗片状天然黒鉛を導電剤とする nano-Sn 粉末から作製した電極の 2 サイク

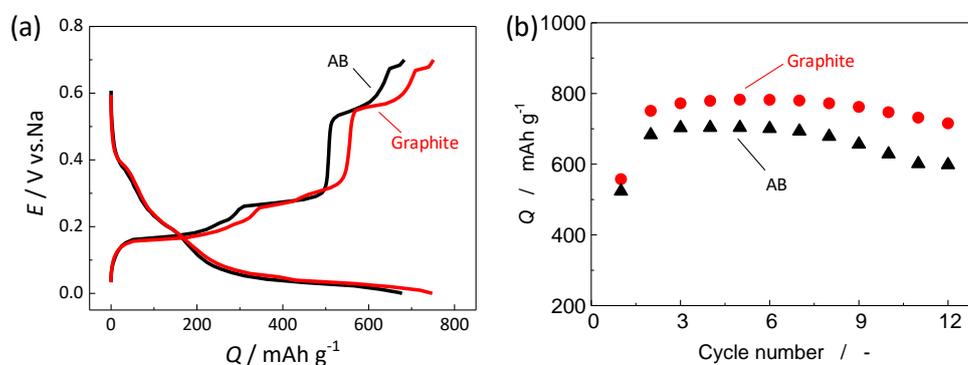


Figure 2.6 nano-Sn 粉末 : 炭素 : PANA = 8 : 1 : 1 (m/m) 電極性能 : 2 サイクル目の (a) 充放電曲線, (b) 放電容量特性.

ル目の充放電曲線と放電容量特性を示す。Figure 2. 6(a)の充放電曲線において両者の形状に大差はないものの、大きな粒径の鱗片状の黒鉛を含む電極のほうがやや高い 750 mAh  $g^{-1}$  の容量を示した。Figure 2. 6(b)の放電容量特性において容量の推移を比較すると、両電極の容量差はサイクルの経過とともに若干大きくなることがわかる。この容量差が生じた原因としてナノサイズの粒子しか含まない AB を導電剤とした電極の強度が影響していることが予想されたため、電極の表面状態を SEM にて観察した。

Figure 2. 7 に AB あるいは鱗片状黒鉛を用いて作製した電極シートから打ち抜いた状態の電極（今後、未使用電極と表記する）および初回充放電後の電極表面の SEM 像を示す。AB を用いた電極は、Figure 2. 7(a)に示すように充放電前から亀裂が見られ、Figure 2. 7(c)の初回サイクル後には亀裂が伸長・拡大していることがわかる。一方、Figure 2. 7(b), (d)に示した鱗片状黒鉛を用いた電極は、充放電後でも亀裂のない均質な表面を維持していた。このことから、大きな粒径の鱗片状黒鉛が電極作製の乾燥工程におけるスラリーの体積収縮を抑制して Sn の充放電に伴う体積変化などの動的変化を緩和する、いわば合剤層の強度を向上させる「構造保持部材」のような役割を果たしていることが考えられる。

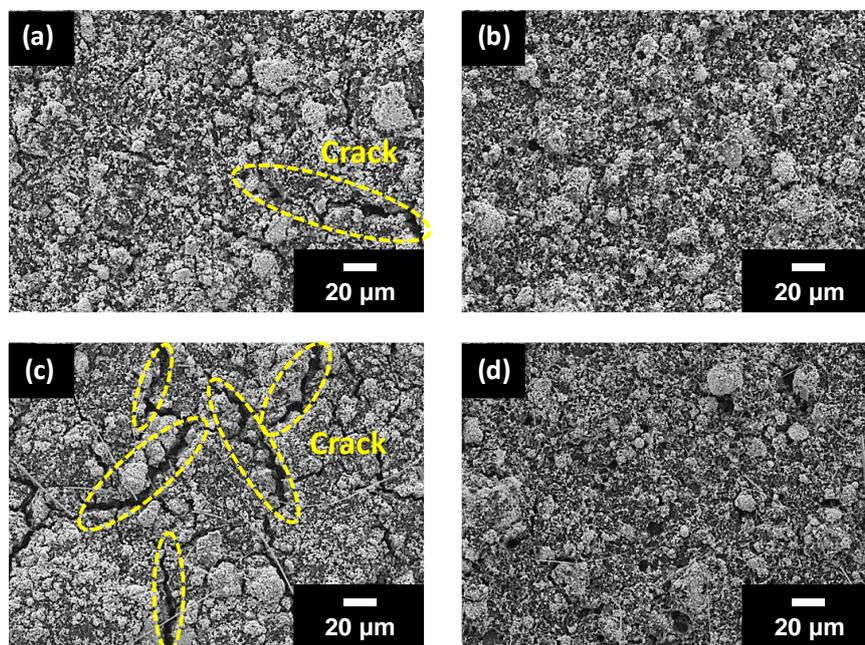


Figure 2.7 nano-Sn 粉末 : 導電剤 : PANA = 8 : 1 : 1 (m/m) 電極表面 SEM 像 : (a) AB を用いた未使用電極, (b) 鱗片状黒鉛を用いた未使用電極, (c) AB を用いた電極の初回サイクル後, (d) 鱗片状黒鉛を用いた電極の初回サイクル後.

次に、両電極のインピーダンスを測定して電極のクラックが電極抵抗に影響するか調べた。Figure 2.8 に 2 サイクル後の Nyquist 図を示す。この図において、溶液抵抗を示す横軸切片の抵抗値は両者に差はない。しかし、半円の直径部分で示される抵抗は、鱗片状黒鉛を用いた電極の約 60 Ω に対して AB を用いた電極は約 150 Ω と大きな値を示した。この半円は電解液分解由来の不動態被膜による抵抗あるいは合剤層内部抵抗に相当する [10, 11]。Figure 2.7 の結果も考慮すると、AB の代替に鱗片状の黒鉛を導電剤として用いると Sn の体積変化による合剤層のクラックの発生を抑えて新生面の形成を回避するため、新たな電解液の分解が抑制されて電極抵抗が低減したとも考えられる。しかし、抵抗の大きさからクラック発生有無による合剤層の抵抗の差が示されているのではないかと考察される。鱗片状黒鉛を用いた電極が低抵抗であったのは、大きな粒径の鱗片状の黒鉛が多くの Sn 微粒子と接触するため合剤層内に構築された導電パスが破壊されにくくなり、電極抵抗の増加が抑えられたと考察される。

大きな粒径の黒鉛を導電剤とした nano-Sn 粉末：粒子径 3 μm 鱗片状黒鉛：PANA = 8 : 1 : 1 (m/m)電極（以降、nano-Sn 電極と表示する）の上限電圧を 0.70 V vs. Na とした時の充放電試験の結果を Figure 2.9 に示す。Figure 2.9(a), (b)の放電容量特性およびクーロン効率より 100 サイクル後でも容量は 600 mAh g<sup>-1</sup>、クーロン効率は 99%と高い値を示した。

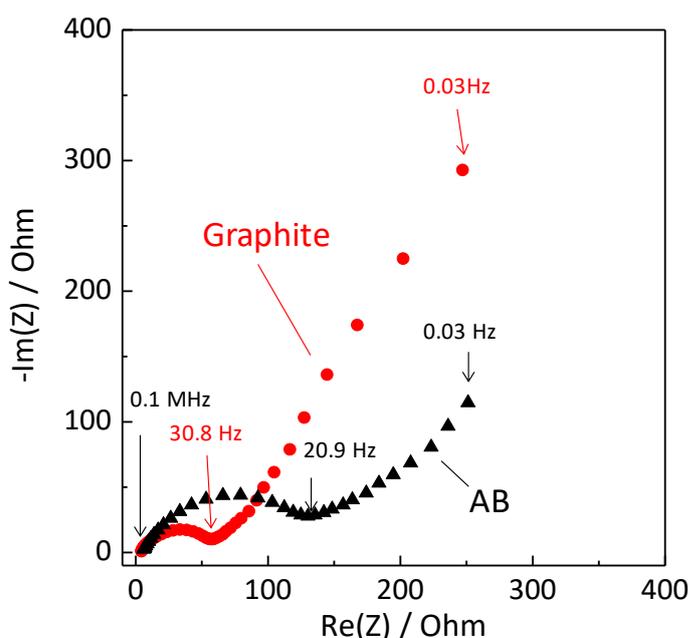


Figure 2.8 nano-Sn 粉末：導電剤：PANA = 8 : 1 : 1 電極の 2 サイクル後の Nyquist 図.

Figure 1. 15 でも述べたように、上限電圧を 0.80 V vs. Na とした場合、500 mAh g<sup>-1</sup> の容量規制の下で 20 サイクル程度その容量を維持できるものの、その後急激な容量劣化した。その結果と比較し、上限電圧をさらに下げた 0.70 V vs. Na とすると電池の寿命特性が大きく向上することが明らかとなった。Figure 2. 9(a)の放電容量特性を詳細に見てみると、5 サイクル目で最大値 800 mAh g<sup>-1</sup> を示したのちにサイクルとともに急速に容量減少するものの、16 サイクル以降は緩やかな容量減少に変化している。Figure 2. 9(b)のクーロン効率率は 1–15 サイクルまでは急激に減少し、その後のサイクルは上昇傾向に転じている。放電容量特性およびクーロン効率ともに 15 サイクルを境に傾向が変化することがわかる。なお、15 サイクル前後の変化は不連続であるものの、この変化は複数の異なるセルを用いた測定でも再現性を確認している。15 サイクル前後の変化の原因を探るために Figure 2. 9(c)の 1–15 サイクルと 16–100 サイクルに分割した 2 つの充放電曲線を精査した。上段の 1–15 サイクルまではサイクルとともに充放電曲線の形状が複雑に変化する。これに対して、下段に示した 16 サイクル以降では放電曲線の電位平坦部は 0.2 および 0.6 V vs.

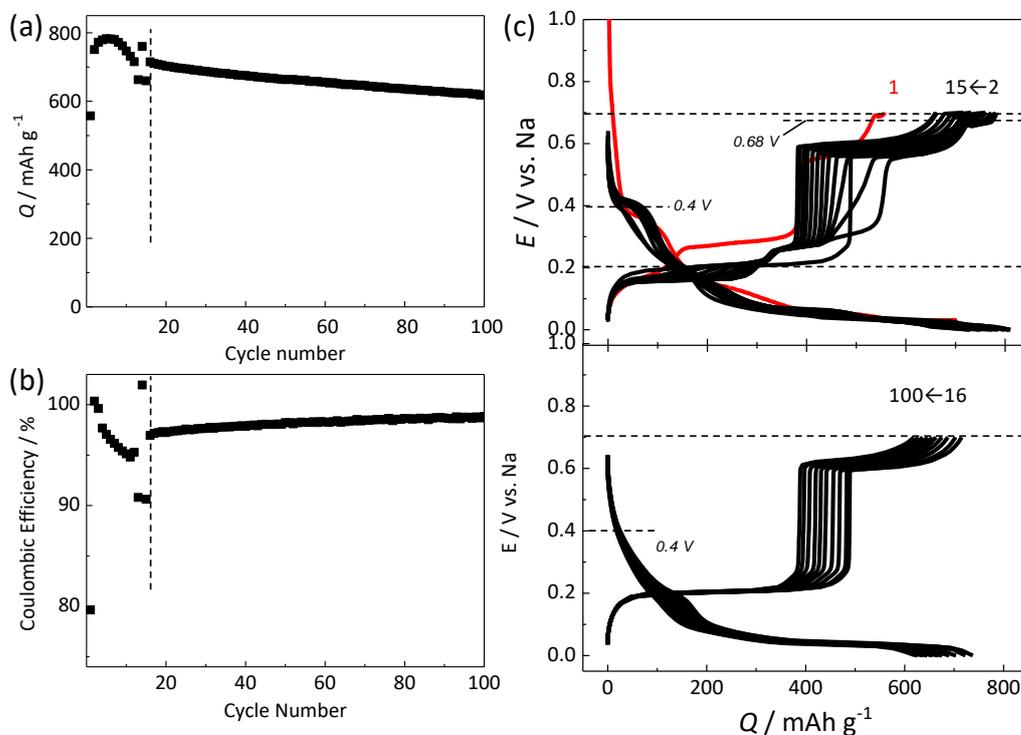
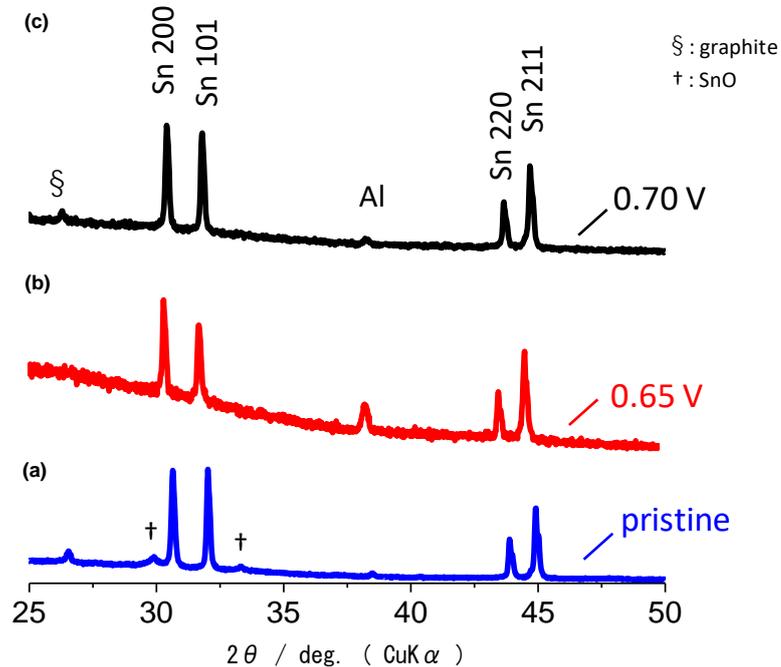


Figure 2.9 上限電位 0.70 V vs. Na で充放電した nano-Sn 電極の充放電試験結果：(a) 放電容量特性, (b) クーロン効率, (c) 充放電曲線.

Na の 2 つとなり 1–15 サイクルのものとは異なっているものの、16 サイクル以降のサイクルに伴う電位曲線の形状はほぼ変化していない。このような結果は過去にも報告されているが、その詳細な機構は明らかとなっていない[12, 13]。15 サイクル前後の充放電曲線を詳細に比較するといくつか相異点があるものの、特に、初回から 15 サイクルまでは放電電位 0.68 V vs. Na に電位平坦部が現れると次の充電電位 0.4 V vs. Na の電位平坦部が現れ、対応していることがわかった。さらに 16 サイクル以降ではこれらの電位平坦部が観察されず、可逆的に充放電反応が進みほぼ同じ容量を示している。そこでこの 0.68 V vs. Na の電位平坦部に着目した。

### 2.3.3 充放電上限電位依存性

上述のように、放電電位 0.68 V vs. Na の電位平坦部の有無と放電容量特性の安定性との関係性が示唆された。クーロン効率が大きく低下する 1–15 サイクルでこの電位平坦部が現れていることから、SEI が酸化分解しているのではないかと推察した。すなわち、0.68 V vs. Na の酸化電位で SEI が酸化分解し、0.4 V vs. Na の還元電位で SEI が再形成されて電解液の分解が進行していると考えた。しかし、Sn 電極の電位平坦部は合金相の結晶構造の変化を示すことが報告されている。そこで、放電電位 0.68 V vs. Na の電位平坦部前後の電位まで放電させた電極の活物質 Sn の状態を調べた。Figure 2. 10(a)に未使用電極、Figure 2. 10(b), (c)に 0.65 あるいは 0.70 V vs. Na まで放電した初回サイクル後の電極の XRD パターンをそれぞれ示す。充放電後の電極は上限電位に拘わらず  $\beta$ -Sn に帰属される回折パターンと集電体の Al の回折パターンが検出され、相違はない。そのため、0.68 V vs. Na の電位平坦部が Sn 合金相の組成変化に直接関係している可能性が低いと考えられる。しかしながら、Ellis らは、in-situ XRD パターンより 0.6–0.7 V vs. Na の酸化電位の平坦部が  $\text{NaSn}_3$  から Na 脱離を伴う酸化反応に対応すると考察している[14]。ところが、Figure 2. 10(b), (c)に示したように、ex-situ XRD ではこれらの相は確認されず、Nam らも同様に ex-situ XRD より  $\text{NaSn}_3$  の相を得ていない[15]。 $\text{NaSn}_3$  相が不安定相で大気中での XRD 測定中に酸化された可能性が考えられる。また、Grey らは operando NMR などの測定より  $\text{NaSn}_2$  と  $\text{NaSn}_3$  の中間組成の相が Sn と Na が最初に電気化学的に形成する相であると考察している[16]。このように、 $\text{NaSn}_3$  相の電気化学的形成については現在も議論が分かれ、明確な判断はされていない。しかし、この電位平坦部より高い電位ではいずれの報告でも  $\beta$ -Sn が検出されているため、この電位平坦部後の電位では  $\text{Na}_x\text{Sn}$  合金相は  $\beta$ -Sn まで酸化されていることは確かなことと思われる。



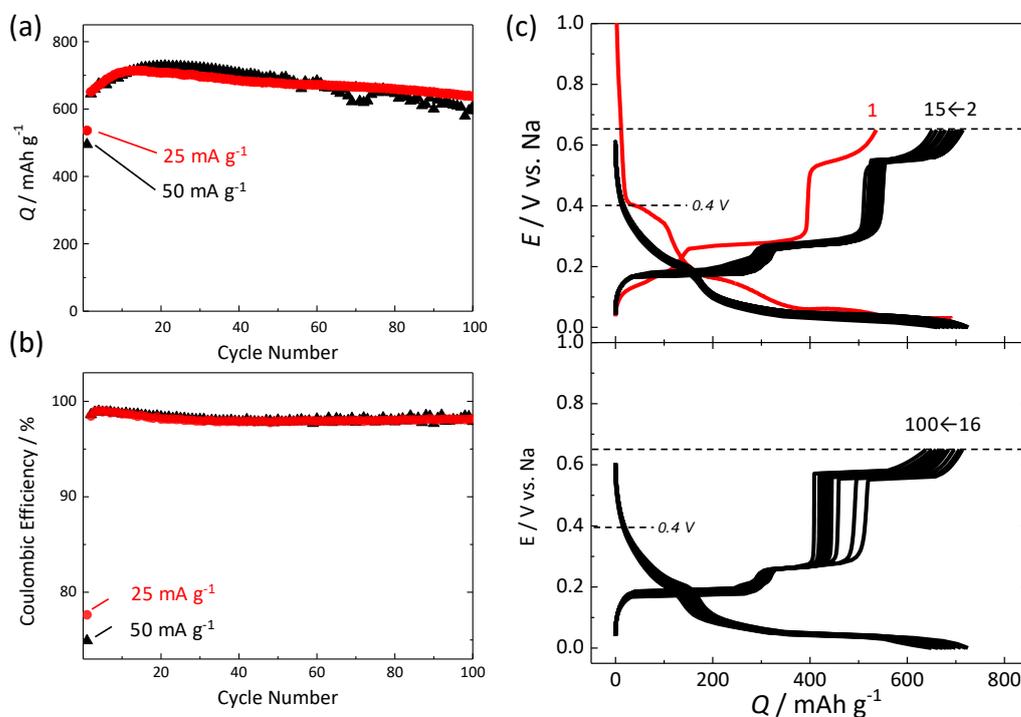
**Figure 2.10** (a) 未使用電極, (b) 0.03–0.65 V vs. Na の範囲で 1 サイクル充放電後, (c) 0.03–0.70 V vs. Na の範囲で 1 サイクル充放電後の nano-Sn 電極の XRD 回折パターン (ミラー指数は  $\beta$ -Sn を示す) .

また, Yabuuchi らは, Cu 箔を作用極, Na 金属箔を対極, そして FEC を添加した電解液を用いたセルのボルタモグラムから, 1.0 V vs. Na 付近の還元電流に対応する酸化電流が 0.8 V vs. Na より高い電位領域に現れることを確認し, SEI の形成・酸化分解サイクルを報告している[17]. さらに, Dahn らはリチウムセルにおいて Sn 金属が電解液分解触媒作用を示すことを述べている[18, 19]. これらの先行研究を考慮すると, Sn の電解液分解触媒作用などが関与していることが考えられる. 0.68 V vs. Na の酸化電位平坦部が観察された次のサイクルの還元電位 0.40 V vs. Na に電位平坦部がみられるのは, 0.68 および 0.40 V vs. Na の電位平坦部でそれぞれ SEI の酸化分解および再形成が進んでいると推察された. そのため, これらの電位平坦部が観察される 1–15 サイクルでは不可逆容量の原因である電解液分解が繰り返され, **Figure 2.9(b)**に示すように, クーロン効率が急激に低下したと考えられる.

酸化電位 0.68 V vs. Na の電位平坦部が SEI の酸化分解を示すのであれば, 上限電位を 0.68 V vs. Na より低くすることにより電極特性が向上することが予想される. **Figure 2.11(a)**に 0.65 V vs. Na を上限電位として初回サイクルのみ電流密度をこれまでと同じ 50

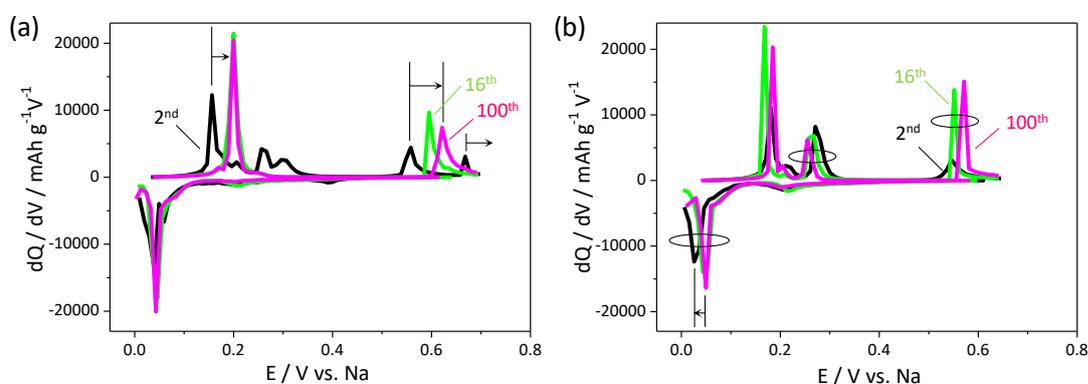
$\text{mA g}^{-1}$ , あるいは  $25 \text{ mA g}^{-1}$  にて充放電し, 2 サイクル以降は両者とも  $50 \text{ mA g}^{-1}$  の電流密度で充放電した時の放電容量特性, そして **Figure 2. 11 (b)** にクーロン効率とサイクル数の関係をそれぞれ示す. **Figure 2. 11(a)** より上限電位を  $0.68 \text{ V vs. Na}$  より低い  $0.65 \text{ V vs. Na}$  とすると  $640 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の容量を 100 サイクルの間維持し, 容量維持率が向上することがわかった. さらに, クーロン効率も大きく改善して 100 サイクルの間 97.5% 以上を示した. また, 初回の電流密度を  $25 \text{ mA g}^{-1}$  とした電極のほうが 60 サイクル以降のサイクル間の容量差が小さくなったものの, 初回の低い電流密度による電気化学反応の可逆性の改善, いわゆるエージング効果はほとんどないことがわかった. **Figure 2. 11(c)** に示した初回サイクルの電流密度を  $25 \text{ mA g}^{-1}$  とした電極の充放電曲線より, 2 サイクル以降の電位平坦部に変化がなく同一の充放電曲線形状を維持していることからサイクルを重ねても同一の電気化学的な反応が進行していると推察される. このように, 上限電位を  $0.05 \text{ V}$  下げて  $0.68 \text{ V vs. Na}$  の電位平坦部の発現を回避した結果, 放電容量とクーロン効率のサイクル間の変動が小さくなり電極特性が向上することが示された.

電極特性が向上した原因を調べるために **Figure 2. 9(c)** と **Figure 2. 11(c)** を比較すると,

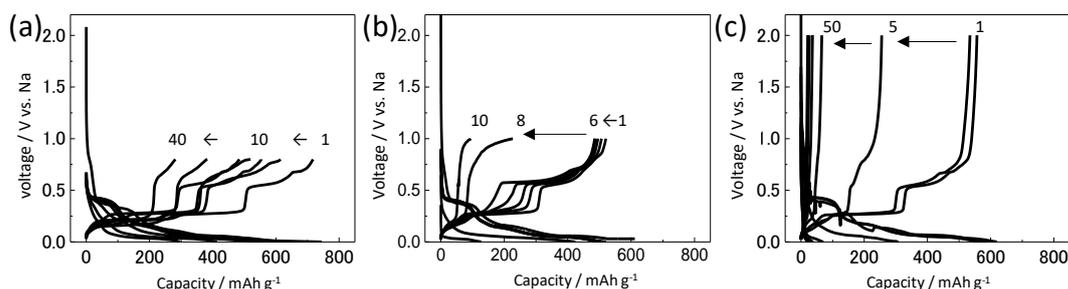


**Figure 2. 11** 上限電位  $0.65 \text{ V vs. Na}$  で充放電した nano-Sn 電極の充放電試験結果: (a) 放電容量特性, (b) クーロン効率, (c) 充放電曲線.

酸化電位 0.68 V と還元電位 0.4 V vs. Na に電位平坦部を示す上限電位 0.70 V vs. Na とした 1–15 サイクルのみ充放電曲線の形状が変化してクーロン効率が低下している。このことから、0.68 V vs. Na の電位平坦部が SEI の酸化分解、そして次のサイクルの 0.40 V vs. Na の電位平坦部が SEI の再形成を示す可能性が強くなった。SEI の酸化分解・再形成が繰り返されると電解液の分解が進行し、電極堆積物による電極抵抗が増加することが予想される。そこで、各電位平坦部の電位を明示するために **Figure 2. 12** に 2, 16, そして 100 サイクルの充放電曲線の  $dQ/dV$  曲線を示す。 **Figure 2. 12 (a)** の上限電位を 0.70 V vs. Na とした場合、2 サイクル目の酸化電位の電位平坦部は 0.15, 0.55, 0.68 V vs. Na にあり、それが 100 サイクル目にはそれぞれ 0.2, 0.62, そして 0.7 V vs. Na 以上の高電位側に移動して分極が大きくなっていることがわかる。これに対して、 **Figure 2. 12 (b)** に示した上限電位 0.65 V vs. Na とした場合にはそれらの電位平坦部がサイクルを重ねてもほぼ一定電位に現れ、分極は小さい。このように両者の分極に差異があることから電極上に堆積する電解液分解物の量や質に違いがある可能性が考えられる。つまり、上限電位を 0.68 V vs. Na の電位平坦部以上の 0.70 V vs. Na とした場合 SEI が酸化分解して、次のサイクルの還元反応において電解液の分解が進行していると考えられた。この仮定が成立するのであればさらに上限電位を上げると SEI の酸化分解が進行するため電極反応の可逆性が低下することが推察される。そこで、より SEI の酸化分解が進行すると思われる 0.80, 1.00, あるいは 2.00 V vs. Na と上限電位を高くして充放電試験をおこなった。その充放電曲線を **Figure 2. 13** に示す。例えば 200 mAh g<sup>-1</sup> の容量を維持できるサイクル数が 0.80, 1.00, 2.00 V でそれぞれ 40, 8, 5 サイクルであり、予想通り上限電位が高いほど電池寿命が低下し



**Figure 2. 12** nano-Sn 電極の 2, 16, および 100 サイクルめの  $dQ/dV$  曲線の充放電上限電位依存性： (a) 0.70 V, (b) 0.65 V vs. Na.



**Figure 2.13 nano-Sn 電極充放電特性の上限電位依存性： (a) 0.80 V, (b) 1.00 V, (c) 2.00 V vs Na.**

た。この傾向は、第1章で述べた PAA バインダーを用いた Sn 電極の結果と一致する。また、NIB だけでなく、有機電解液を用いたリチウムセルの 14 族の Si 電極においても同様に上限電位を低くすると電極特性が向上することが報告されている[20]。これらのことから、充放電試験における上限電位が電極特性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

### 2.3.4 上限電位の異なる nano-Sn 電極表面分析

前項において、0.68 V vs. Na の電位平坦部が SEI の酸化分解を示し、電極特性に影響している可能性について述べた。0.68 V vs. Na の電位平坦部をもつ 0–0.70 V vs. Na で充放電した場合、SEI の酸化分解・還元形成が繰り返されて電解液の分解が進行しているのであれば、充放電後の電極表面状態に有意差が生じていることが考えられる。そこで、充放電させた電極表面状態を SEM にて観察した。Figure 2.14 に nano-Sn 電極の未使用電極、上限電位を 0.70 あるいは 0.65 V vs. Na として 15 回 Na の吸蔵・脱離反応を繰り返した後の電極表面の SEM 像を示す。Figure 2.14(a) の未使用電極の SEM 像で観られる 150 nm 程度の丸く白いものは Sn 粒子、黒くフレーク状のものは黒鉛である。Sn 微粒子の凝集が認められるものの、それらがほぼ一様に分散している様子が観察された。Figure 2.14(b), (c) に示した 15 サイクル後の電極表面の SEM 像から、上限電位の違いにより電極表面状態が異なることが確認された。Figure 2.14(b) の上限電位 0.70 V vs. Na の電極は Sn 粒子の凝集と癒合が進み 0.5–3 μm の二次粒子となっている。さらにその表面を覆うような堆積物が観察された。しかし、Figure 2.14(c) の上限電位 0.65 V vs. Na の電極はいくらか Sn 粒子は膨張しているものの、未使用電極と同様に個々の Sn 粒子が識別でき、Sn 粒子上の堆積物が 0.7 V vs. Na のものより少ないように見える。

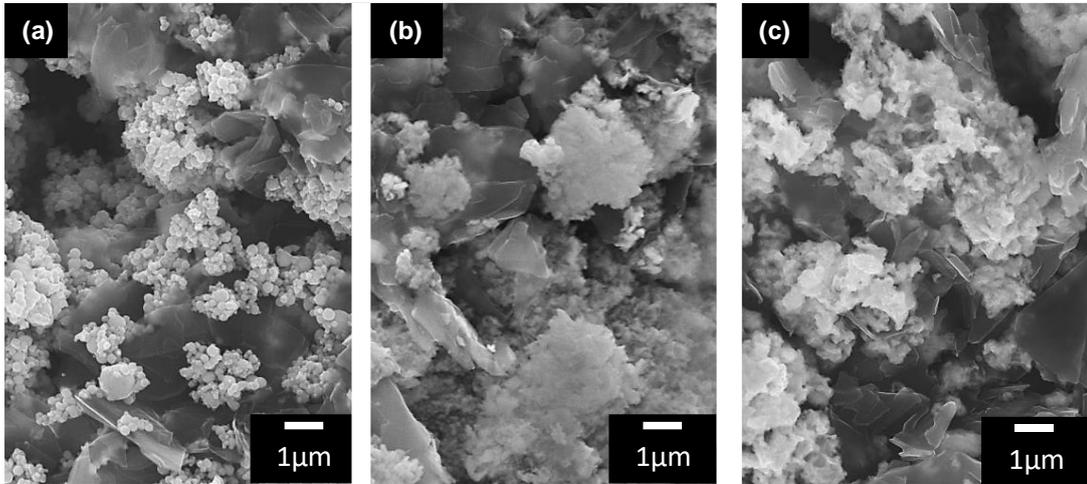


Figure 2.14 (a) 未使用電極, (b) 0.70 V, (c) 0.65 V vs. Na を上限電位とした 15 サイクル後の nano-Sn 電極表面形状の SEM 像.

Figure 2.14 に示された電極の最表面にある堆積物の構成成分を調べるために励起エネルギーが異なる SOXPES および HAXPES を用いた. それぞれの分析により表面から約 5 nm, 10 nm 程度までの深さの表面分析がそれぞれ可能であり, これらの分析結果を組み合わせることにより非破壊で深さ方向の解析が可能となる.

Figure 2.15 に充放電の上限電位の異なる 15 サイクル後の nano-Sn 電極の SOXPES の C 1s, Sn 3d, そして F 1s スペクトルを示す. Figure 2.15 (a) の C 1s スペクトルにおいて, 未使用電極では 284.6 eV の黒鉛の  $sp^2$  混成軌道に由来するピークと PANA 由来の  $-\underline{C}H_2-\underline{C}H-$

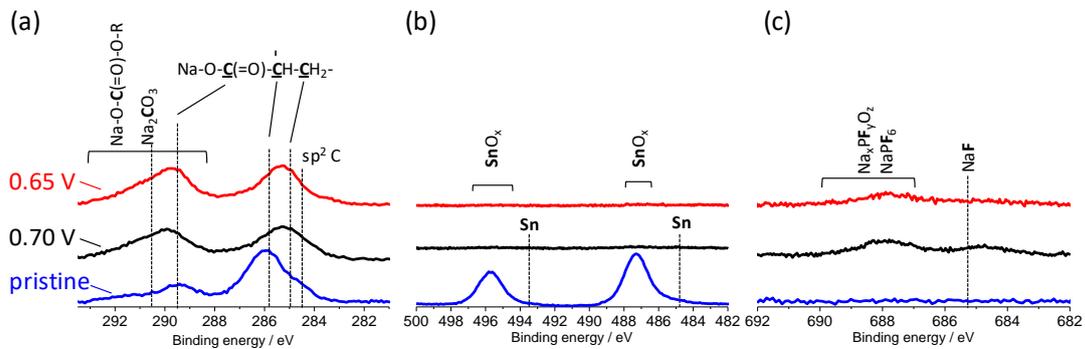
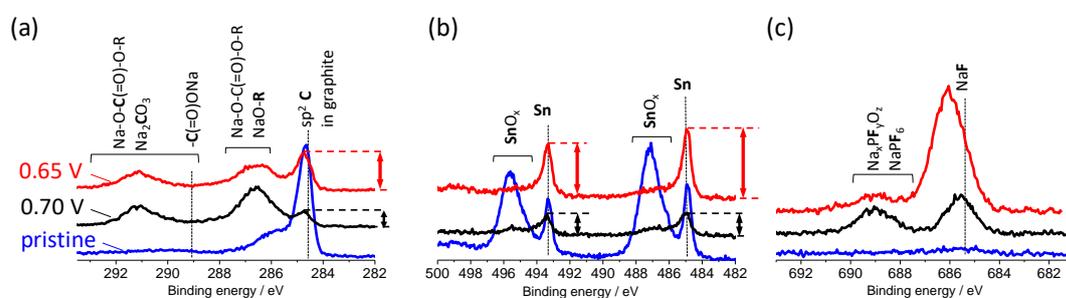


Figure 2.15 未使用電極, および上限電位の異なる 15 サイクル後の nano-Sn 電極の SOXPES スペクトル: (a) C 1s, (b) Sn 3d, (c) F 1s.

COONa の 285 eV,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{COONa}$  の 285.9 eV, そして,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{OONa}$  の 289.6 eV のピークが顕著であることから, 電極表面は PANa バインダーで覆われていることが確認された[21-23]. しかし, 15 サイクル後の電極は上限電位に依らずこれらのピーク強度が低下している. さらに, **Figure 2. 15 (b)**の Sn 3d スペクトルでは未使用電極のみ 484.9 eV と 493.3 eV に Sn ピーク, そして 485–489 および 493–497 eV に Sn 酸化物由来のピークが確認できるのに対し, 15 サイクル後の電極では上限電位に依存なくこれらのピークは確認できなかった. そのため, 充放電した電極の表面は上限電位に依らず何らかの堆積物で覆われ, その厚みは 5 nm 以上であると判断した. また, **Figure 2. 15 (a)**の C 1s スペクトルより, 290.5 eV に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  や 288–293 eV のカーボネート系の有機物, そして **Figure 2. 15 (c)**の F 1s スペクトルより電解質  $\text{NaPF}_6$  由来の 687–690 eV の  $\text{Na}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  などのピークが 15 サイクル後の電極で観測されたことから, 堆積物はこれら電解液分解物で構成されていると考察される. 0.65 V と 0.70 V vs. Na と上限電位が異なってもこれらスペクトルに相違は見られなかったことから, SOXPES で測定可能な深さ 5 nm 程度までの表面堆積層の構成成分に両電極間で有意差はないと結論づけた.

次に, 放射光施設 Spring-8 にて表面から 10 nm 程度までの測定が可能な HAXPES を利用して SOXPES より深い領域を分析した[17]. **Figure 2. 16(a), (b), (c)**はそれぞれ HAXPES の C 1s, Sn 3d, そして F 1s スペクトルである. **Figure 2. 16(a)**の C 1s 284.6 eV の黒鉛の  $\text{sp}^2$  混成軌道に由来する炭素, そして **Figure 2. 16(b)**の Sn 3d の 484.9 eV と 493.3 eV の Sn ピークを比較すると, 上限電位を 0.65 V vs. Na とする電極のピーク強度の方が高いことから, 0.65 V vs. Na の方が電解液の分解による堆積層が薄いと考察される. これは電解液分解物の構成成分である C 1s スペクトルの 286–288, 290–293 eV のカーボネート系の有機物, および電解質  $\text{NaPF}_6$  由来の F 1s スペクトルの 687–690 eV の  $\text{Na}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  などのピ

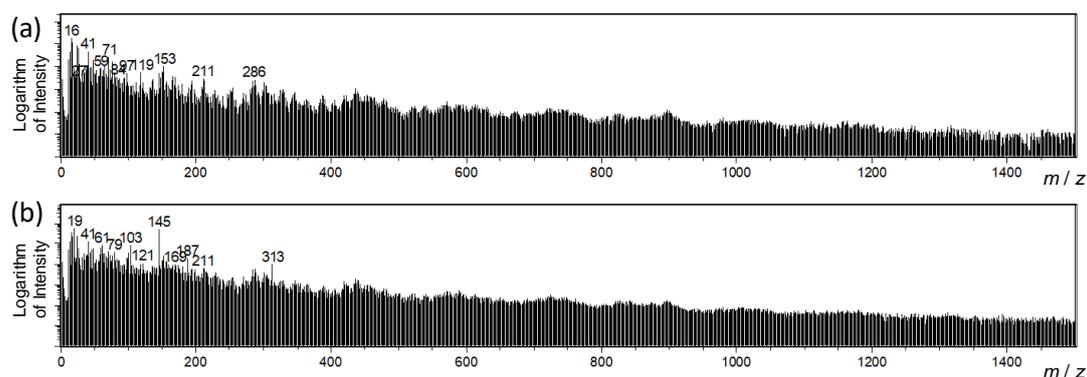


**Figure 2. 16** 未使用電極および上限電位の異なる 15 サイクル後の nano-Sn 電極の HAXPES スペクトル: (a) C 1s, (b) Sn 3d, (c) F 1s.

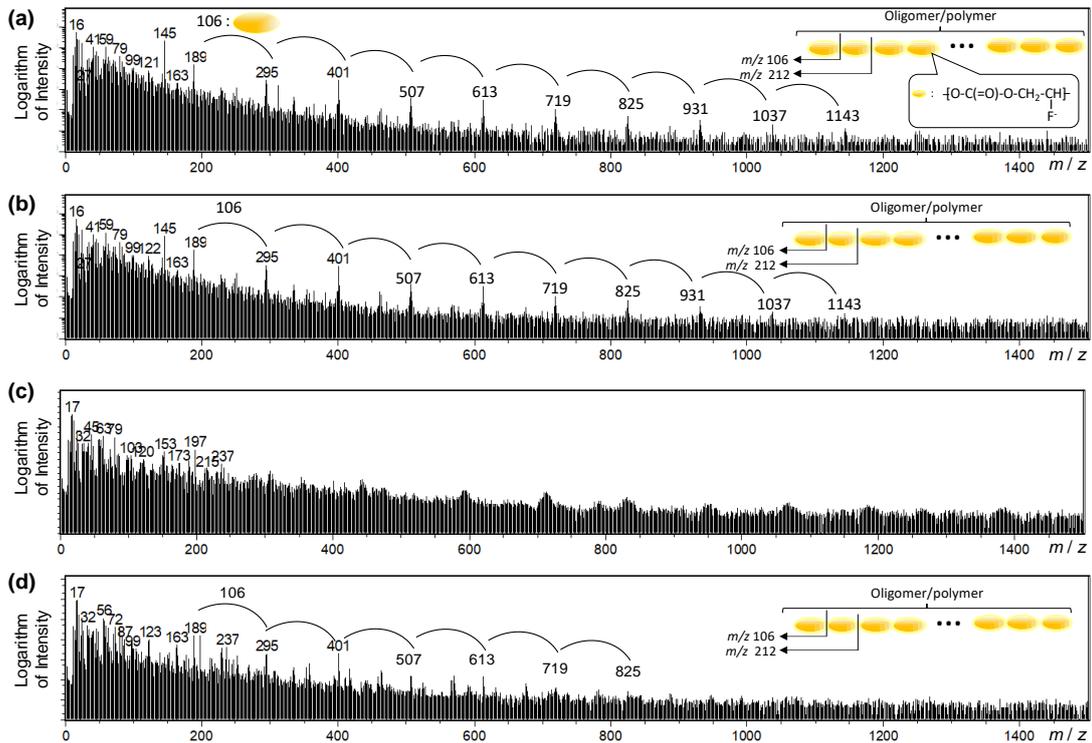
ーク強度が 0.65 V vs. Na の電極のほうが低いこととも整合性がとれ、同時に Sn はこれらの堆積物で覆われていることがわかる。一方、SOXPES で検出されなかった **Figure 2. 16(c)** の F 1s スペクトルの 685.3 eV に示される電解液分解由来物である NaF のピーク強度が 0.65 V の方が強くなっている。NaF は、初回サイクルの高い電位で添加剤 FEC の分解により生成されるため堆積物層の比較的深い所に分布し、上限電位 0.65 V vs. Na の電極は電解液分解物の堆積層が薄いため、多くの NaF が検出された可能性が考えられる[24]。

PES による電極の表面分析から、放電電位の上限電位を 0.65, あるいは 0.70 V vs. Na と変化させた場合、0.65 V vs. Na のほうが電極表面の電解液分解物堆積層の厚さは比較的薄いことが示唆された。

次に、TOF-SIMS を用いて電極堆積層の最表面を分析した。TOF-SIMS は表面から 1 nm 程度の最表面の状態を高感度で分析することが可能である。**Figure 2. 17** に未使用電極、セルを作製して電解液に浸漬した充放電前の電極、そして **Figure 2. 18** には PES 分析をした電極と同じ 15 サイクル後の nano-Sn 電極の TOF-SIMS 負イオン測定モードによるマススペクトルをそれぞれ示す。**Figure 2. 17** の未使用電極や電解液に浸漬しただけの電極からは繰り返し単位を持つフラグメントイオンのピークが検出されず、オリゴマー/ポリマーは確認されなかった。しかし、**Figure 2. 18(a), (b)** に示した 15 サイクル後の電極からは上限電位に依存なく、質量 189 から 1143 にかけて質量 106.0 をモノマーとするオリゴマー/ポリマーのフラグメントイオンが検出された[25, 26]。Au<sub>3</sub><sup>+</sup>クラスターイオンを用いて電極表面の原子数層をエッチングしたところ、**Figure 2. 18(c)** に示す上限電位 0.70 V vs.



**Figure 2. 17** (a) 未使用電極, (b) 1 mol dm<sup>-3</sup> NaPF<sub>6</sub> EC/DEC/FEC (49:49:2 vol%) 電解液に浸漬した充放電前の nano-Sn 電極の TOF-SIMS 負イオンモード測定のマスペクトル (エッチングなし)。



**Figure 2.18** (a) 0.70 V (エッチングなし), (b) 0.65 V (エッチングなし), (c) 0.70 V (エッチングあり), (d) 0.65 V vs. Na (エッチングあり) を上限電位とした 15 サイクル後の nano-Sn 電極の TOF-SIMS 負イオンマススペクトル。

Na の電極のマススペクトルからはこのオリゴマー/ポリマーを示すフラグメントイオンは検出されなかった。一方, **Figure 2.18(d)**に示す上限電位 0.65 V vs. Na の電極のスペクトルからはこのフラグメントイオンが検出され, 両電極に明確な差異がみられた。この結果より, 上限電位 0.65 V vs. Na の電極の最表面にあるオリゴマー/ポリマーを含む堆積層は 0.70 V vs. Na のものより比較的厚いと考察された。**Figure 2.15** と **Figure 2.16** の PES の結果より上限電位 0.65 V vs. Na の方が電解液分解に由来するカーボネート系の堆積層が薄いことを述べた。その一方で, **Figure 2.9** と **Figure 2.11** に示すように, 上限電位 0.65 V vs. Na の方の放電容量特性が改善されていた。これらの結果から上記のオリゴマー/ポリマーを含む堆積層 SEI が 0.68 V vs. Na まで酸化電位が上昇すると分解し, 次のサイクルの還元電位で再形成されて電解液の分解が進行すると考えられる。

以上の結果より **Figure 2.19** に想定されるモデル図を示す。初回の還元反応により 0.4 V vs. Na で SEI が形成される。そして酸化電位が 0.68 V vs. Na までは SEI は酸化分解しないものの, それ以上になると SEI の酸化分解が始まり, 電位が高くなるほど SEI の酸

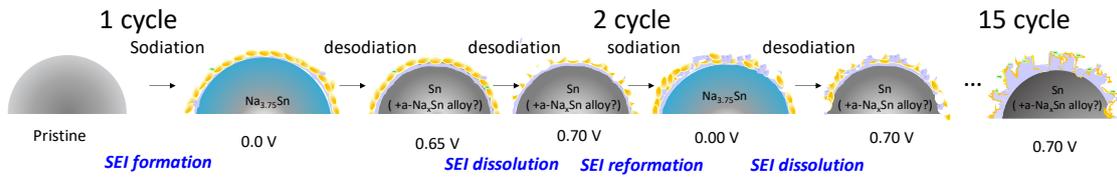


Figure 2.19 0–0.7 V vs. Na の電位範囲で充放電した時の想定される SEI のモデル図.

化分解は進行する. 次の還元電位 0.4 V vs. Na で酸化分解した SEI を修復するように SEI が再形成される. ただし, SEI の構成成分は多成分であるため酸化分解は均一に進むとは考えにくく, おそらく SEI の酸化分解と再形成のサイクルを重ねるに従い SEI の表面の凹凸は大きくなるのが推察される. 活物質全体を覆うためにはこの酸化分解・再形成のステップを 15 サイクルほど必要とし, 厚い堆積層で活物質全体が覆われた後は電解液の分解が抑制されクーロン効率の低下が押さえられたと考える. Figure 2.20 に 15 サイクル時の電極表面の違いを模式図で示した. 上限電位が 0.68 V vs. Na より低い電位であれば Figure 2.20(a) に示すように Sn 電極の SEI の最表面のオリゴマー/ポリマーを含む堆積層が比較的厚く, 安定に電極表面を被覆する. しかし, 上限電位を 0.70 V vs. Na 以上にする

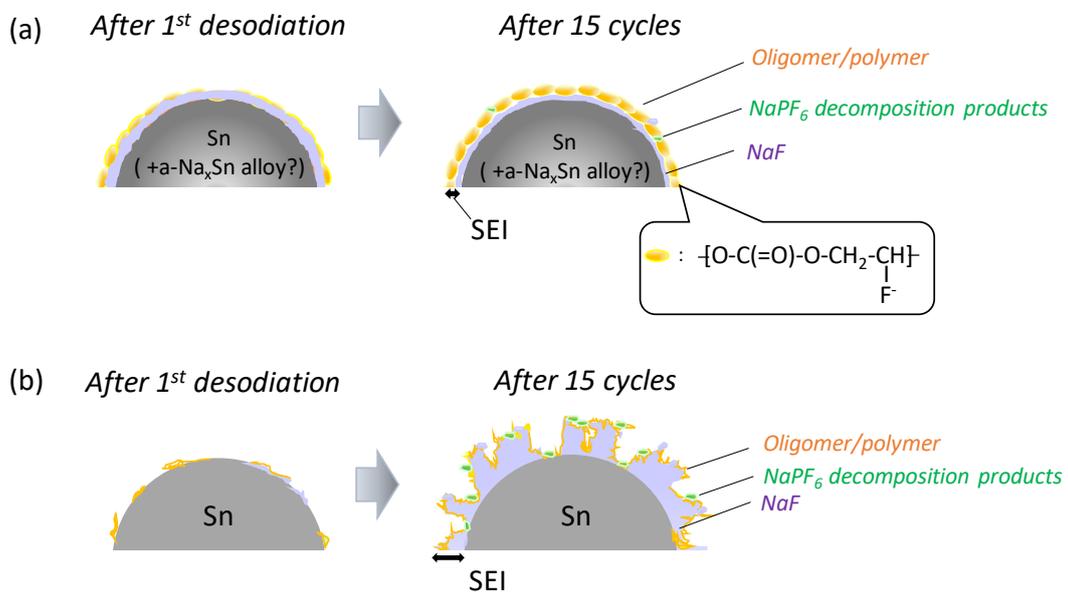
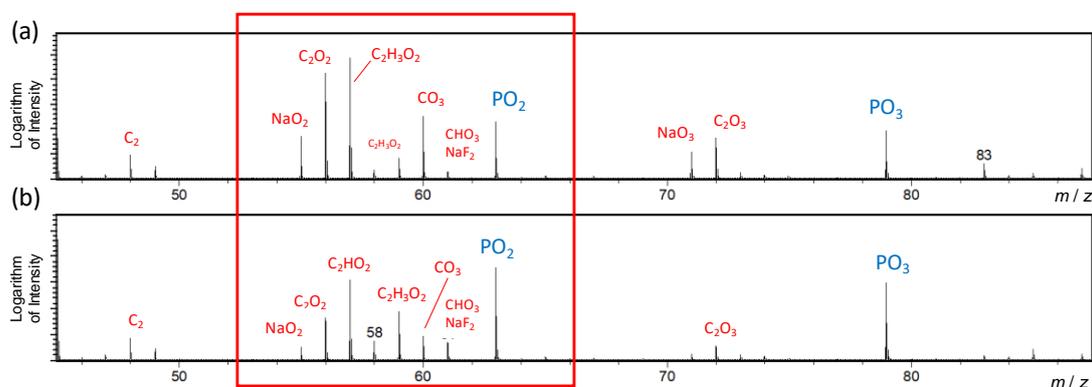


Figure 2.20 nano-Sn 電極の 15 サイクル後に想定される不動態被膜のモデル図: (a) 0–0.65 V vs. Na, (b) 0–0.70 V vs. Na の電位範囲で充放電した場合.

と **Figure 2. 20(b)** に示すように、酸化電位 0.68 V vs. Na の電位平坦部で SEI が酸化分解して次のサイクルの還元電位 0.40 V vs. Na で再形成して電解液の分解が繰り返される。そのため、上限電位を 0.68 V vs. Na 以上にすると電池寿命が低下したと考察された。また、FEC を添加した電解液を用いたリチウムセルの Si 電極の過去の報告によれば、Li の吸蔵・脱離反応により LiF や -O-CO-O-CHF- やポリエンを含む化合物が良好な不動態被膜を作ることが述べられている[27,28]。 **Figure 2. 18** に示したようにオリゴマー/ポリマーのモノマーの質量が 106.0 であることや PES の結果を考慮するとオリゴマー/ポリマーのユニットは[-O-CO-O-CH<sub>2</sub>-CHF-]ではないかと推察される。しかし、分子量が 106.0 の FEC の開環反応によりポリマーを形成する機構が不明であるうえ、電解液溶媒の EC や DEC、そして電解質 NaPF<sub>6</sub> の分解生成物などの反応によりオリゴマー/ポリマーが形成される可能性も考えられる。これらの未解明の点を明らかにするためにはさらなる調査が必要である。また、 **Figure 2. 21** に示す Au<sub>3</sub><sup>+</sup>クラスターイオンによるエッチング後の負イオンマスペクトルの拡大図 ( $m/z$  55–88) から、上限電位を 0.70 V vs. Na とした電極は  $m/z$  55–61 の C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub> フラグメントイオンのピーク強度に対して  $m/z$  62.97, 78.97 の PO<sub>2</sub><sup>-</sup> や PO<sub>3</sub><sup>-</sup> の相対的ピーク強度が 0.65 V vs. Na のものより高いことがわかる。系の中で P を含むものは電解質 NaPF<sub>6</sub> のみであるため、NaPF<sub>6</sub> の分解物に由来するフラグメントイオンと考えられる。以上の結果から、0.65 V vs. Na を上限電位とした場合は比較的薄い SEI が形成され、その最表面は数 nm の厚みを持つオリゴマー/ポリマーを含む堆積層が存在して電解液の分解を抑制していると考察された。



**Figure 2. 21** 上限電位 (a) 0.65 V, (b) 0.70 V vs. Na とした 15 サイクル後の nano-Sn 電極のエッチング後の TOF-SIMS 負イオンマスペクトル。

### 2.3.5 スラリー中メタノール濃度の違いが電気化学的特性に与える影響

酸化反応の上限電位を制限して SEI の酸化分解を回避することにより nano-Sn 電極の電極特性が向上することを述べた。本項では分散媒であるメタノール濃度が Sn 粒子や導電剤である炭素の分散性に作用して電極特性へ影響するのか調査した。Figure 2. 22 に濃度の異なるメタノール水溶液を分散媒としたスラリーから作製した nano-Sn 電極の充放電試験結果を示す。なお、充放電試験の上限電位は前述の実験結果より SEI の酸化分解を回避する 0.65 V vs. Na とした。Figure 2. 22(a)–(c)の充放電曲線において、初回サイクルの Plateau 1 の電位に若干の差が観られた。10 vol%のメタノール分散媒を用いた電極は 0.38 V vs. Na とやや低い値となった。初回サイクルの充放電曲線の形状に大差はなく、メタノール濃度に依存せず同様の電極反応が進んでいることが推察される。しかし、サイクルを重ねるとメタノール濃度が高い分散媒を用いた電極ほど充放電曲線の形状のサイクルに伴う相異が小さくなることが確認された。Figure 2. 22(a) のメタノール添加のない水分散媒から作製した電極は、還元電位 0.03 V vs. Na の電位平坦部の長さがサイクルにより異なり、0 V vs. Na 付近に電位平坦部がみられる。また、Figure 2. 22(d)に示した放電容量

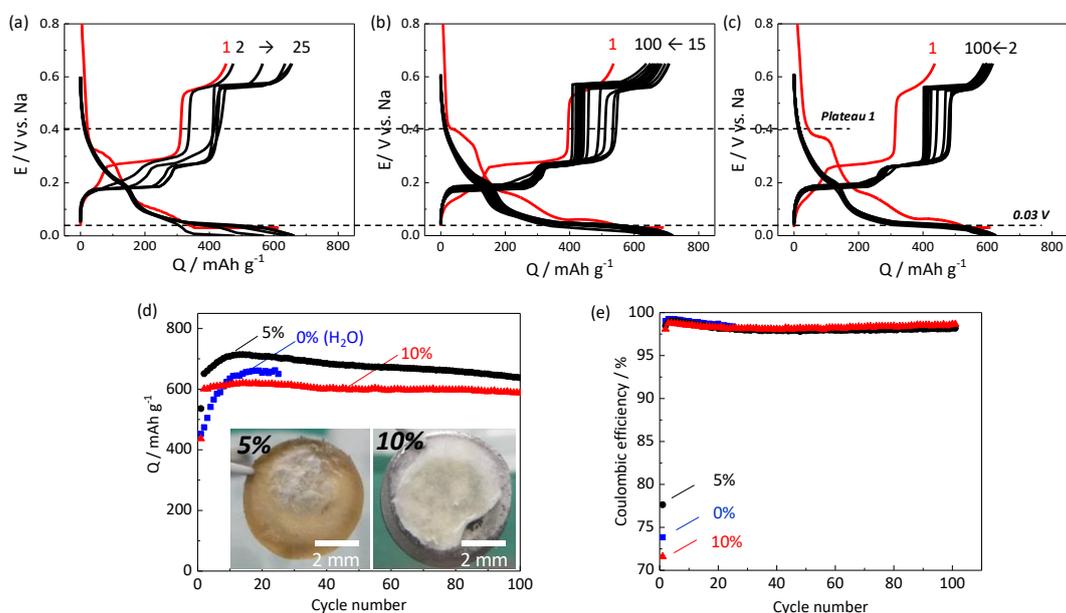


Figure 2. 22 異なるメタノール分散媒濃度のスラリーから作製した nano-Sn 電極の電極特性：(a) 0 vol% (H<sub>2</sub>O) , (b) 5 vol% , (c) 10 vol%の充放電曲線, (d) 放電容量特性と 100 サイクル後のセパレータ外観写真, (e) クーロン効率.

量特性では、メタノール濃度 0 および 5 vol% から作製した電極は初回から数サイクルの間容量が増加し、サイクル数に依存なく安定した容量を示すまでにそれぞれ 10, 8 サイクル必要とした。つまり、メタノール添加量が少ないほど安定した容量を示すのに長いエージングを要している。一方、10 vol% メタノール水溶液を分散媒とした電極は 2 サイクル以降の容量の増減がほとんどなく約 600 mAh g<sup>-1</sup> の高容量を安定に 100 サイクル維持している。つまり、メタノール添加量が多いほど初期サイクルから可逆性の高い電極反応が進行して高容量が得られることが示された。初回から 100 サイクルにわたり高容量を示したメタノール濃度 5 および 10 vol% 分散媒から作製した電極を含む電池セルを試験後に解体したところ、**Figure 2. 22(d)**内の写真に示すように 5 vol% の電極のセパレータは茶色に変色して電解液の分解が示唆されたものの、10 vol% の電極のセパレータは若干黄色い部分が見られるが大方白い部分を残していた。また、初回サイクルのクーロン効率は 72–78% であり、なかでも 10 vol% メタノールの場合は 72% と最も低かった。2 サイクル以降は全ての電極において 97.5% 以上と高い値を示したものの、2–20 サイクル間は緩やかにクーロン効率が低下し、その後のサイクルでも 5 vol% メタノールのクーロン効率のほうが若干低い。これらの結果から、10 vol% メタノール水溶液を分散媒とした電極は、Sn や黒鉛の分散性が向上して活物質が電解液と接する面積が大きくなり初回サイクルにおける SEI 形成に要する不可逆容量が増えたと考えられた。電極表面の凹凸が改善されたことによりバインダーの活物質被覆性が向上するため、2 サイクル目以降は電解液の分解を抑えてサイクルを重ねても電極反応の高い可逆性を維持し、高容量を安定に示したと推察された。一方、5 vol% の電極は活物質の分散が悪いため電極反応に関与していない孤立状態の活物質が存在している、あるいは合剤層の凹凸が生じていることなどが考えられる。電極反応は表面反応であり、電極に凹凸があるとその部分に電流が局所的に集中する。そのため電極の劣化が部分的に進み電解液分解が加速される。そのため 5 vol% の電極は長期サイクル後に電解液分解によるセパレータの着色が観察されたと考察する。以上の結果は長期サイクル安定に高容量を維持するためには活物質の分散性、すなわち電極の平滑性が重要であることを示唆していると考えられる。そこで、次項において電極の表面形状や活物質および導電剤の分散性などについて調査した。

### 2.3.6 スラリー中のメタノール濃度が電極内活物質分散性に及ぼす影響

nano-Sn 電極の電気化学的特性はスラリー分散媒の影響を受けることが示唆された。

**Figure 2. 22** で述べたように、10 vol% メタノール水溶液をスラリー分散媒として用いた電

極は2サイクル以降  $600 \text{ mAh g}^{-1}$  の一定容量を100サイクル維持し、電解液の分解を抑制することが示された。一方、5 vol%メタノール水溶液を分散媒に用いた電極でも  $600 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の高容量を示すものの、サイクル間に容量差が見られ、100サイクル後には電解液の分解が示唆された。これらの相違が生じた原因として、活物質や導電剤の濡れ性がSnや黒鉛の固体粒子の分散性など電極の表面形状が影響していることが考えられる[29]。そこで、電極の表面形状およびSnや黒鉛粒子の分散性を調べた。

レーザー顕微鏡を用いて未使用電極の表面形状を観察した結果を **Figure 2. 23** に示す。**Figure 2. 23(a)–(c)** に示した電極表面のイメージ像から、メタノール濃度が高くなるにしたがい白く光る大きな鱗片状黒鉛や小さなSn粒子の分散性が向上することがわかった。この像を基に作成した **Figure 2. 23(d)–(f)** の三次元イメージ図より、電極表面凸部の最大値はメタノール水溶液の濃度が低いほうから順に145.6, 63.8, そして  $33.8 \mu\text{m}$  であり、メタノール濃度が高いほど凹凸が少ない平坦な電極表面になることが確認された。しかし、電極の表面状態からSn粒子と黒鉛それぞれの分散性を区別し難い。そこで、PANa溶液にSn粉末あるいは鱗片状黒鉛を分散させたスラリーを調製して溶媒蒸発過程をレーザー顕微鏡あるいは大気圧SEM (ASEM)を用いて観察し、それぞれの分散性を評価した。

**Figure 2. 24** に室温、大気中でレーザー顕微鏡によるスラリーの溶媒蒸発過程の観察画像を示す。**Figure 2. 24** の上段に示すように観察を始めて1分ほどは両者とも液状であった。スラリーの像の中に見える少し色の強い斑点はPANa溶液中に凝集しているSn粒子である。その凝集物の大きさは水分散媒の方が大きく、メタノール添加のないPANa水溶液中でSn粒子はより凝集することがわかる。時間経過とともにスラリーはレーザー光によって加熱されて溶媒の蒸発が進む。メタノール添加のない水分散媒の場合、**Figure 2. 24(a)**の上段の状態からある程度蒸発が進んだ中段に示した像の状態になるとスラリーの液滴が流動して凝集する過程を繰り返しながら蒸発していく様子が観察された。20分後には溶媒が完全に蒸発して**Figure 2. 24(a)**下段に示すフィルムになった。**Figure 2. 24(a)**の中断と下段に示す点線赤丸の同じ場所の時間経過による変化に着目すると、長時間スラリーが液滴の状態で存在していたこれらの場所はSnが存在しないことがわかる。そのため、水分散媒のSn粒子/PANaスラリーは「溶媒が少しずつ蒸発して凝集したSn粒子が沈降、小さな液滴となったスラリーはSn含有量を減らしながら他の大きな液滴状のスラリーに吸収されるように流動」という過程を繰り返したと推察される。すなわち、スラリー中でSn粒子の低い分散性のためSn分散性のフィルムが形成されたと考察された。これに対して**Figure 2. 24(b)**に示す10%メタノール水溶液を用いたスラリーの場合、蒸発が

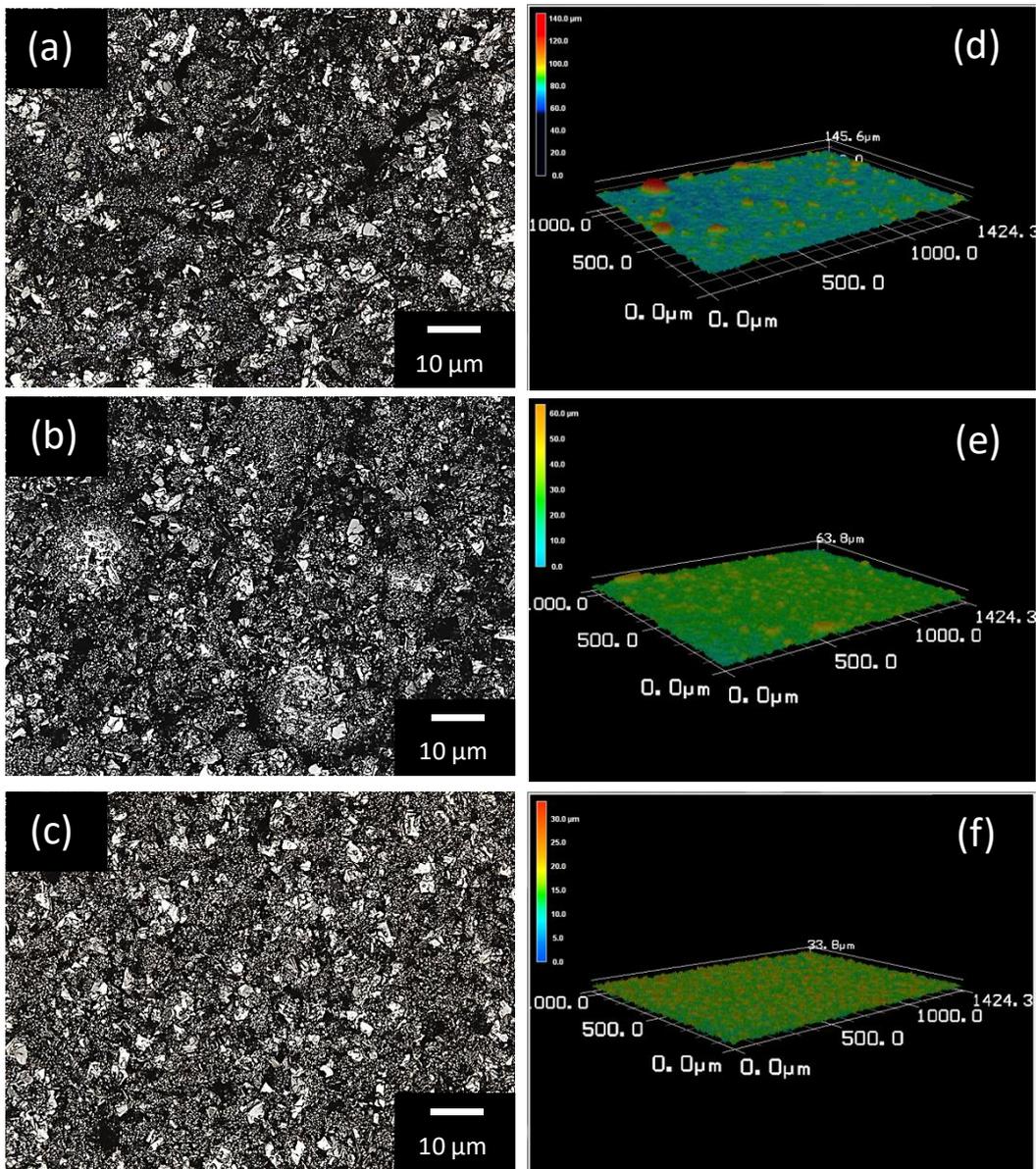


Figure 2.23 メタノール濃度の異なる分散媒のスラリーより作製した未使用電極の電極表面形状 (a, b, c) と三次元 (d, e, f) レーザ顕微鏡イメージ図： (a, d) 0 vol% (H<sub>2</sub>O), (b, e) 5 vol%メタノール, (c, f) 10 vol%メタノール分散媒.

進みスラリーの液滴が形成されてもそれらの流動は観察されず、ほぼ一様に蒸発した。

Figure 2.24(b)下段に示す 10%メタノール水溶液を溶媒としたものは Sn 粒子の凝集は見られるものの Figure 2.24(a)の水を分散媒としたものと比較して Sn の分散性は向上している。これはメタノール添加により水の表面張力が下がり濡れ性が向上したためと考えられる。このように、メタノールの添加によって Sn 粒子/PANa スラリーの蒸発乾固の挙

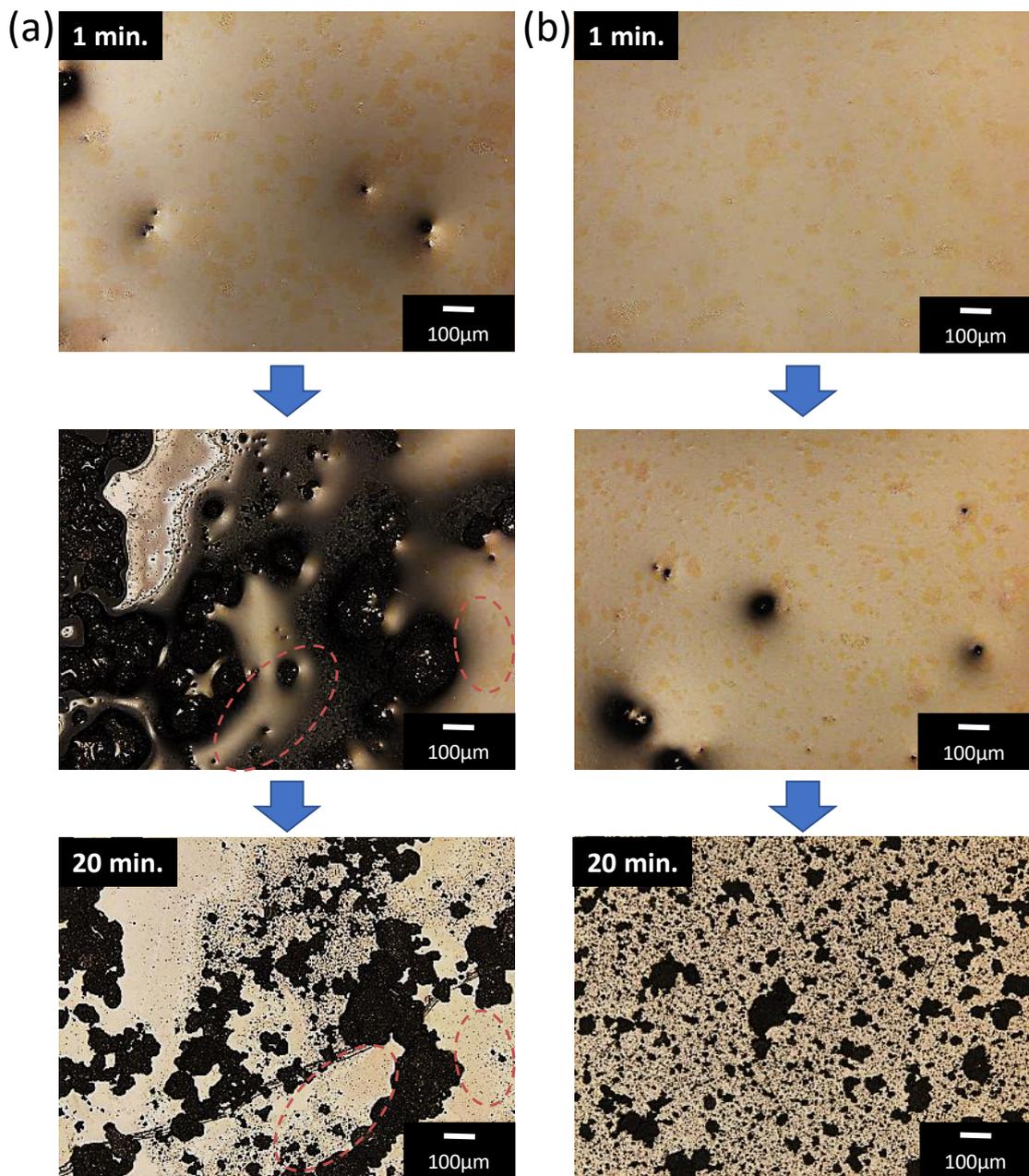


Figure 2.24 レーザー顕微鏡による nano-Sn 粉末/PANa スラリー乾燥過程の観察： (a) H<sub>2</sub>O 分散媒, (b) 10 vol%メタノール水溶液分散媒.

動が異なりフィルム中の Sn 粒子の分散性に影響することがわかった。

次に黒鉛の分散性を ASEM にて調べた。倒立型の ASEM を用いて液体試料の溶媒が蒸発する疑似乾燥過程を溶液の底の部分から観察した[30]。水あるいはメタノール水溶液を分散媒とした PANa 溶液に鱗片状黒鉛を分散し、黒鉛/PANa スラリーの乾燥過程と乾燥後

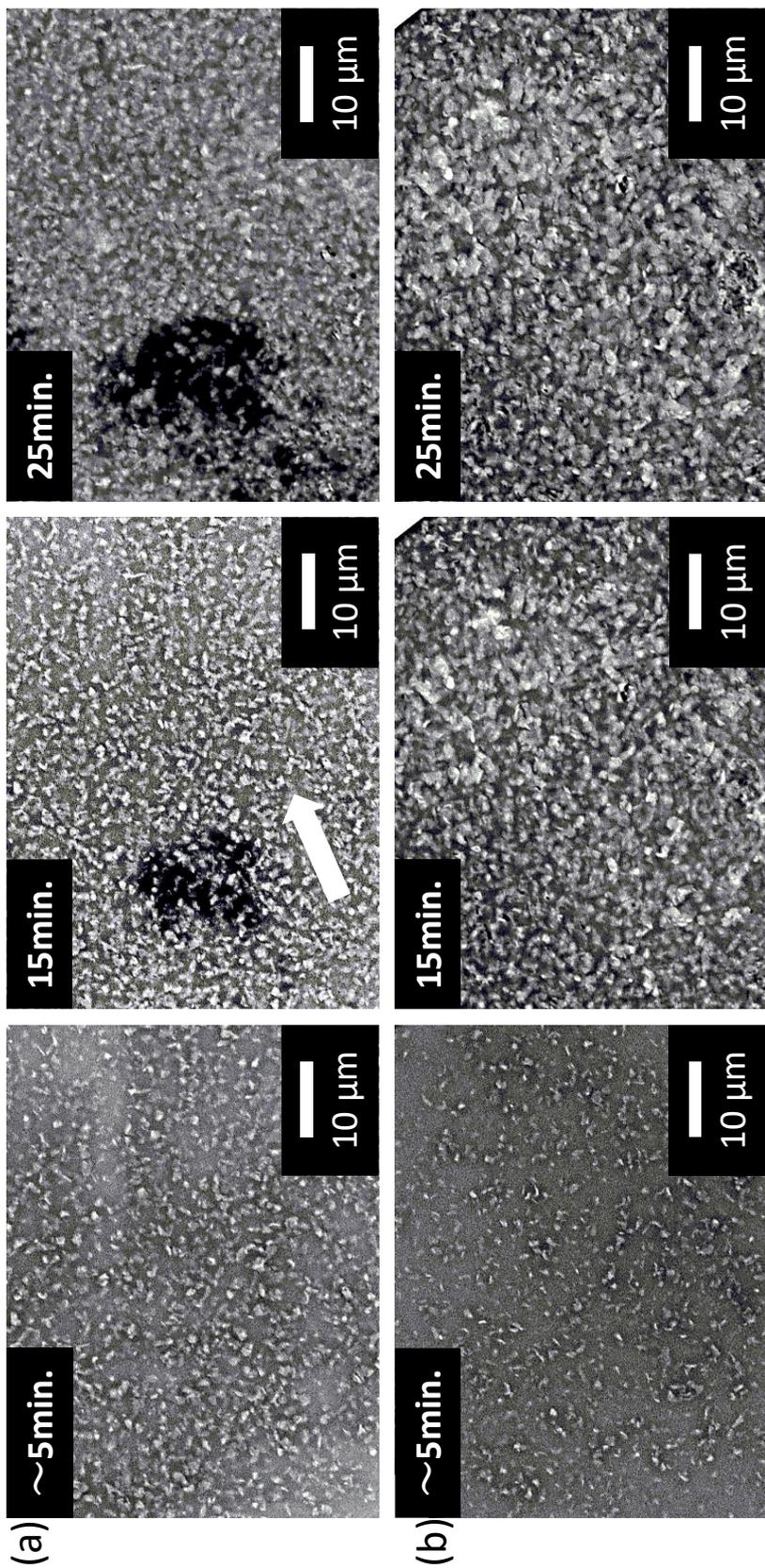


Figure 2.25 ASEM による  $\phi 3 \mu\text{m}$  鱗片状黒鉛/PANa スラリーの乾燥過程の観察：上段：水分散媒，下段：10 vol%メタノール水溶液分散媒.

の黒鉛の分散性を観察した。Figure 2.25 にその ASEM 像を示す。白くみえる粒子は鱗片状黒鉛である。Figure 2.25(a)に示した水分散媒の場合、ビーム照射直後より黒鉛粒子が確認され、照射時間の経過と共にスラリーの一部が ASEM 像内に記した矢印方向に流動する様子が見られた。流動した部分には黒鉛が存在していない。25 分後には溶媒が蒸発し、黒鉛粒子が偏在したフィルムが得られた。一方、下段の 10 vol%メタノール水溶液を分散媒に用いた場合は、ビーム照射 5 分後の黒鉛粒子の数は水を用いたものより明らかに少ない。しかし、25 分後にはより黒鉛粒子が密で均一となったことからスラリー中の黒鉛の分散性が水分散媒より優れていると考えられる。また、水分散媒と異なり乾燥過程において黒鉛/PANa スラリーが流動する様子は観察されなかった。

以上の結果から、水を分散媒とする Sn 粉末/PANa および黒鉛/PANa スラリーともにスラリーの流動が乾燥過程においてみられ、Sn 粒子や黒鉛などの固体粒子の分散性の低いフィルムが得られた。これに対してメタノール水溶液を分散媒とした場合、スラリーは流動せず一様に乾燥し、比較的粒子の分散性に優れるフィルムが得られたことから、水分散媒へのメタノール添加有無によりスラリー乾燥過程の挙動が異なることが明らかとなった。そのため、Figure 2.23 に示した分散媒のメタノール濃度により電極表面凹凸に相違が生じたのは、乾燥過程におけるスラリーの流動による黒鉛や Sn 粒子の凝集が要因であり、その電極の凹凸が電気化学的特性に相違が生じた原因であると考察された。

### 2.3.7 放電電流密度依存性

nano-Sn 電極の Na 吸蔵・脱離反応の電池寿命が向上したので、10 vol%メタノール水溶液分散媒にて作製した電極の 0–0.65 V va. Na で充放電した時のレート特性を調べた。第 1 章でも述べたように、Na<sup>+</sup>イオンのストークス半径が小さく移動度が上がるため高いレート特性が期待される。

充電電流密度を一定として放電電流密度依存による各サイクルの放電容量を Figure 2.26 に示す。放電レートが高くなるにつれて初回から 5 サイクルの容量が低くなった。しかし、5 サイクル以降は 0.8C（電流密度 1000 mA g<sup>-1</sup>）でも 600 mAh g<sup>-1</sup> の高容量を示し、C/17（電流密度 50 mA g<sup>-1</sup>）と大差がないことが確認された。高レートにおいて初回数サイクルのエージングを必要とするものの、Sn 電極は高速放電反応においても高い可逆性を示した。この結果から nano-Sn 電極は、高容量かつ高速放電が可能な電極であることが明らかとなった。

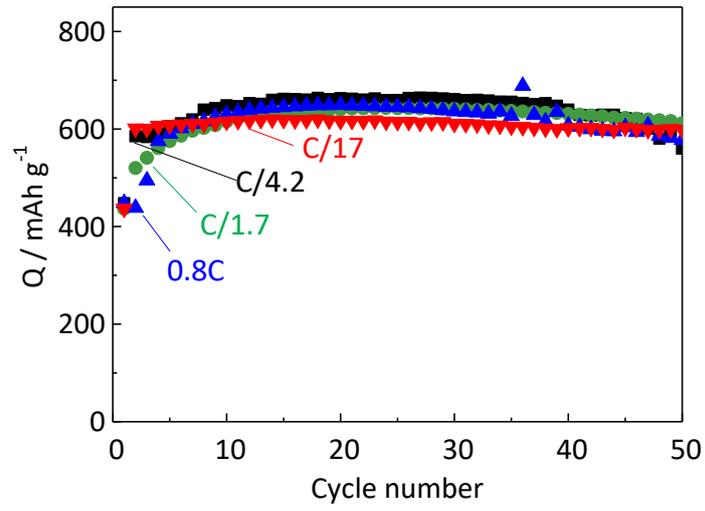


Figure 2. 26 nano-Sn 電極の放電電流密度の異なる放電容量特性.

## 2.4 本章のまとめ

ナノメートルサイズの Sn 微粉末から作製した Sn 複合電極を Na 金属対極と組み合わせたコインセルを用いて電池特性を評価した。ナノメートルサイズの Sn 粉末と導電剤 AB から構成される複合電極は Sn の体積変化により生じる内部応力により合剤層にクラックが生じることが確認された。一方、AB を鱗片状の黒鉛に置き換えた Sn 電極では 0–0.70 V vs. Na の電位範囲で充放電してもクラックは観察されず 600 mAh g<sup>-1</sup> 以上の高容量を 100 サイクル維持することが明らかとなった。しかし、初回数サイクル間のクーロン効率の急激な低下して容量が急激に減少した。電極の表面状態を PES や TOF-SIMS にて分析した結果、0.68 V vs. Na の酸化電位の電位平坦部において SEI が酸化分解して次の充電時に SEI が再形成され、その結果、電解液の分解と厚い SEI により電池特性が劣化していることを明らかにした。そこで、SEI の酸化分解を示す 0.68 V vs. Na の電位平坦部の出現を回避する 0.65 V を上限電位として充放電したところ、600 mAh g<sup>-1</sup> の高容量を安定に 100 サイクル以上示すことがわかった。また、10 vol% のメタノール水溶液を分散媒とするとスラリー中の Sn 粒子や黒鉛の分散性が向上して電極表面が平滑な電極が作製でき、2 サイクル目から 600 mAh g<sup>-1</sup> の容量を 100 サイクルの間一定に示し、電極反応の可逆性が大きく向上することを明らかにした。これらの結果から、理論的に高容量を示す電極でも長期サイクルの間電極反応の可逆性を維持して一定の高容量を示すためには電極表面に形成される SEI の酸化分解を抑えること、そして活物質の分散性や表面凹凸など電極の微細構造が重要であることを明示した。次章以降の実験では、本章で得られた 0–0.65 V vs. Na の充放電の走査電位や 10 vol% メタノール水溶液をスラリー分散媒に用いるなど nano-Sn 電極の電池特性改善に必要な技術を用いて、実用化を念頭にマイクロメートルサイズの大きな Sn 粉末から作製した Sn 複合電極の評価を続けた。

ここまでの結果より、nano-Sn 電極は平均作動電位 0.34 V vs. Na, 600 mAh g<sup>-1</sup> 以上の高容量を安定に長期サイクル示すことが実証された。電池の高容量化により電極の活物質の量を減らすことができるため、電極の薄膜化、すなわち電池の小型化や軽量化が可能となる。さらに、高い電流密度での放電を行っても高容量は維持され、高出力特性が示された。このように、Sn 電極を適用することにより蓄電池の小型化や軽量化への実現することを本章で示した。

Figure 2. 27 は横軸に負極の活物質当たりの容量、縦軸に平均放電電圧をプロットしたものである。負極材は、平均放電電圧が低く容量が高い活物質に価値がある。そのため、この図の右下端にいくほど魅力的な材料といえる。また、右に書かれた 150 から 350 までの数

値とラインは、P2-タイプの  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$  を正極に用いたと仮定した時のフルセルにおける負極のエネルギー密度を示す。Figure 2.27 より、 $\text{Sn}/\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$  フルセルにおいて  $\sim 350 \text{ Wh kg}^{-1}$  のエネルギー密度が得られると計算され、リチウムセルの黒鉛  $\text{C}_6/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を電極としたフルセルの  $300 \text{ Wh kg}^{-1}$  より高いエネルギー密度が期待できることがわかった。Sn 電極の容量は、 $1600\text{--}1800 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示す P 電極と比較して小さいものの、放電電位が P 電極より低いため Sn 電極でも P 電極と同等のエネルギー密度が実現できることが示された。Sn は Na との合金化反応に伴い大きな体積変化を伴うものの、SEI の酸化分解・再形成を抑制する範囲での電気化学反応により高容量を長期サイクル示す材料であることが実証された。

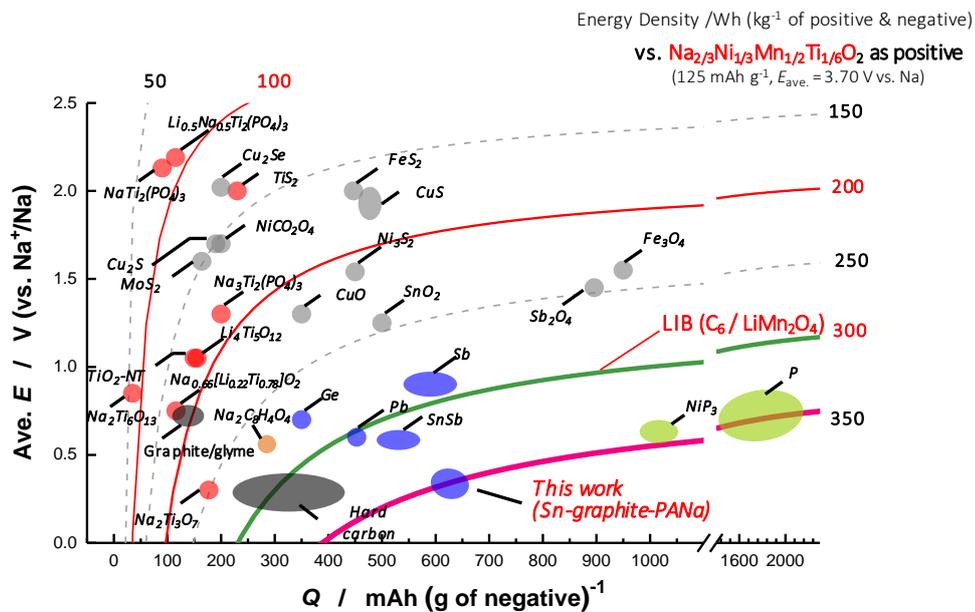


Figure 2.27 Na イオン電池用負極材料の平均放電電位とエネルギー密度および重量容量。

## 2.5 参考文献

- [1] S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.*, **21** (2012) 65.
- [2] B. Straumal, W. Gust, D. Molodov, *Journal of Phase Equilibria*, **15** (1994) 386-391.
- [3] Z.-J. Han, K. Yamagiwa, N. Yabuuchi, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, A. Kogure, T. Harada, S. Ishikawa, Y. Aoki, S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 3783-3795.
- [4] 村田哲雄, 松田好晴, *炭素*, **1980** (1980) 155-157.
- [5] Z.-J. Han, N. Yabuuchi, K. Shimomura, M. Murase, H. Yui, S. Komaba, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 9014-9020.
- [6] 二次イオン質量分析法, 丸善株式会社, 1999.
- [7] K. Khanari, M. Finšgar, *RSC Adv.*, **6** (2016) 62833-62857.
- [8] J. Wu, F.G. Risalvato, S. Ma, X.-D. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 1647-1651.
- [9] M. Iwasaki, H. Matsui, S. Matsui, C. Sugimoto, M. Hara, S. Ito, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **73** (2000) 535-540.
- [10] S. Komaba, T. Itabashi, M. Watanabe, H. Groult, N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A322-A330.
- [11] S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, K. Konno, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 13487-13495.
- [12] L. Baggetto, P. Ganesh, R.P. Meisner, R.R. Unocic, J.-C. Jumas, C.A. Bridges, G.M. Veith, *J. Power Sources*, **234** (2013) 48-59.
- [13] D.-H. Nam, T.-H. Kim, K.-S. Hong, H.-S. Kwon, *ACS Nano*, **8** (2014) 11824-11835.
- [14] L.D. Ellis, T.D. Hatchard, M.N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1801-A1805.
- [15] D.-H. Nam, K.-S. Hong, S.-J. Lim, T.-H. Kim, H.-S. Kwon, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 20086-20093.
- [16] J.M. Stratford, M. Mayo, P.K. Allan, O. Pecher, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek, K.W. Chapman, C.J. Pickard, A.J. Morris, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 7273-7286.
- [17] N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *ChemElectroChem*, **1** (2014) 580-589.
- [18] S.D. Beattie, T. Hatchard, A. Bonakdarpour, K.C. Hewitt, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A701-A705.
- [19] L.Y. Beaulieu, S.D. Beattie, T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A419-A424.
- [20] T. Mochizuki, S. Aoki, T. Horiba, M. Schulz-Dobrick, Z.-J. Han, S. Fukuyama, H. Oji, S. Yasuno, S. Komaba, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (2017) 6343-6355.
- [21] N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *ChemElectroChem*, **1** (2014) 580.
- [22] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, *J. Phys.*

*Chem. C*, **116** (2012) 1380-1389.

[23] N. Yabuuchi, K. Shimomura, Y. Shimbe, T. Ozeki, J.Y. Son, H. Oji, Y. Katayama, T. Miura, S. Komaba, *Adv. Energy Mater.*, **1** (2011) 759.

[24] Y. Okuno, K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Tateyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 8643-8653.

[25] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1659.

[26] M. Inoue, A. Murase, M. Sugiura, *Anal. Sci.*, **20** (2004) 1623-1628.

[27] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, *Chem. Mater.*, **27** (2015) 2591-2599.

[28] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A798-A801.

[29] T. Takamura, M. Saito, A. Shimokawa, C. Nakahara, K. Sekine, S. Maeno, N. Kibayashi, *J. Power Sources*, **90** (2000) 45-51.

[30] Y. Maruyama, T. Ebihara, H. Nishiyama, M. Suga, C. Sato, *J. Struct. Biol.*, **180** (2012) 259-270.



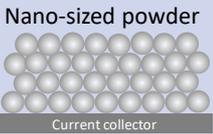
## 第3章

### ナトリウム半電池における micro-Sn 粉末複合電極の劣化機構

### 3.1 背景

第1章で述べたように、Snなどの14, 15族元素はNaの吸蔵・脱離反応により大きな体積変化を伴う。そのため、活物質の微粉化や充放電ごとに生じる電極合剤層の大きな内部応力により電極のクラックが発生する。その結果、電氣的に孤立した活物質が生じて容量劣化をおこすといわれている[1]。その対策として、大きな内部応力を緩和させるために他の金属との合金あるいは多孔質な黒鉛などを母材として14, 15族元素を内包する材料を活物質に用いる研究結果などが報告されている[2-4]。しかし、いずれの対策法も電極作製プロセスが複雑になり、そのうえ電極中の活物質の単位体積あたりの重量が減少するため得られる容量が小さくなるという欠点をもつ。第2章に記述したように、活物質にナノメートルサイズの粒子を選択することも対策の一つではある。しかし、**Figure 3.1**に示すように、ナノメートルサイズの粉末は高コストであるうえ嵩密度が低い。そのため、電極密度を上げることが難しく、電池の小型化に不利となる。さらに、微小粒子状物質の人体への影響が懸念されるので実用電池への適用は困難である。また、Snの表面積が大きくなるので見かけ上の電荷移動抵抗は小さくなるが、SEIを形成する際に生じる不可逆な容量が増加して電解液の分解がすすむなどの欠点をもつ。そこで、市販のLIBの電極作製の際に使用されているマイクロサイズのSn粒子を用いた複合電極の電極特性の調査を進めた。充放電に伴う体積変化の大きいSn電極で粒子径の大きい粉末を使用することは挑戦的ではあるが、第2章で得られた nano-Sn 電極との比較調査により電極反応の可逆性に優れ高容量を示す micro-Sn 複合電極の実現を目指した。

**Figure 3.1. micro-Sn 粉末使用の優位性**

	Electrode density	Surface area	Handling	Cost
 <p>Nano-sized powder</p>	Low Thick electrode	High → More electrolyte decomposition	Difficult	High
 <p>Micro-sized powder</p>	High	Small	Easy	Low

また、NIB 用 Sn 電極の集電体には軽量で安価な Al 箔を用いている。しかし、実用化されている LIB の炭素負極では一般に Cu 箔が集電体に使用されている[5]。そこで、Sn 電極の LIB への適用を踏まえ、NIB 用 Sn 電極に対しても耐腐食性の高い Cu 箔を micro-Sn 電極に適用することを試みた。その結果から集電体の違いが電極特性に及ぼす影響を調査した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 電極作製法

粒子径 150 nm 以下の nano-Sn 粉末あるいは 10  $\mu\text{m}$  以下の micro-Sn 粉末 (Sigma-Aldrich 社製), 平均粒子径が 3, 15, あるいは 30  $\mu\text{m}$  の鱗片状天然黒鉛 (SNO-3, SNO-15, SNO-30, SEC Carbon 社製) や AB (Strem Chemicals 製) の炭素導電剤, そして PANa (分子量 2,000,000 – 6,000,000, キンダ化学製) を Sn 粉末 : 炭素 : PANa = 8 : 1 : 1 (m/m) となるよう秤量してそれらを乳鉢で混合した後, 前章で述べた 10 vol% メタノール水溶液を用いてスラリーを調製した. このスラリーを Al 箔上にドクターブレード法にて塗工後, 直ちに 40, 80, または 150  $^{\circ}\text{C}$  の常圧オーブンおよび同温の真空オーブンでそれぞれ 1 日乾燥して電極シートを得た. ただし, 40  $^{\circ}\text{C}$  の常圧乾燥した場合のみ 80  $^{\circ}\text{C}$  で真空乾燥した. また, 高温下での保存の影響を調べるために, 次の方法で電極を作製した. micro-Sn 粉末 : 炭素 : AB : PANa = 8 : 0.5 : 0.5 : 1 (m/m) からなるスラリーを Cu 箔に塗工後, 直ちに大気中, 室温下で湿度 85% 以上に保った密閉容器の中に 1, 3, あるいは 7 日間静置した. その後 150  $^{\circ}\text{C}$  の真空オーブン中で乾燥してそれを電極シートとした. 2032 型コインセルの作製には, 電極シートから直径 10 mm の円板状に打ち抜いた電極を作用極, 薄く切り出した Na 金属 (関東化学製) を対極, 1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NaPF}_6$  の EC/DEC 溶液 (1 : 1 vol, バッテリーグレード, キンダ化学製) に添加剤として 2 vol% の FEC (バッテリーグレード, キンダ化学製) を加えたものを電解液として用いた. セパレータとしてポリオレフィン微多孔膜 (Toray 製) と 350  $\mu\text{m}$  厚のガラスフィルター (GB-100, ADVANTEC) を併用し, 露点 -85  $^{\circ}\text{C}$  以下に管理されたグローブボックス内で 2032 型コインセルを作製した. 活物質の積載量は約 1.6  $\text{mg cm}^{-2}$  であり, 比容量は Sn 粉末重量比をもとに求めた.

### 3.2.2 充放電試験

充放電試験はコインセルにておこない, 電池充放電試験装置 (TOSCAT-3100, 東洋システム製) を用いた. 初回サイクルのみ OCV から 0.03 V vs. Na まで 25  $\text{mA g}^{-1}$  の定電流で充電後, 充電開始から全充電時間が 40 時間になるよう 0.03 V vs. Na の定電位で充電し, その後 25  $\text{mA g}^{-1}$  で 0.65 V vs. Na までの定電流放電した. 2 サイクル以降は, 0 – 0.65 V vs. Na の電位範囲を 50  $\text{mA g}^{-1}$  の定電流で充放電した.

### 3.2.3 Sn 粒子表面積および粒子径測定

Sn 粒子の表面積は、吸着ガスに高純度窒素を用いたガス吸着法 (BET 法) にて算出した。BELSORP-mini II (日本ベル株式会社製) を用いて測定温度 77 K における吸着ガス等温線を作成し、単分子吸着量  $V_m$  と吸着ガス  $N_2$  の断面積から比表面積を求めた。また、粒度測定にはレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置である Partica mini LA-350 (堀場製作所製) を用い、超音波にて 10 vol%メタノール水溶液に分散させた micro-Sn 粒子の粒子径を測定した。

### 3.2.4 電極分析手法

充放電後、グローブボックス内でコインセルを解体して電極を取り出し、EC/DEC (1:1 vol) 溶媒、次いで DEC 溶媒で軽くすすぎ、充放電後の電極試料として以下の分析をおこなった。

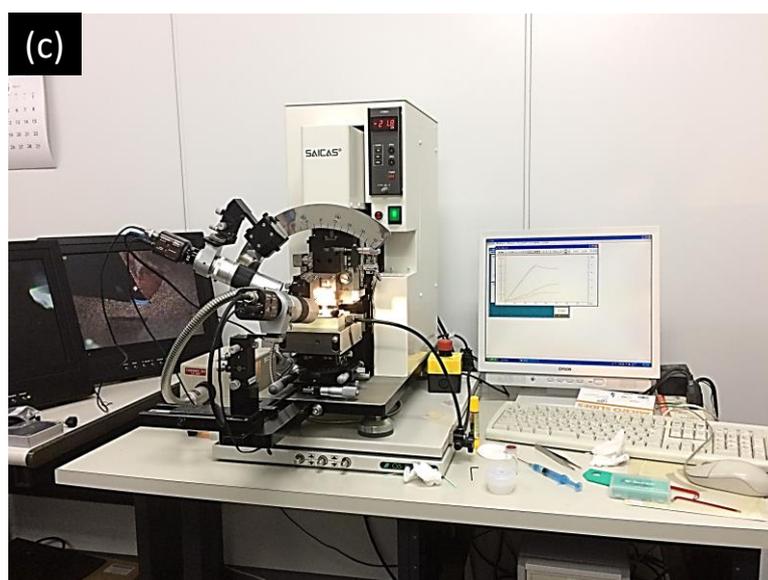
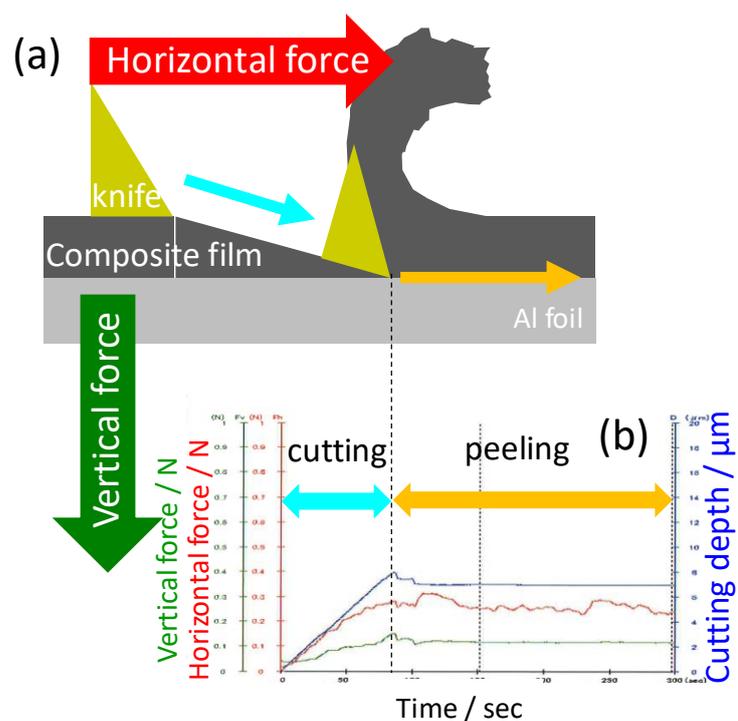
電極表面形状の観察に加速電圧 15 kV の SEM (JSM-7000FSH, 日本電子社製) を用いた。また、電極の断面形状の観察に収束イオンビーム (Focused ion beam; FIB, JIB-4500FE, JEOL 製) を搭載した SEM を用いた。30 kV の加速電圧の Ga イオンにて電極をエッチングしてその断面を加速電圧 5 kV あるいは 15 kV の SEM を用いて観察した。

電極の表面を分析するために HAXPES を用いた。大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL46X にて、励起 X 線エネルギー 7939 eV, 光電子検出角度 80°, アナライザーのパスエネルギーを 200 eV とし測定した。試料の移動は大気暴露を避けるために専用のトランスファーベッセルを用いた。さらに電極最表面の分析のために TOF-SIMS (PHI TRIFT V nanoTOF, アルバック・ファイ社製) を使用した。加速電圧 30 kV, 100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$  の測定エリアにドーズ量  $9.8 \times 10^{-11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  の  $\text{Au}_3^+$  クラスタイオンパルスビームを照射してフラグメント負イオンのマススペクトルを取得した。なお、試料の大気暴露を避けるために試料装着の際には専用のトランスファーベッセルを使用した。

Sn 粉末および未使用の電極の結晶構造の同定のために X 線回折装置 (Multiflex, リガク製) を用いた。X 線源には Ni フィルターで  $K_\beta$  線を除去した Cu 管球 (Cu  $K\alpha$ , 1.5405 Å) を使用して 30 mA 管電流, 40 kV 管電圧, ステップ幅 0.02° の条件で回折パターンを測定した。

電極合剤層の集電体からの剥離強度と合剤層のせん断強度を評価するために、斜め切削装置 (Surface And Interfacial Cutting Analysis System: SAICAS, DN-GS 型, ダイプラ・

ウィンテス社製) を使用した。SAICAS の原理図と外観写真を **Figure 3.2** に示す。SAICAS とは集電体から合剤層を切削剥離した時に切刃にかかる水平力から剥離強度を算出する手法である[6]。 **Figure 3.2(a)**の模式図のように、60°に切り込んだ切刃を用いて水平方向



**Figure 3.2** SAICAS の (a) 原理図, (b) サンプル切削中に切刃にかかる垂直力と水平力の推移の一例, (c) 装置外観.

と垂直方向の二軸運動させながら合剤層を切削する。合剤層と集電体の界面に到達すると層の硬度が異なるため **Figure 3. 2(b)**の図に示すように垂直力や水平力に大きな変化が観察される。その時点より垂直方向の運動をロックして界面に平行な一軸運動に変えて集電体界面から合剤層を切削する水平力  $F_H$  (N) を測定した。切刃の刃幅を  $w$  (mm) とすると、剥離強度  $P$  ( $\text{kN m}^{-1}$ ) は**(3. 1)**式より与えられる。

$$P = F_H / w \quad (3. 1)$$

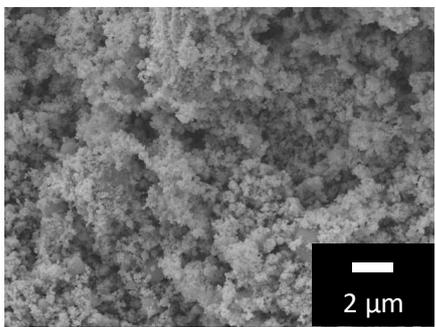
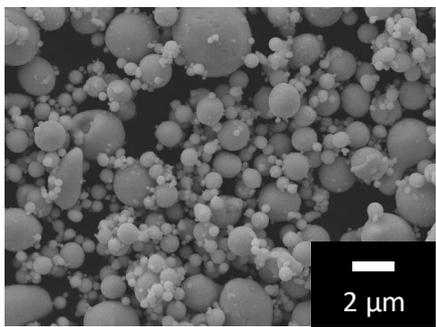
また、合剤層の膜厚が界面に達する移動距離と切刃の角度から求められるので、膜厚の半分の厚みのところで切刃にかかる垂直方向の運動をロックし、水平方向の運動に切り替えて切削した時点からの水平力を(3.1)式より算出した強度を合剤層の機械的強度とした。測定は、大気圧、室温、水平速度  $2 \mu\text{m sec}^{-1}$ 、垂直速度  $0.1 \mu\text{m sec}^{-1}$  の定速度モードにて窒化ホウ素製の  $60^\circ$  に切り込んだ  $1 \text{ mm}$  幅の切刃を用いた。これらの条件の下 DEC 溶媒を吸液させた未使用電極を切削して得られた水平力から剥離強度およびせん断強度を算出した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の電極特性の比較

使用した Sn 粉末の SEM 像と BET 法より得られた質量単位当たりの Sn 粒子表面積を **Figure 3.3** に示す。micro-Sn 粒子は nano-Sn 粒子と同様に球状で平均粒径は 1–2  $\mu\text{m}$  であった。また、nano-Sn, micro-Sn 粒子の比表面積は、それぞれ 5.6, および 1.1  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  であり、両者に約 5 倍の差があることを確認した。

この 2 種類の Sn 粉末のいずれかを用いて質量比 Sn 粉末：鱗片状黒鉛：PANA = 8 : 1 : 1 の条件で作製したスラリーを 80°C 乾燥して電極を得た。**Figure 3.4** には、nano-Sn 粉末を用いた nano-Sn 電極と micro-Sn 粉末を用いた micro-Sn 電極の初回充放電曲線を示す。**Figure 3.4 (a)** の充電曲線より nano-Sn 電極では 0.38, 0.18, 0.07, そして 0.03 V vs. Na の 4 つの明瞭な電位平坦部が見られた。これらの電位平坦部をそれぞれ Plateau 1, 2, 3, そして 4 と称すると、micro-Sn 電極では Plateau 2, 3, 4 は観察されるものの Plateau 1 は欠落している。さらに、Plateau 3 までの両電極の充電容量に差がないのに対して、Plateau 4 の長さは micro-Sn 電極の方が長く、その充電容量分 micro-Sn 電極のほうが大きな充電容量を示した。また、**Figure 3.4 (b)** の放電曲線を比較すると、両電極ともに 0.18, 0.28, そして 0.56 V vs. Na の 3 つの電位平坦部が観察される。低電位側からそれぞれ Plateau 4', 3', そして 2' と称すると、Plateau 4', 3', 2' は各々 Plateau 4, 3, 2 の逆反応であることが

	nano-Sn	micro-Sn
SEM images		
surface area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	5.6	1.1

**Figure 3.3** nano-Sn 粉末と micro-Sn 粉末の SEM 像と比表面積.

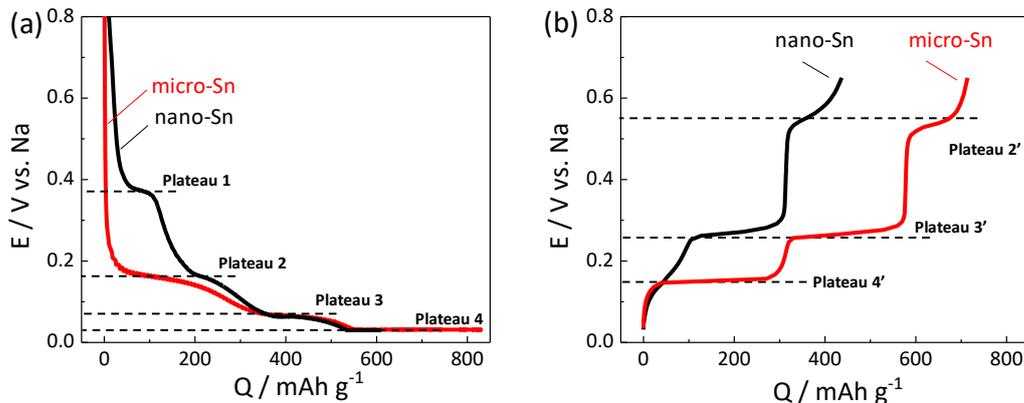


Figure 3.4 nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の初回サイクルの (a) 充電曲線, (b) 放電曲線.

報告されている[7,8]. Plateau 4'の電位平坦部の長さの違いを除けば nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の電位平坦部の数や電位は同じで, 同様の  $\text{Na}_x\text{Sn}$  の脱合金化反応が進行していると考えられる. **Figure 3.5** にこれらの電極の合金化・脱合金化反応を 100 回繰り返した時の電気化学的特性を示す. 第 2 章でも述べたように, **Figure 3.5(a)** の nano-Sn 電極の充放電曲線は 0.65 V vs. Na を上限電位としたため, サイクル間の充放電曲線形状の相違がほぼなく, 約 600  $\text{mAh g}^{-1}$  の高容量を 100 サイクルにわたり維持する高い可逆性の電極反応を示す. これに対して, **Figure 3.5(b)** の micro-Sn 電極はサイクルを重ねると充放電曲線形状に変化が見られ, 容量が大きく減少し電池寿命に相違が観られた. また, **Figure 3.5(c)** の放電容量特性から, micro-Sn 電極は初回から 15 サイクル前後までは nano-Sn 電極より高い容量を示すものの, その後のサイクルで急激に容量が減少していることがわかる. **Figure 3.5(b)** の micro-Sn 電極の充放電曲線を 15 サイクル前後で比較すると, 容量が減少した 20 および 30 サイクルでは Plateau 4 の消失とともに放電容量が減少している. 活物質の体積が最大となる Plateau 4 の  $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$  への合金化反応が進まないことが放電容量減少の原因と考えられる. サイクルを重ねても電位平坦部の分極は見られないため電極堆積物による抵抗の増加とは考えにくい. さらに, **Figure 3.5(d)** のクーロン効率より, nano-Sn 電極の初回クーロン効率は 72%であるのに対して, micro-Sn 電極は 86%と向上し, さらに 2 サイクル以降は両電極ともに 98%と同じ値を示していることから micro-Sn 電極の容量減少の原因が電解液分解とは考え難い.

以上のように, Sn 電極の特性は Sn 粒子径に大きく影響を受けることが明らかとなった. そこで, micro-Sn 電極の電極特性向上のためにこれらの相違が生じた原因を nano-Sn

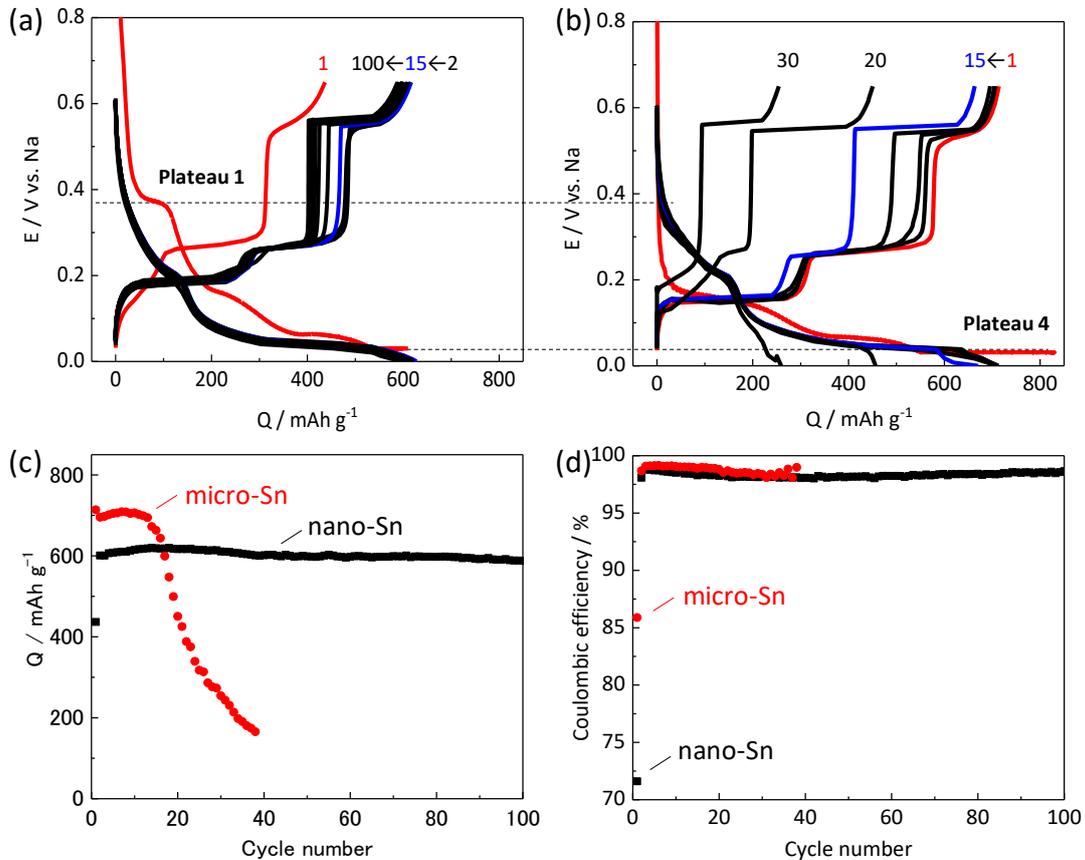
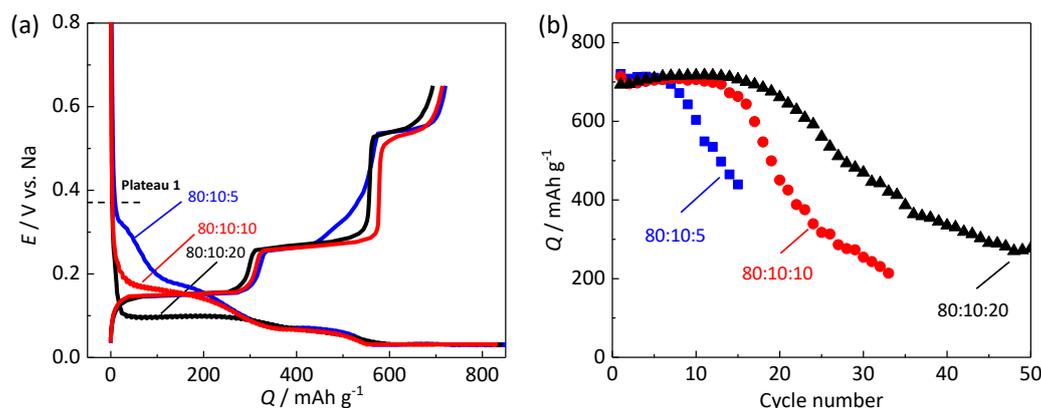


Figure 3.5 nano-Sn 電極 と micro-Sn 電極の充放電サイクル特性： (a) nano-Sn 電極の充放電曲線, (b) micro-Sn 電極の充放電曲線, (c) 放電容量特性, (d) クーロン効率.

電極との比較より調査した。Figure 3.4(a)で述べたように、micro-Sn 電極では Plateau 1 が出現しない。これは、micro-Sn 粒子の表面積が nano-Sn 粒子と比較して 1/5 小さく、バインダーが micro-Sn 粒子を厚く被覆するため電解液の分解が抑えられたものの、過電圧が生じて電極反応が低電位側にシフトしたことによるものと推察される。そこで、初回充電において micro-Sn 電極の Plateau 1 が現れないこととバインダーの Sn 被覆率との関係を明らかにするために、Sn 粉末および黒鉛重量比を固定してバインダー比を変えた micro-Sn 粉末：粒子径  $3 \mu\text{m}$  鱗片状黒鉛：PANA = 80：10：X (X = 5, 10, あるいは 20 (m/m)) の条件で作製した電極の電気化学的特性を比較した。なお、塗工後のスラリー乾燥温度は  $80^\circ\text{C}$  とした。Figure 3.6 にそれらの電極特性を示す。Figure 3.6(a)の初回サイクルの充放電曲線ではバインダー比率に依存なく、全ての電極において充電容量は約  $840 \text{ mAh g}^{-1}$ 、放電容量は  $700 \text{ mAh g}^{-1}$  を示した。しかし、Plateau 1 に相当する電位ショルダーはバイン

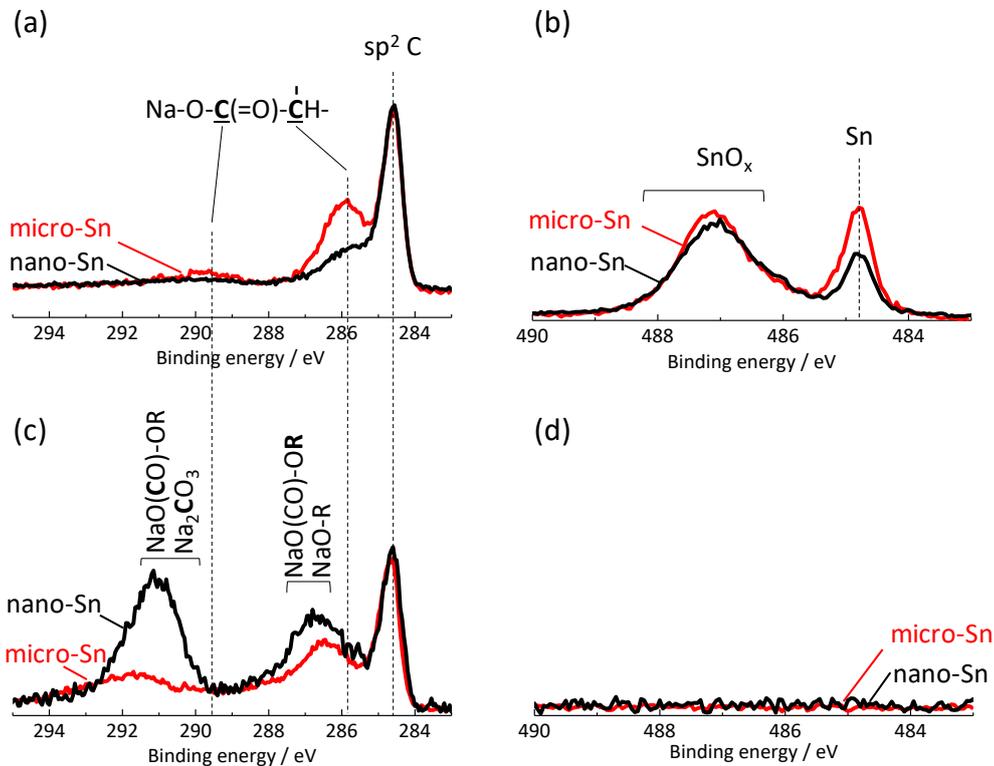


**Figure 3. 6** PANa バインダー比率の異なる micro-Sn 粉末電極の初回サイクル充放電特性：  
(a) 充放電曲線, (b) 放電容量特性.

ダー比率が高くなるほどより低い電位に出現する傾向が認められた。高分子バインダー PANa の含有率が高くなるにしたがい Sn 粒子を被覆するバインダー層が厚くなるため電極の抵抗が増加する。そのため、初回サイクルの還元電位 0.4 – 0.05 V vs. Na 間に観察される電位平坦部の低電位化は分極によるものと考えられる。この結果より、**Figure 3.4(a)** の Plateau 1 は分極によって低電位側にシフトしたものと判断される。また、**Figure 3.6(b)** に示した放電容量特性では PANa の比率が低いほどサイクル数増加とともに放電容量が低下していることから、寿命特性は Plateau 1 の電位に影響を受けるのではなくバインダーによる合剤層の結着力あるいは機械的強度に支配されていると考えられる[9]。

Plateau 1 が分極により低電位側にシフトしているならば、電極表面は SEI で被覆されていると推測される。その検証のために HAXPES および TOF-SIMS を用いて電極表面を分析した。

HAXPES は、励起された硬 X 線を照射して発生した光電子の運動エネルギーより電極表面から 10 nm 程度までの化学結合状態の知見が得られる表面分析法である[10]。**Figure 3.7** に、未使用電極、初回サイクル後の nano-Sn、そして micro-Sn 電極の C 1s および Sn 3d<sub>5/2</sub> スペクトルを示す。これらのデータは鱗片状黒鉛の sp<sup>2</sup> 混成軌道に由来する 284.6 eV のピークで校正されている[10]。**Figure 3.7(a)** の未使用電極の C 1s スペクトルから 285.9 eV の -CH<sub>2</sub>-CH-COONa や 289.6 eV の -CH<sub>2</sub>-CH-COONa のピーク強度が nano-Sn 電極よりも micro-Sn 電極のほうが強いことがわかる。これらのピークは PANa に由来するものであるため、充放電前の micro-Sn 電極は比較的厚いバインダーで覆われていると判断される。

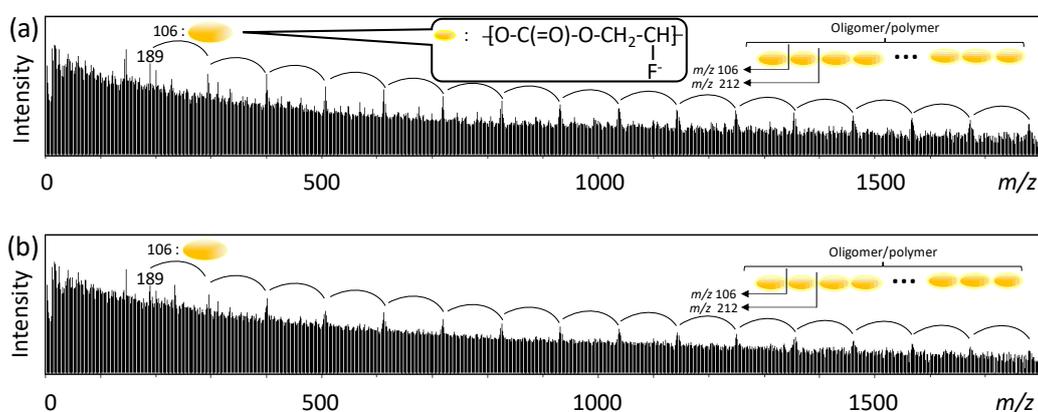


**Figure 3. 7** nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の HAXPES スペクトル： (a) 未使用電極の C 1s スペクトル , (b) 未使用電極の Sn 3d<sub>5/2</sub> スペクトル, (c) 初回サイクル後の C 1s スペクトル , (d) 初回サイクル後の Sn 3d<sub>5/2</sub> スペクトル.

**Figure 3. 7(b)**の未使用電極の Sn 3d<sub>5/2</sub> スペクトルでは、両電極から Sn 金属や Sn 酸化物のピークが確認できるのに対して、**Figure 3. 7(d)**の初回サイクル後では、両電極ともこれらのピークが検出されなかった。さらに、**Figure 3. 7(c)**の C 1s スペクトルより、電解液や添加剤の分解由来物であるナトリウムアルコキシドや炭酸ナトリウム、そしてカーボネート化合物などが検出されたため、初回サイクル後の両電極表面はこれら堆積物で被覆されていることがわかる[11]。さらに、黒鉛に対するこれらナトリウムアルコキシドなどのピーク強度比が micro-Sn 電極のほうが低いため、micro-Sn 電極では比較的電解液の分解が抑えられ堆積物は薄いと考えられる。これは、**Figure 3. 5(d)**に示した初回クーロン効率が nano-Sn 電極より micro-Sn 電極のほうが高いこととも整合性がある。Sn 粒子径の違いが PANa バインダーの Sn 被覆状態に相違をもたらし、バインダー被覆率の高い micro-Sn 電極は初回数サイクルの間、高いクーロン効率や nano-Sn 電極より高い容量を維持していたと考察される。

さらに、TOF-SIMSにより電極表面から1 nm前後の領域を分析して堆積層の最表面の状態を調べた[12]. **Figure 3.8**に初回サイクル後と容量が劣化した20サイクル後のmicro-Sn電極のTOF-SIMS負イオン測定モードより得られたマスペクトルを示す. 両電極において $m/z$  189より $m/z$  106のモノマーが結合したオリゴマー/ポリマーを示すフラグメントイオンが観察された. このオリゴマー/ポリマーは**Figure 2.18(b)**に示したnano-Sn電極の15サイクル後のものと一致していた. そのため、高容量を示した初回サイクル後と容量が減少した20サイクル後のmicro-Sn電極そして高容量を維持していた15サイクル後のnano-Sn電極の3つの電極上にそれぞれに形成された堆積層の最表面に質的な差はないといえる. 第2章でも記述したように、このオリゴマー/ポリマーは電解液に浸漬しただけでは形成されず電気化学反応により初めて形成されるものである. 上限電位を0.65 V vs. Naに規制した充放電においてSEIは安定に存在し、電解液の分解を抑制してサイクル特性の向上に寄与する[13]. そのため、このオリゴマー/ポリマーの存在はNaとの合金化・脱合金化反応の高い可逆性を左右する重要なSEIの一部と考えられる.

このように、初回サイクル後のmicro-Sn電極と高容量を長期サイクル維持するnano-Sn電極のSEIに本質的な差がないことから、micro-Sn電極の初回充電でPlateau 1が0.38 V vs. Naに出現しないことや初回クーロン効率がmicro-Sn電極のほうが優れるのは高分子バインダー-PANaの厚い被覆の影響と考えられる. 機能性バインダーであるポリマーの厚い被覆は抵抗成分となるため分極を生じさせるものの、Sn粒子全体を被覆して人工SEIのような振る舞いをするため電解液の分解を抑制すると考えられる. さらに、**Figure 3.8(b)**に示すように、容量が減少した20サイクル後のmicro-Sn電極からも同じオリゴマー



**Figure 3.8** micro-Sn電極のTOF-SIMS負イオンマスペクトル：(a)初回サイクル後、(b)20サイクル後.

/ポリマーのフラグメントイオンが検出されたことから、容量が大きく減少した micro-Sn 電極の最表面をオリゴマー/ポリマーを含む堆積物が被覆していることがわかった。つまり、上限電位を 0.65 V vs. Na に制限したにもかかわらず micro-Sn 電極は劣化した。劣化後の電極の表面は SEI で被覆されていることが示された。そのため、Figure 3.5 の micro-Sn 電極反応の可逆性の低下は SEI の劣化が原因である可能性は低いと考察される。この考察は、先にも述べたように Figure 3.5(d) に示した micro-Sn 電極のクーロン効率が 15 サイクル以降でも変化していないこととも合致する。

Figure 3.5(c) に示した放電容量特性より、nano-Sn 電極の初回容量が約 420 mAh g<sup>-1</sup> と 2 サイクル以後の 600 mAh g<sup>-1</sup> より小さく、その上、micro-Sn 電極の初回容量 710 mAh g<sup>-1</sup> と比較しても非常に小さいことがわかる。Figure 3.4(a) で述べたように、nano-Sn 電極は初回充電における Plateau 4 の電位平坦部で得られる容量が小さく、それが放電容量に差が生じた主因である。nano-Sn 電極の初回の充電容量が小さくなった原因を調べるために Figure 3.9 に充電時間と充電容量のプロットを示す。充電開始から 0.03 V vs. Na までの定電流モードで充電している間は当然ながら両電極間の充電容量は同じであり、充電開始から 22 時間の定電流モードで約 550 mAh g<sup>-1</sup> の容量を示している。しかし、その後の 0.03 V vs. Na における定電圧充電に移った 22–40 時間の間で両電極間に約 200 mAh g<sup>-1</sup> の充電容量の差が生じていることがわかった。この差の原因を明らかにするために還元電流値

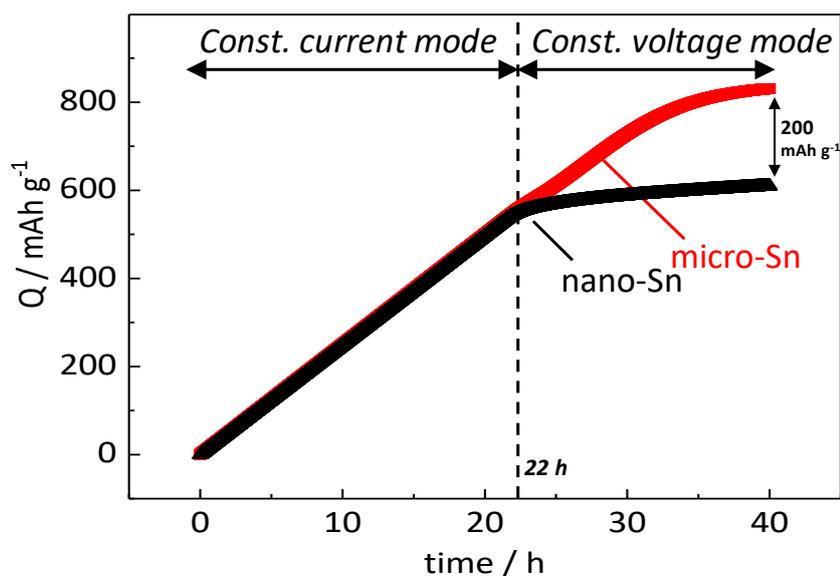


Figure 3.9 nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の初回充電容量の時間変化.

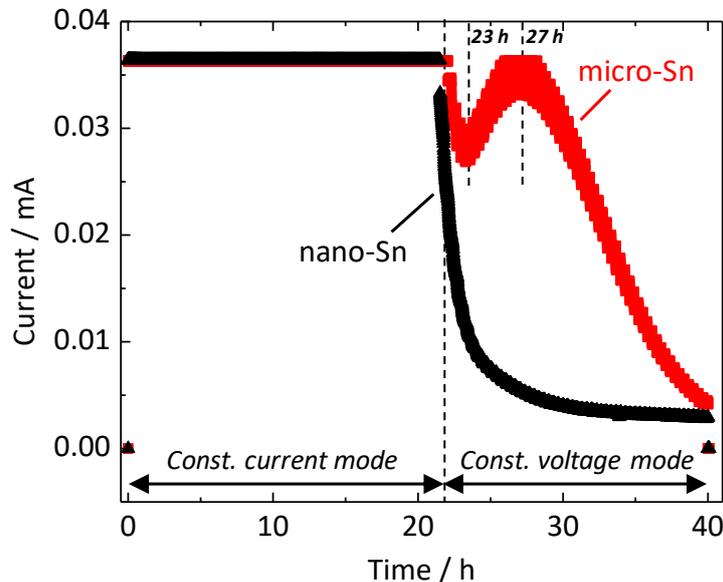


Figure 3.10 nano-Sn 電極と micro-Sn 電極の初回充電電流密度の時間変化.

の時間変化を Figure 3.10 に示す. nano-Sn 電極は定電圧モードにおいて急激に電流が減少したのに対して, micro-Sn 電極は電流が減少した後に一度増加し, その後再び減少するという変化を示した. 定電流モードでは電流を一定に設定しているため当然ながら電流は一定, つまり反応速度が一定となる. Figure 3.4 などこれまで示してきた充放電曲線から明らかのように, Sn 電極の場合, 定電流モードでは電位平坦部は二相反応を示し, その電位において反応可能なものがなくなると次の反応へ移行するため充電では電位が低下して放電では上昇する. 一方, 定電圧モードでは電圧は一定に設定され電流が可変となり, その電位において反応するものがなくなるとともに電流が減少する. Figure 3.10 において micro-Sn 電極は定電圧モードに切り替わるのと同時に電流が急激に減少し, その後, 充電開始から 23 時間後の時点から電流が上昇し始めた. これは新たな反応に移行したためと考えられる. そして 27 時間後以降は反応物が徐々に減少し, 再度電流値が漸減したと考察される. つまり, micro-Sn 電極で観察された電流増加は新たな合金相が生成する反応への移行を示し, その合金相の生成反応が遅いことを示唆している. なお, このような micro-Sn 電極の挙動は充電反応の進行に伴う Sn の体積膨張により電氣的に孤立していた Sn 粒子との導電パスが確保されて充放電に関与できる Sn 粒子が関与した可能性も考えられるものの, 再現性を考慮するとその可能性は低い.

これらの結果から、nano-Sn 電極でも電気化学的な反応速度を遅くすれば充電容量が増加すると考えられたので電流密度が容量に与える影響を調べた。Figure 3. 11 に nano-Sn 電極の初回充放電曲線の電流密度依存性を示す。Figure 3. 11(a)の充電曲線より、Plateau 1, 2, そして3のそれぞれの電位は電流密度が高くなるにつれて低くなり、高い電位の平坦部ほど分極が顕著になることがわかる。また、充電容量に着目すると Plateau 3 が現れるまでの容量は電流密度に依存なく約 350 mAh g<sup>-1</sup>と同じ値である。しかし、Plateau 3 の長さは 5 mA g<sup>-1</sup> で 200 時間の定電圧充電の電流密度が最も低い場合に最も長くなり、充電容量がわずかに増加した。このことから、高い電流密度では Plateau 3 および 4 の電極反応が非常に遅い、あるいは分極が大きく反応がおこりにくいと推察される。一方、Figure 3. 11(b)の放電曲線に着目すると、電流密度が 5 mA g<sup>-1</sup> より高い場合にはほぼ同じ放電曲線となり有意差はない。しかし、電流密度 5 mA g<sup>-1</sup> の定電流および 200 時間の定電圧充電の場合にそれよりも高い電流密度の時にショルダー状であった Plateau 4' が電位平坦部へと変化して放電容量が約 50 mAh g<sup>-1</sup> 増加した。これらの結果と Figure 3. 10 での議論を踏まえると、Plateau 4 の反応が遅く電流密度が最も低い 5 mA g<sup>-1</sup> の場合に 0.03 V vs. Na で長時間定電圧モードを維持していたため Plateau 4' が出現したと考察する。このように nano-Sn 電極でも定電位モードの設定時間を延ばすと充電容量が増加することがわかった。しかし、Figure 3. 11 の実験で用いた全てのセルを 2 サイクル以降 50 mA g<sup>-1</sup> の定電流充放電した長期サイクル試験の結果を示した Figure 3. 12 から、電気化学的な反応から得られる

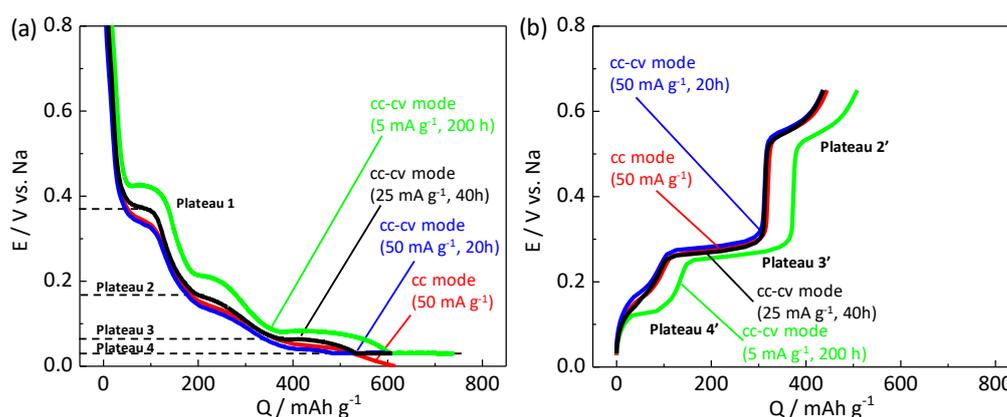
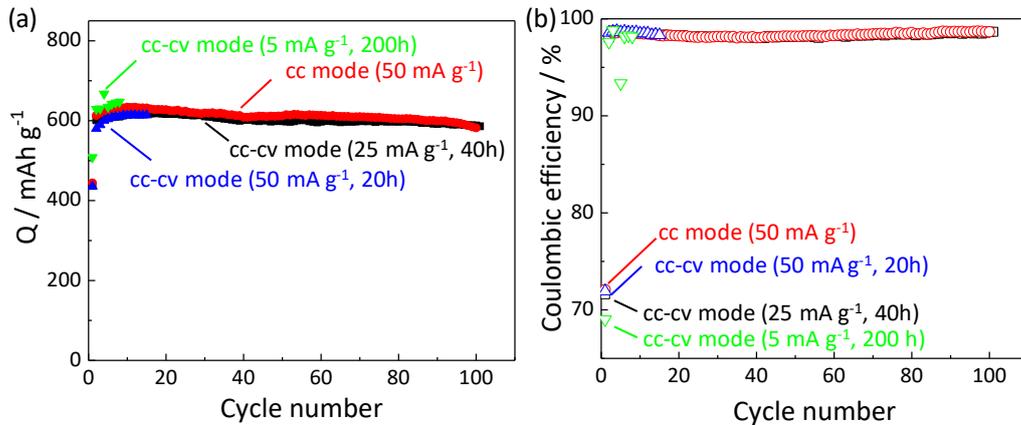


Figure 3. 11 nano-Sn 電極における各電流密度による初回サイクルの (a) 充電曲線, (b) 放電曲線。図中キャプションの括弧内の電流値は電流密度, 時間は定電位モードの全充電時間を示す。



**Figure 3.12** 初回充電条件のみを変えた nano-Sn 電極の充放電サイクル特性：(a) 放電容量特性, (b) クーロン効率. 図中キャプションの括弧内の電流値は電流密度, 時間は定電位モードの全充電時間を示す.

容量に顕著な差はないことが示された. つまり, 初回サイクルの低電流密度の充放電による初期活性化のような効果はなく, 初回容量の差はその後の放電容量特性に影響しないことが明らかとなった.

また, **Figure 3.5(c)**より, micro-Sn 電極は 2–15 サイクルでは nano-Sn 電極より 100 mAh g<sup>-1</sup> ほど高い約 700 mAh g<sup>-1</sup> の容量を示している. この容量の差は, **Figure 3.13** の Sn 粉末や Sn 電極の XRD パターンにから明らかのように, Sn 粒子径により自然酸化物 SnO<sub>x</sub> の量に差があり, nano-Sn 電極は micro-Sn 電極と比較して実質的な Sn 量が少ないためである. また, Sn の自然酸化物は主に SnO や SnO<sub>2</sub> であるが, SnO や SnO<sub>2</sub> が Na とコンバージョン反応を示すことを Okada らが報告している[14]. 下記に示す(3.2), (3.3)式より Na<sub>2</sub>O が生成し, それが Sn 粒子の凝集を防いで Sn の体積変化を和らげると述べている.



ファラデー則より計算される理論容量は, (3.2)式, (3.3)式から SnO および SnO<sub>2</sub> それぞれ 398, 711 mAh g<sup>-1</sup> と算出され, Sn の 847 mAh g<sup>-1</sup> より低い. nano-Sn 粒子の表面積が大きいため nano-Sn 電極のほうが自然酸化物を多く含み, 初回サイクルの容量が低くなったと考えられる. さらに, 導電剤との接続がうまく取れないほど小さい Sn 粒子が nano-Sn 電極に多く含まれることも小さな容量を示した一因と考えられる. 以上の結果から, micro-Sn 電極の電極劣化の原因が初回サイクルの Plateau 1 の有無や SEI を含む電極表面被膜の違いによるものではないことが明らかとなった.

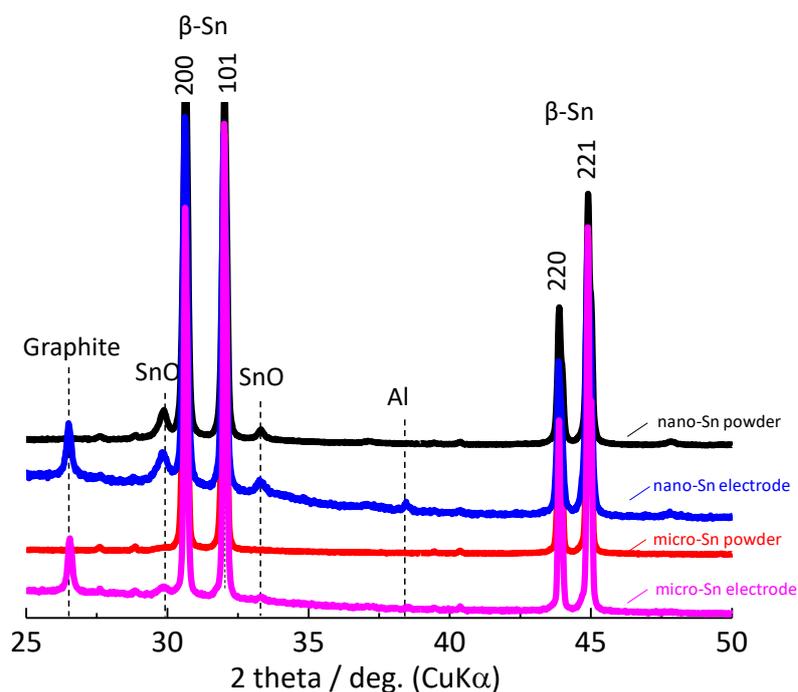


Figure 3. 13 nano-Sn 粉末および micro-Sn 粉末とそれぞれの充放電前の Sn 電極の XRD パターン。

### 3.3.2 micro-Sn 電極劣化メカニズム

初回の充放電反応に相違はみられたものの、それらは主にバインダーの Sn 被覆率の違いから生じ、寿命特性劣化の要因ではないことがわかった。そこで、Na 吸蔵・脱離反応の可逆性が 15 サイクル以降に劣化した機構を解明するために電極の微細構造に着目した。Figure 3. 14(a)および(b)に nano-Sn 電極、micro-Sn 電極の未使用電極表面の SEM 像を示す。丸く白いものは Sn 粒子、黒いフレーク状のものは 3 μm の鱗片状黒鉛である。両電極とも充放電前の電極はクラックのない平滑な表面形態を有し、大差はない。Figure 3. 14(c), (d)の未使用電極の断面 SEM 像より、nano-Sn 電極は微細な空隙が発達しているのに対して micro-Sn 電極は緻密で空隙が少ないことがわかる。図中矢印に示したように前者より後者の合剤層の膜厚は薄く、空隙の発達度合いを反映している。さらに、合剤層と集電体の接着面積は空隙の少ない micro-Sn 電極のほうが大きく、接着強度は micro-Sn 電極のほうが高いと推察される。また、Figure 3. 14(e)は容量が 400 mAh g<sup>-1</sup> に減少した 20 サイクル後の micro-Sn 電極表面の SEM 像と FIB 装置を用いて切り出した電極の断面 SEM

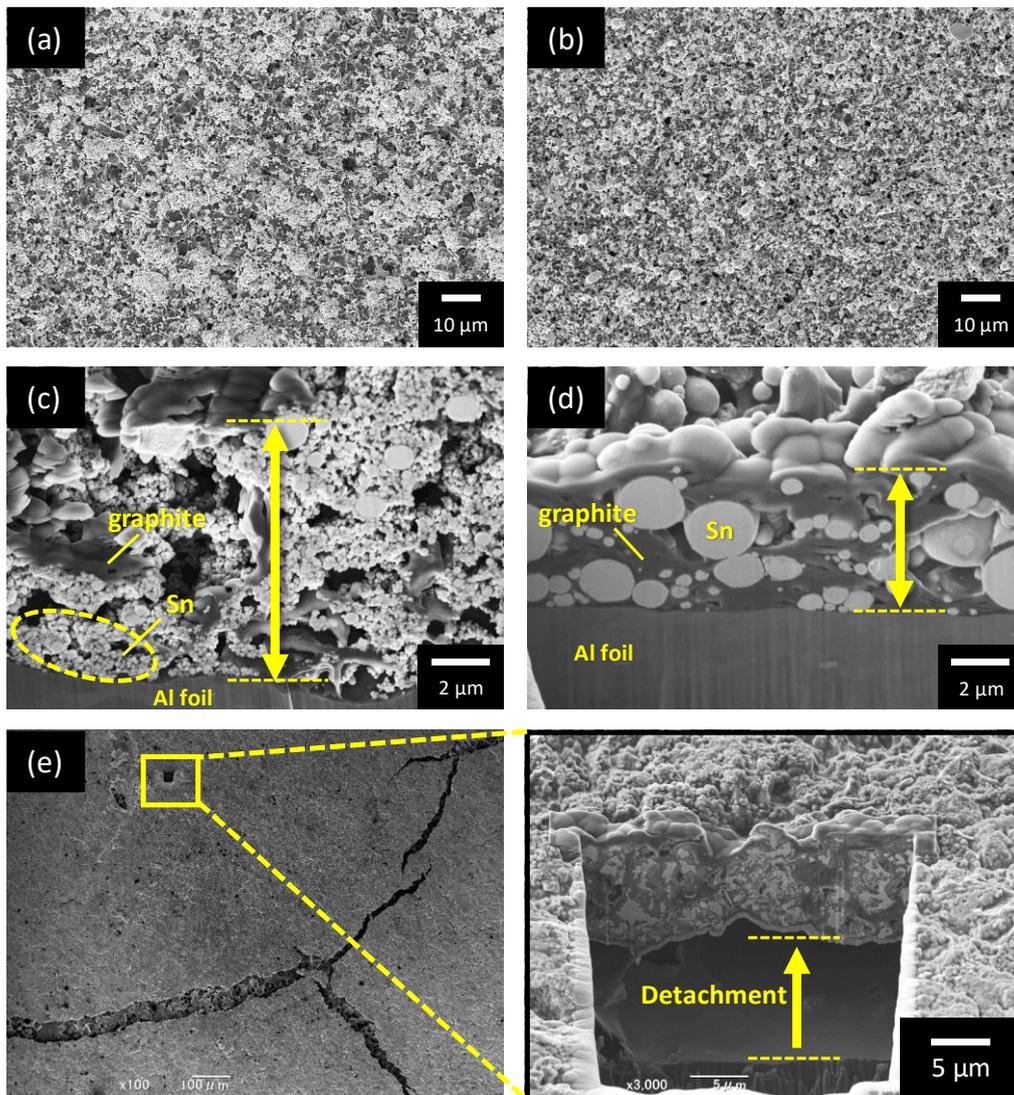


Figure 3.14 nano-Sn 電極および micro-Sn 電極の SEM 像： (a) 未使用 nano-Sn 電極, (b) 未使用 micro-Sn 電極の平面 SEM 像, 充放電前の (c) 未使用 nano-Sn 電極断面, (d) 未使用 micro-Sn 電極断面, (e) 20 サイクル後の micro-Sn 電極の表面および断面。

像である。電極表面の SEM 像から電極に大きなクラックが観察され、また断面 SEM 像より集電体から合剤層が剥がれている様子が確認された。さらに、充放電前は球状であった Sn 粒子はその原形をとどめておらず、微粉化している様子が観察された。高い接着強度が予想された micro-Sn 電極であるが、予想に反して合剤層の剥離が観察された。そこで、両電極の剥離強度と合剤層の機械的強度を SAICAS にて確認した。通常、電極の剥離強度を評価する際に粘着テープを試料に張り付けて接着強度を測定するピーリング試験が行われる。しかし、本実験で用いた合剤層は Al 箔集電体との接着強度が高く、合剤層

を Al 箔から引きはがすことができなかった。そこで、Son らが LIB の電極の接着強度を調査する際に用いた SAICAS 法にて測定した[15]。この測定は溶液中での測定が可能であるため、より実際のセルに近い状態の剥離強度が測定できる。

**Table 3.1** に DEC 溶媒中における未使用の nano-Sn 電極および micro-Sn 電極の SAICAS 法より得られた合剤層の Al 集電体からの剥離強度と合剤層の機械的強度を示す。DEC 溶媒中で試験をおこなったのは、実際のセル中の状態を模するためである。SAICAS 法により得られた nano-Sn 電極の剥離強度と塗膜の機械的強度はともに  $0.11 \text{ kN m}^{-1}$  であったのに対して、micro-Sn 電極ではそれぞれ 0.27 および  $0.28 \text{ kN m}^{-1}$  であった。**Figure 3.14(d)** に示すように予想通り合剤層が緻密で集電体との接着面積が大きい micro-Sn 電極のほうが nano-Sn 電極の 3 倍近い合剤層の剥離強度および機械的強度を示した。しかし、それに反して micro-Sn 電極の剥離が観察されたことから、合剤層の空隙が剥離に影響していると考えた。Sn 粒子が Na と合金化する際に大きく体積膨張して内部応力が発生する。空隙があれば合剤層にかかる内部応力を緩和できるが、緻密な膜の場合にはその内部応力が合剤層に直接かかる。つまり、緻密な micro-Sn 電極は内部応力を緩和できなかったため剥離したのではないかと考えた。

### 3.3.3 micro-Sn 電極特性

合金系負極は充放電に伴う活物質の体積変化が大きく、活物質の微粉化や電極のクラックが生じて電極特性が劣化するといわれている[1]。Sn/Na<sub>3.75</sub>Sn 系では体積変化が約 5.2 倍と特に大きく、活物質の体積変化が電池特性に及ぼす影響は非常に大きい[16]。**Figure 3.14(c), (d)** に示したように、Sn 粒子径により電極の合剤層のマイクロレベルの構造が異

**Table 3.1** SAICAS 測定による合剤層の膜厚，剥離強度，および機械的強度。

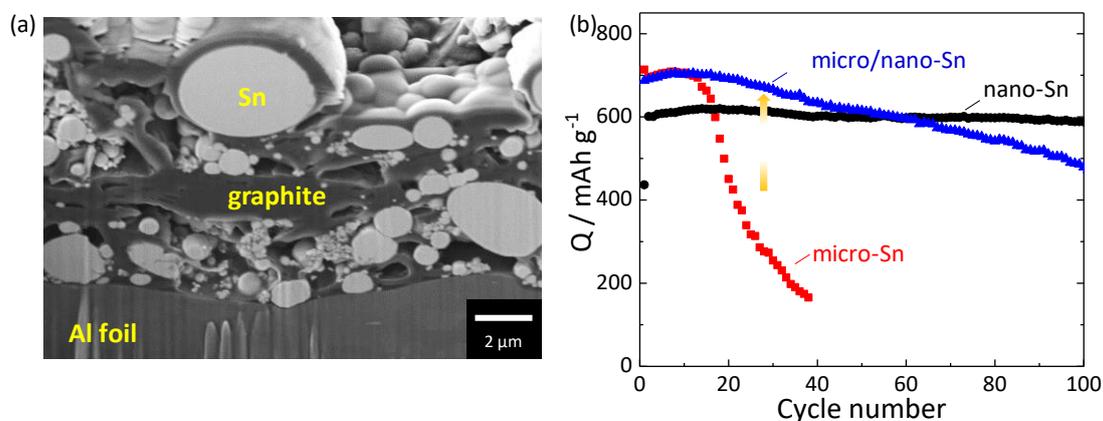
	Composite layer thickness / $\mu\text{m}$	Peeling strength / $\text{kN m}^{-1}$	Mechanical strength / $\text{kN m}^{-1}$
nano-Sn	9.6	0.11	0.11
micro-Sn	7.1	0.27	0.28

なることが明らかとなった。同じ膜厚、同じ空隙率の合剤層にかかる内部応力は Sn 粒子径が大きいほうが大きくなるため電極は劣化しやすくなる。micro-Sn 電極は粒子径が大きいことに加え合剤層が緻密で空隙率が低いため内部応力が緩和されることなく直にかけ電極の剥離が生じたのではないかと推察される。この仮説が成立するのであれば、micro-Sn 電極の合剤層の構造を nano-Sn 電極のような多孔質なものにして Sn の体積変化により生じる内部応力を軽減すると電極特性が向上することが期待される。そこで、**Figure 3. 14(c), (d)**に示した両電極の空隙量の違いは主に下記の 2 つの理由によるものと考えられる。

- ① 一般的にナノ粉末材料は嵩高い粉末であり、その嵩高さが電極にそのまま反映された。
- ② **Table 3. 1**に示したように nano-Sn 粉末は micro-Sn 粉末よりも比表面積が大きいためバインダーをより多く吸収し、それにより Sn 粒子を被覆するバインダーの厚い層の形成が抑制できた。

つまり、スラリー中の固体粒子の表面積の違いによるバインダー被覆率の相違が関与していると推察された。

そこで、micro-Sn 電極の活物質の表面積を補填するために、micro-Sn 粉末と nano-Sn 粉末を混合した micro/nano-Sn 電極 (micro-Sn 粉末 : nano-Sn 粉末 : 粒子径 3  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : PANa = 7 : 1 : 1 : 1 (m/m)) を作製した。未使用の micro/nano-Sn 電極の断面 SEM 像を **Figure 3. 15(a)**に示す。 **Figure 3. 14(d)**に示した micro-Sn 電極と比較して空隙量が増加しているこ



**Figure 3. 15** (a) micro/nano-Sn 未使用電極の断面 SEM 像, (b) 80 °C 乾燥により作製した nano-Sn 電極, micro-Sn 電極, および micro/nano-Sn 電極の放電容量特性.

とが確認できる。さらに、micro/nano-Sn 電極の放電容量特性を **Figure 3. 15(b)**に示す。100 サイクル後でも約 500 mAh g<sup>-1</sup> の容量を維持しており、nano-Sn 電極の特性には及ばないものの電池寿命が大幅に向上した。この結果は Sn の平均粒子径の低下による内部応力の減少の他に、合剤層の空隙率が高くなると電極反応の可逆性が向上することをも示唆する。そこで、合剤層の作製方法を見直した。Sn 粉末は micro-Sn 粉末そしてバインダーは PANa と固定した場合、**Figure 2. 1** に示した電極作製プロセスの中で合剤層の微細構造に影響する工程は導電剤の粒子径そしてスラリー乾燥温度と考えられる。そこで、これら導電剤の粒子径やスラリー乾燥温度が合剤層の空隙率などの電極の微細構造や電極特性へ及ぼす影響を調査した。

はじめにスラリー乾燥温度について調べた。**Figure 3. 16** にスラリーを異なる温度で乾燥した未使用 micro-Sn 電極の断面 SEM 像を示す。乾燥温度が高くなるにしたがい合剤層の空隙が多くなり膜厚が増加、さらに電極の表面凹凸が小さくなっていることがわかる。SEM 像から算出した合剤層の膜厚と黒鉛と Sn の密度を空隙率の概算は乾燥温度 40, 80 °C の場合は両者ともに 13%, 150 °C の場合は 22% となり、スラリー乾燥温度が空隙率に影響することがわかった。スラリー分散媒であるメタノール水溶液の沸点より高い温度で乾燥すると瞬時に合剤層の最表面が乾燥、固化することなどが影響したと考えられる。これらの電極の放電容量のサイクル依存性を **Figure 3. 17(a)** に示す。150 °C 乾燥で作製した多孔質な電極は、40 °C や 80 °C で乾燥した緻密な電極より高い 600 mAh g<sup>-1</sup> の容量を長期サイクル維持している。**Figure 3. 15** 同様、合剤層の空隙率が高いほど電池寿命が改善する傾向がみられた。40 あるいは 80 °C 乾燥で作製した電極の容量変化のサイクル依存性が同じであるが、これは 40 °C の大気中の乾燥後に 80 °C の真空乾燥をしたため 80 °C の熱履歴の影響と考察される。

**Figure 3. 15(b)** および **Figure 3. 17(a)** の結果を空隙率と容量維持率との関係として整理したものを **Figure 3. 17(b)** に示す。ただし、容量維持率は各電極の 2 サイクル目を基準とした 30 サイクル目の容量比として算出した。この図から空隙率が高いほど 30 サイクル目の容量維持率が高いという傾向が示された。しかし、容量改善傾向が示されたものの、150 °C の電極でも 25 サイクル以降は容量が減少傾向に転じている。空隙率が上がり Sn の体積変化による内部応力の影響が幾分緩和された一方で、大きな空隙の形成により集電体と合剤層の接着面積が小さくなったため接着強度が低下したことが一因と推察される。次に導電剤である炭素材の電極特性への影響について調査した。micro-Sn 電極に混合する炭素材料の空隙量への影響を調べた結果を **Figure 3. 18** に示す。ここではナノ粉末の炭

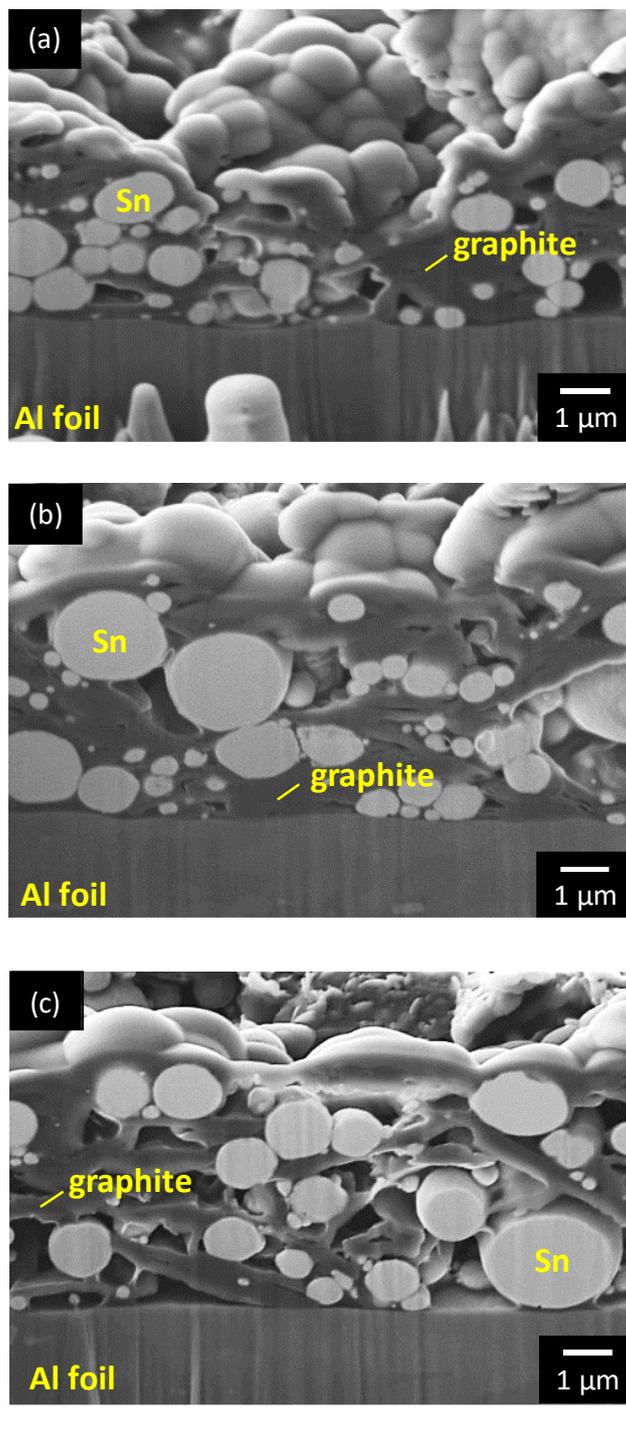


Figure 3.16 異なる乾燥温度で作製した未使用 micro-Sn 電極の断面 SEM 像： (a) 40 °C, (b) 80 °C, (c) 150 °C.

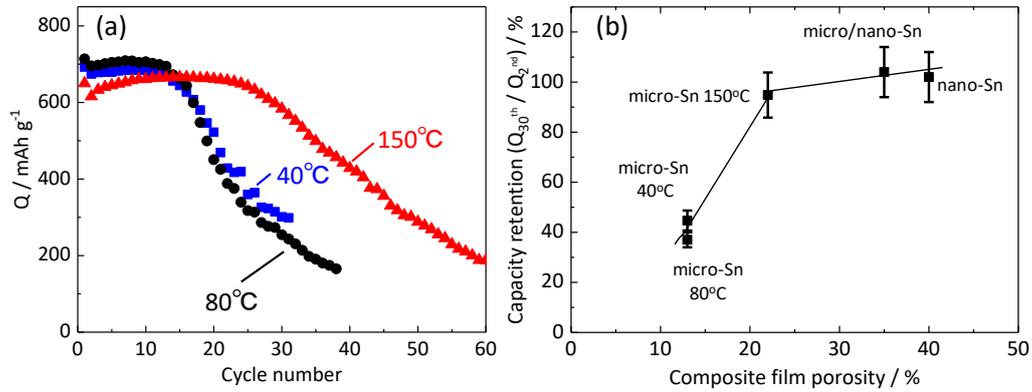


Figure 3.17 異なるスラリー乾燥温度で作製した micro-Sn 電極の充放電サイクル特性：(a) 放電容量特性, (b) 合剤層空隙率と 2 サイクル目に対する 30 サイクル後の容量維持率の関係.

素剤である AB と鱗片状黒鉛との混合を検討した. 鱗片状黒鉛と AB の同量混合 (1 : 1, m/m) の他に, 比較のために導電剤に鱗片状黒鉛あるいは AB のみを使用し, micro-Sn 粉末 : 導電剤 : PANA = 8 : 1 : 1 (m/m) のスラリーを 150°C で乾燥して電極を作製してその電

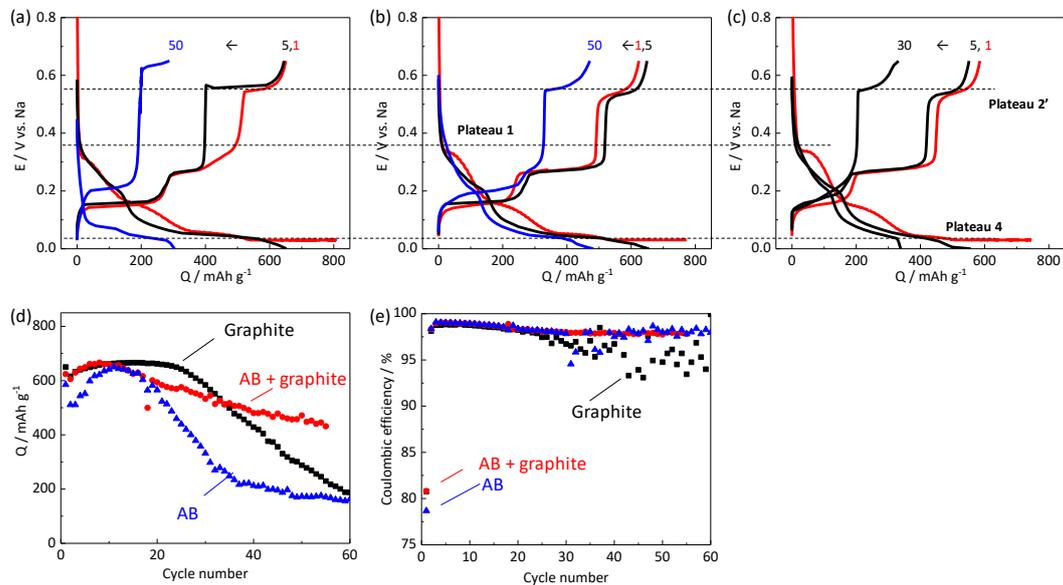


Figure 3.18 micro-Sn 粉末 : 炭素材 : PANA = 8 : 1 : 1 (m/m) スラリーを 150°C 乾燥にて作製した電極の充放電サイクル特性の炭素材料種の違いの影響：(a) 鱗片状天然黒鉛, (b) 鱗片状天然黒鉛 : AB = 0.5 : 0.5 (m/m), (c) AB を炭素材として使用した電極の充放電曲線, (d) 放電容量特性, (e) クーロン効率.

極特性を評価した。Figure 3. 18(a)に示した鱗片状黒鉛のみを導電剤とする電極の充放電曲線はすでに Figure 3. 17 の 150℃ 乾燥として示した結果である。基本的には、すべての電極において Sn と Na の合金化・脱合金化反応による同様の電位ステップが得られた。しかし、Figure 3. 18(d)に示した放電容量特性は、AB のみを導電剤として使用した電極は 15 サイクル以降、黒鉛のみの場合は 30 サイクル以降にそれぞれ急激な容量減少を示し、寿命特性に相違がみられた。これに対して、黒鉛と AB を併用した電極は電極反応の可逆性が向上して 50 サイクルの間 400 mAh g<sup>-1</sup>以上の容量を示した。また、Figure 3. 18(d), (e)において、黒鉛のみあるいは AB のみを用いた電極が 30 サイクル以降急激に容量減少するとともにクーロン効率のばらつきが大きくなるのに対して、両者を併用したものはほぼ一定のクーロン効率を示した。これらの結果から、150℃ 乾燥により空隙が発達、黒鉛と AB を併用により小さな粒子である AB が隣接する粒子間の電氣的接続の維持やバインダーの吸収、そして鱗片状黒鉛がマイクロメートルオーダーの導電ネットワークを維持し、これらの相乗効果によって電池特性が改善されたと考察された。

鱗片状の黒鉛が多粒子間の導電ネットワークの維持の役割を果たしているのであれば最適な黒鉛粒子径が存在することが考えられる。そこで、これまで用いてきた平均粒径 3 μm の鱗片状の黒鉛導電剤のほかに粒子径 15 μm や 30 μm の 3 種類の鱗片状黒鉛を用いて黒鉛導電剤の粒径の電池特性への影響を比較した。当然ながら、導電剤の大きさの効果は活物質の粒子径との関係において決まるものであり、ここでは活物質を micro-Sn 粉末に固定し、Figure 3. 18 で電極反応のサイクル安定性が向上した micro-Sn 粉末：鱗片状黒鉛：AB：PANA = 8：0.5：0.5：1 (m/m) 電極において調査した。充放電試験の結果を Figure 3. 19 に示す。Figure 3. 19(a)の 3 μm と Figure 3. 19(b)の 15 μm の黒鉛を用いた場合は比較的

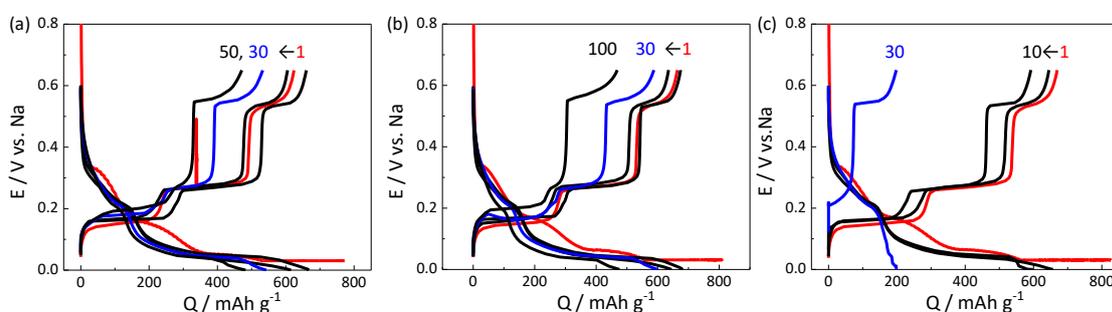


Figure 3. 19 粒子径の異なる鱗片状天然黒鉛を用いた micro-Sn 電極の充放電曲線： (a) 3 μm, (b) 15 μm, (c) 30 μm.

可逆性の高い電極反応を示し、中でも 15  $\mu\text{m}$  の黒鉛を用いた電極は 100 サイクル後でも 470  $\text{mAh g}^{-1}$  の容量を安定に維持して電極の高い可逆性を示した。一方、Figure 3. 19(c)の 30  $\mu\text{m}$  の黒鉛を用いた電極では初回サイクルでは他の粒子径と同様に 650  $\text{mAh g}^{-1}$  を越える高い容量を示したものの、20 サイクル後にはわずか 300  $\text{mAh g}^{-1}$  と急激に容量が減少し電極特性の向上には至らなかった。micro-Sn 電極における鱗片状黒鉛は電極内の導電ネットワークの維持や合剤層の微細構造を形成するのに重要な因子である。その粉末の粒径は電極合剤層内部の初期の状態における電極構造のみならず充放電過程において体積が大きく変化する挙動も含めた最適値が存在すると考えられ、本実験の中では 15 $\mu\text{m}$  の黒鉛が最適と結論付けた。

ここまでの結果を総合すると、可逆性の高い電極反応を示す micro-Sn 電極の作製条件は、「10 vol%のメタノール水溶液を用いて分散した micro-Sn 粉末：15  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛：AB：PANA=8：0.5：0.5：1 (m/m) の組成のスラリーを Al 集電体に塗布し 150 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥する」というものである。その未使用の micro-Sn 電極の断面 SEM 像と電極特性を Figure 3. 20 に示す。Figure 3. 20 (a)に示す電極の断面 SEM 像から、最適化後の micro-Sn 電極は空

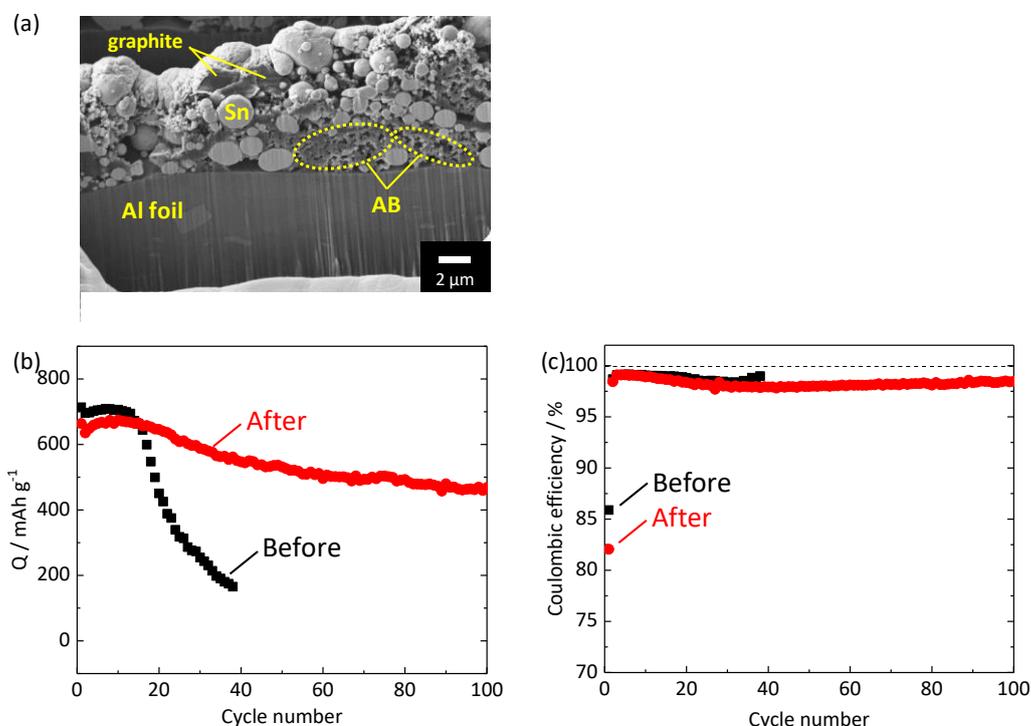
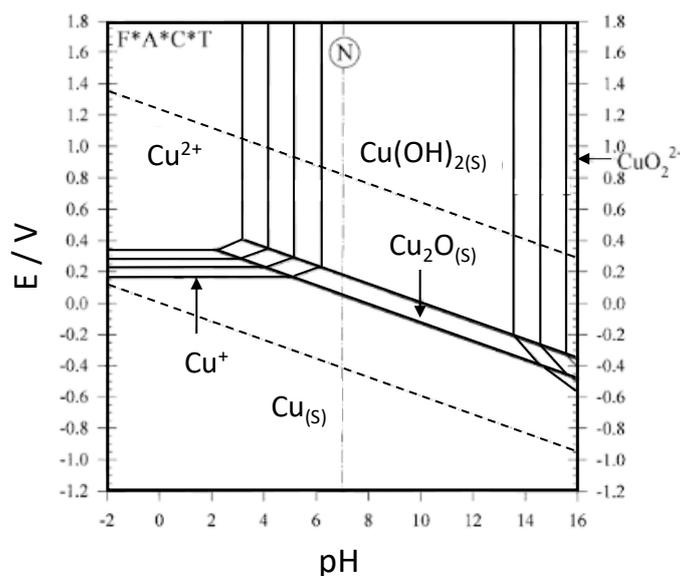


Figure 3. 20 (a) 最適化した未使用電極の断面 SEM 像, (b) 最適化前後の micro-Sn 電極の放電容量サイクル特性と (c) クーロン効率.

隙が多く、鱗片状黒鉛で形成された大きな空隙を微粉末の AB が適度に埋めて **Figure 3. 14(c)**に示す nano-Sn 電極を模した電極であることがわかる。 **Figure 3. 16(c)**の AB を併用していないものと比較して集電体との接着面積が大きいことから接着強度が改善されたと推察される。さらに、Sn 粒子を被覆するように AB が存在することから電極の低抵抗化に加えサイクル毎に生じる Sn の体積変化による粒子同士の凝集と癒合を抑制していると考えられる。この電極のナトリウム金属半電池における充放電試験を行ったところ、 **Figure 3. 20(b)**に示す放電容量特性より、最適化後の電極は電極反応の可逆性が改善されて高い容量を 100 サイクル後も維持することがわかった。 micro-Sn 粉末を用いた複合電極でも合剤層の微細構造を最適化すれば高容量を示す可逆的な電極反応が長期サイクル進行することが明らかとなった。なお、 **Figure 3. 20(c)**の初回クーロン効率が最適化前の micro-Sn 電極（micro-Sn 粉末：3  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛：PANA = 8 : 1 : 1 (m/m)) よりも低いのは、表面積の大きい AB による電解液の分解のためと推察される。 AB の代替に比表面積の小さなカーボンブラック系の導電剤を利用すれば改善されるものと思われる。

### 3.3.4 Cu 箔を集電体とする Sn 複合電極の特性

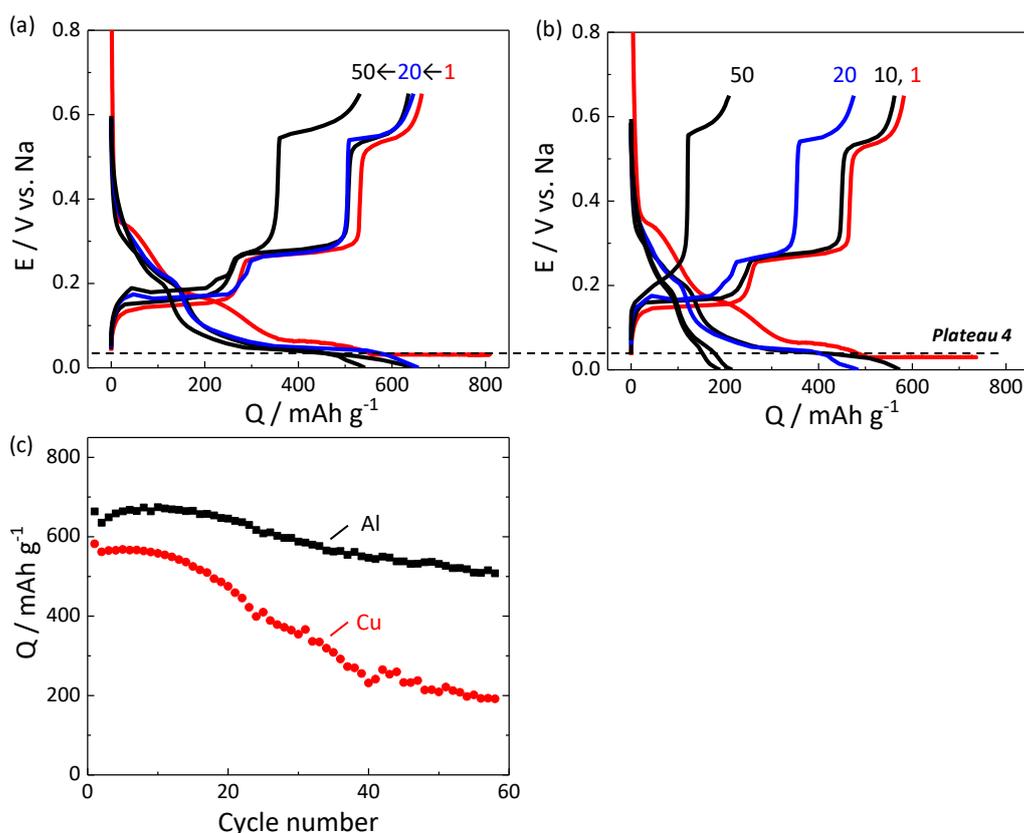
**Figure 3. 21** に示す電位-pH 図から明らかなように、Cu はイオン化傾向が小さく腐食しにくいいため Al 箔を集電体とする電極よりも取り扱いやすい[17]。しかし、その反面、



**Figure. 3. 21** Cu-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図.

集電体の表面は平滑なままのため、被着体の凹凸部分にスラリーが入り込み接着強度があがるアンカー効果の期待は低く、接着強度に劣ることが予測される。そこで、Cu 箔集電体の micro-Sn 電極の特性を調べ、Al 箔を集電体とする電極との容量やその維持率などの電気化学的特性の差異を明らかにしてその機構の解明と改善を目指した。

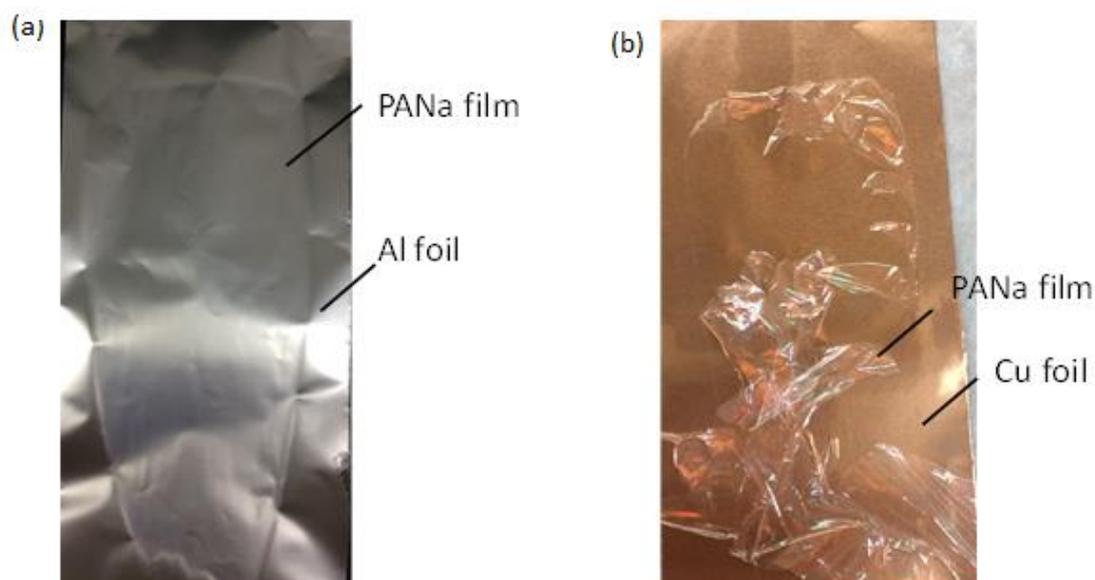
これまでの実験で最適化した micro-Sn 電極の Al 箔の集電体を Cu 箔に代えた micro-Sn 電極のナトリウムセルの電極特性を **Figure 3. 22** に示す。 **Figure 3. 22(a), (b)** に示す充放電曲線から、Cu 箔電極は充放電反応の可逆性が低下し始める 10 サイクルまでは Al 箔を集電体とする電極の充放電曲線の形状と差異はなく同様の合金化反応が進行していると推察される。しかし、20 サイクル以降より Cu 箔電極は活物質の体積が最大化する Plateau 4 の長さが短くなり充電容量が減少している。また、 **Figure 3. 22(c)** の放電容量特性から Cu 箔電極の容量は 20 サイクル以降の容量減少量が大きくなり、50 サイクル後には Al 箔を集電体とする電極の容量の 1/3 の 200 mAh g<sup>-1</sup> まで低下した。 ここには示していないが、



**Figure. 3. 22** (a) 最適化した micro-Sn 電極の充放電曲線, (b) Cu 箔集電体電極の充放電曲線, (c) 放電容量特性.

20 サイクル後のセルを解体したところセパレータに着色等の変化はなかったものの、Cu 箔を集電体とする電極の合剤層は形状を維持したまま全て集電体から剥離していた。そのため、合剤層の機械的強度は高いけれども集電体との接着性が弱いことが電極特性劣化した一因と考えられた。第 2 章に記したように、micro-Sn 電極用のスラリーは pH 8.6–10.8 の塩基性を示し、**Figure 2.5** に記述したように、micro-Sn 電極は大気中の水分を吸収して Al 箔は腐食する[18]。そのため、micro-Sn 電極用のスラリーを Al 箔上に塗工した後、直ちに高温で乾燥して腐食を防止している。しかし、腐食を完全に抑制することは多分に不可能であり、集電体の最表面の自然酸化膜は少なくとも腐食していると推察される。そのため、最表面がごくわずかに溶解して凹凸を形成し、そこにスラリーが入り込むアンカー効果により合剤層と集電体の接着性が増すと考えられる。一方、Cu 箔電極では Cu の耐食性が高いためスラリーによる腐食はおこらず平滑な Cu 箔の表面がそのまま維持される。そのため、合剤層との接着強度が低く、内部応力により剥離が生じて容量の低下に至ったと考えられる。

PANa と集電体との接着性を観察するために、PANa 水溶液を Al 箔あるいは Cu 箔にそれぞれ塗工して 150°C の大気圧乾燥により PANa 膜を作製した。**Figure 3.23** に示す外観より、Al 箔上に塗工した PANa 膜は強固に接着していたのに対して、Cu 箔上の PANa 膜



**Figure. 3.23** 150 °Cで乾燥した PANa 膜と金属箔の結着性：(a) Al 箔, (b) Cu 箔.

は形成されていたものの、乾燥器のドアの開閉の弱い風圧で Cu 箔から剥離した。この結果から、Figure 3. 22 において Cu 箔を集電体とする電極の充放電特性が劣っていたのは PANa バインダーの弱い接着強度による合剤層剥離のためと考えられる。

### 3.3.5 高湿度保存により作製した micro-Sn 複合電極の電極特性

Guyomard らは、pH 3 に調整した CMC のナトリウム塩をバインダーとする Si 電極用のスラリーを Cu 箔に塗工し室温下で 24 時間乾燥した後に高湿度雰囲気下に数日間静置、その後 100 °C で乾燥して作製した電極の特性を報告している[19]。このように高湿度雰囲気下に数日間静置する工程を「maturation」と称し、バインダーが Si 粒子間の接触部に移動あるいは Cu 箔集電体が腐食して結着性が上がりサイクル特性が向上すると報告している。同様の処理は古くから鉛電池の電極製造工程において「熟成」として用いられている[20]。ここでは、用語の混乱を避けるために、スラリーを Cu 箔に塗工後直ちに室温、高湿度雰囲気の密閉容器内に数日保存することを「高湿度保存」と称する。これらの事例を参考にして同じ合金系負極である micro-Sn 電極を高湿度保存により作製した電極の特性への影響を調べた。実験項にも記載したように、スラリーを高湿度雰囲気中で保存し、その後 150°C の真空乾燥により電極を作製した。電極シートの外観は通常の方法で作製したものと差異はなかった。

Figure 3. 24 に高湿度保存日数の異なる電極の充放電サイクル特性を示す。1 日、あるいは 7 日間の高湿度保存では放電容量の劣化は改善しなかったのに対して、3 日間高湿

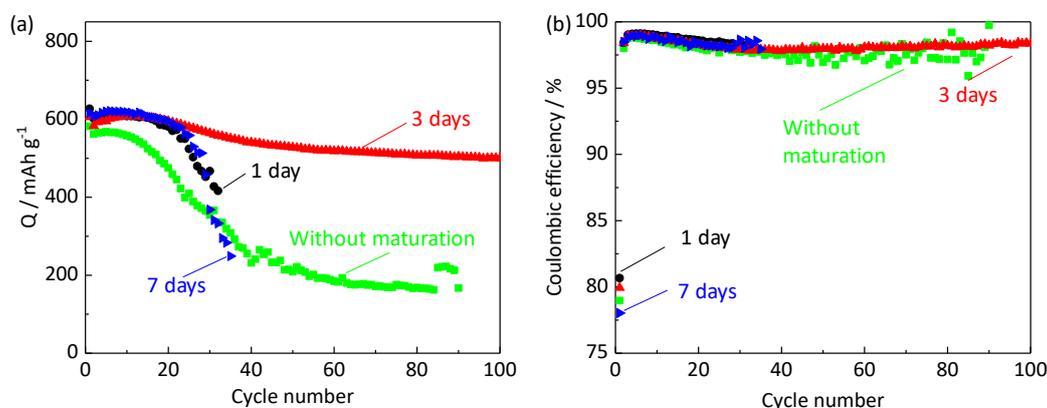


Figure 3. 24 高湿度保存にて作製した micro-Sn 電極の充放電サイクル特性：(a) 放電容量特性, (b) クーロン効率.

度保存した電極のサイクル毎の容量減少量が小さくなった。高湿度雰囲気中に塩基性スラリーを適当な時間 Cu 箔と接触させて作製した電極の特性が向上することが示された。85%以上の高湿度下でスラリーの溶媒が徐々に蒸発して pH 濃度が上がり、長時間のスラリーと Cu 箔との接触によりその界面がごくわずかに腐食し、そのアンカー効果によって接着強度が上がったと推察される。この現象は、Figure 3. 21 の電位-pH 図よりスラリー pH が 13.5 以上になれば起こりうるということがわかる。Figure 3. 25 に Figure 3. 22 に示した Al 箔、あるいは Cu 箔集電体の最適化 micro-Sn 電極、そして Figure 3. 24 に示した 3 日間の高湿度保存した電極の電気化学的特性の比較を示す。Figure 3. 25(a) の放電容量特性から Cu 箔を集電体とする電極でも 3 日間の高湿度保存により Al 箔を集電体とする電極と遜色のない容量が得られることが示された。また、Figure 3. 25(b) のクーロン効率も集電体の金属依存による有意差は高湿度保存により同等レベルになることが確認された。

本項の実験結果では 85%以上の湿度の下 3 日間保存した電極において電極特性の向上が観察された。しかしながら、Cu 箔の表面状態を変化させるのに必要とする時間は湿度やスラリーの pH などにより異なるためこれらの条件には注意が必要である。また、Sn のように充放電の過程において体積変化の大きな活物質を用いる電極においては活物質粉末の粒径や形状はもちろんのこと、電極合剤中の導電剤やバインダーも電極性能の発現と安定性に対して極めて重要であることは広く知られている。本項においては、電極集電体もそれらに劣らず重要であることを明示した。

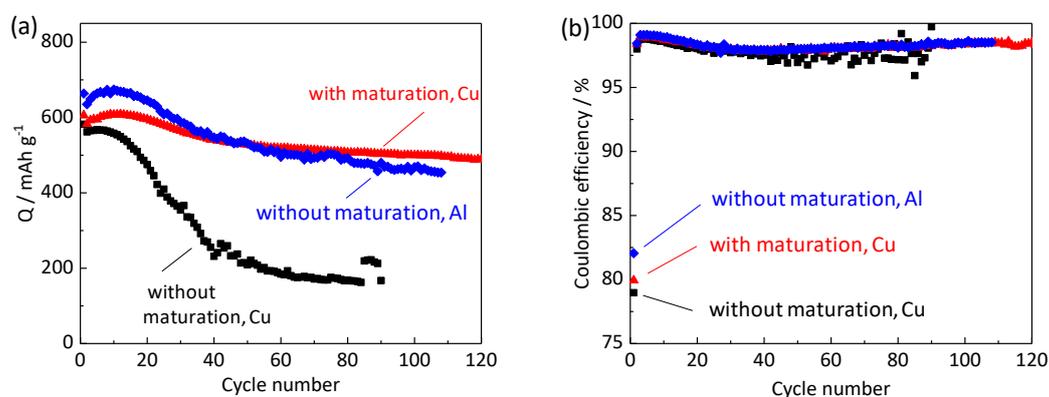


Figure 3. 25 最適化前後の micro-Sn 電極の充放電サイクル特性：(a) 放電容量特性, (b) クーロン効率。

### 3.4 本章のまとめ

nano-Sn 電極は多孔質な合剤層を持ち、充放電に伴う Sn の体積変化による内部応力を緩和するため優れた電池特性を示すことを明らかにした。一方、micro-Sn 電極は合剤層が緻密なことから充放電による大きな内部応力が直接合剤層にかかり、その疲労により剥離して急激な容量劣化をおこしていた。micro-Sn 電極の電池特性向上を目指し、PANa バインダーを用いた micro-Sn 電極合剤層の作製法を検討した結果、鱗片状天然黒鉛と AB のように粒径の異なる 2 種類の炭素導電剤の併用とスラリー乾燥温度によって合剤層の空隙量を簡便に増加できることを示した。高い空隙率を有する nano-Sn 電極に類似した電極微細構造を作製すれば micro-Sn 粉末を用いた電極であっても充放電容量および寿命特性が大きく向上し、100 サイクル後でも  $470 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を維持できることを実証した。電池特性の向上は、大きな鱗片状の黒鉛粒子が合剤層に空隙を作る「構造保持部材」として働くことに加え、多くの Sn 粒子との導電ネットワークを維持して活物質の孤立を防いでいること、ならびに微粉末の AB が黒鉛で形成された大きな空隙を適度に埋めて隣接する粒子との導電性ネットワークの維持や Sn の体積変化による粒子の凝集の抑制や集電体との接着強度を高めた結果導かれたものと考えられる。

一般に、大きな体積変化を伴う活物質から安定な電池性能を引き出すためには、活物質のナノサイズ化、他の金属との合金化などの煩雑な工程を必要とする。本研究により PANa バインダーの長所を活かし、これまでと同じ工程、同じ材料でマイクロメートルサイズの粉末であっても高容量を長期サイクル維持できることを示したのは大変意義のある成果である。しかし、最適化後の micro-Sn 電極の電池特性は、nano-Sn 電極のものと同レベルに至っていない。今後、スラリー比率、電解液やその添加剤の最適化により電気化学的特性がさらに向上することが期待される。

また、最適化した micro-Sn 電極であっても Cu 箔を集電体とした場合、初回数サイクルで急激な電極反応の可逆性の低下を示した。Cu 箔と合剤層との接着強度が低いことが原因であることを明らかにし、同じ合剤層であっても集電体が異なると電極特性に差異が生じることがわかった。Cu 箔を集電体とする電極は高温保存することにより Al 箔を集電体とする電極と同等の電極特性が得られることを示した。この結果は、電極集電体が他の複合電極の構成要素に劣らず重要であることを明示している。Sn のみならず他の活物質を用いた電極性能の向上を図る上での電極設計の指針にもなりうるものである。

### 3.5 参考文献

- [1] M. Lao, Y. Zhang, W. Luo, Q. Yan, W. Sun, S.X. Dou, *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1700622.
- [2] M. Li, X. Hou, Y. Sha, J. Wang, S. Hu, X. Liu, Z. Shao, *J. Power Sources*, **248** (2014) 721-728.
- [3] Y. Xu, Q. Liu, Y. Zhu, Y. Liu, A. Langrock, M.R. Zachariah, C. Wang, *Nano Lett.*, **13** (2013) 470-474.
- [4] S. Gudić, J. Radošević, M. Kliškić, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3009-3016.
- [5] B. Ji, F. Zhang, M. Sheng, X. Tong, Y. Tang, *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1604219.
- [6] S. Iwamori, N. Hasegawa, A. Uemura, T. Tanabe, I. Nishiyama, *Vacuum*, **84** (2009) 592-596.
- [7] D.-H. Nam, K.-S. Hong, S.-J. Lim, T.-H. Kim, H.-S. Kwon, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 20086-20093.
- [8] L. Baggetto, P. Ganesh, R.P. Meisner, R.R. Unocic, J.-C. Jumas, C.A. Bridges, G.M. Veith, *J. Power Sources*, **234** (2013) 48-59.
- [9] U. Farooq, J.-H. Choi, S. Atif Pervez, A. Yaqub, D.-H. Kim, Y.-J. Lee, M. Saleem, C.-H. Doh, *Mater. Lett.*, **136** (2014) 254-257.
- [10] N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *ChemElectroChem*, **1** (2014) 580-589.
- [11] M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J.Y. Son, Y.T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, **44** (2014) 66.
- [12] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A798-A801.
- [13] M. Fukunishi, N. Yabuuchi, M. Dahbi, J.-Y. Son, Y. Cui, H. Oji, S. Komaba, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 15017-15026.
- [14] Y.C. Lu, C. Ma, J. Alvarado, T. Kidera, N. Dimov, Y.S. Meng, S. Okada, *J. Power Sources*, **284** (2015) 287-295.
- [15] B. Son, M.-H. Ryou, J. Choi, T. Lee, H.K. Yu, J.H. Kim, Y.M. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**(2014) 526-531.
- [16] T.T. Tran, M.N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1411-A1416.
- [17] W. Thompson, M. Kaye, C. Bale, A. Pelton, *Uhlig's corrosion handbook*, **3** (2011) 103-109.
- [18] Z.-J. Han, N. Yabuuchi, K. Shimomura, M. Murase, H. Yui, S. Komaba, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 9014-9020.
- [19] C.R. Hernandez, A. Etienne, T. Douillard, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, *Adv. Energy Mater.*, **8** (2018) 1701787.
- [20] K. Honbo, E. Hoshi, Y. Muranaka, S. Takeuchi, Lead-acid battery, Google Patents, 2006.



## 第4章

### Sn 複合電極の Li, Na, K 合金化反応と電極表面被膜

## 4.1 背景

第1章に述べたように、SnはNaの他にLiやKとも電気化学的に反応して合金化・脱合金化する。Figure 4.1(a)にリチウムセルのSn電極の充放電曲線を示す。1–0.2 V vs. Liの還元電位および0.5 V vs. Li以上の酸化電位の電位平坦部において電気化学的にLiの吸蔵・脱離が進行する。0–0.2 V vs. Liに電位平坦部が観察されるが、これらはLiの黒鉛への吸蔵・脱離反応によるものである。酸化電位0.5 V vs. Li以上の3つの電位平坦部は低電位側からそれぞれ $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}/\text{LiSn}$ 、 $\text{LiSn}/\text{Li}_{10.4}\text{Sn}$ 、そして $\text{Li}_{10.4}\text{Sn}/\text{Sn}$ の二相反応に対応する[1]。Table 1.1に示した熱力学的に安定なLi含有量が最大な合金相 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ と電気化学反応により得られるLi吸蔵最大相 $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$ は異なる[2]。電気化学的に反応がすすむ $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}/\text{Sn}$ 系の理論容量は $960 \text{ mAh g}^{-1}$ と算出される。 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}/\text{Sn}$ 系の理論容量 $847 \text{ mAh g}^{-1}$ と比較して高い値であるものの、平均放電電位が0.57 V vs. LiとFigure 4.1(b)に示したナトリウムセルの平均放電電位0.34 V vs. Naと比較して高くなるため重量エネルギー密度は大差がなくなる[3]。また、カリウムセルのSn電極の充放電曲線をFigure 4.1(c)に示す。Figure 4.1(a), (b)のリチウムセルやナトリウムセルと比較してカリウムセルで得られる容量は低い。これは電気化学的に1 molのSnに対してKが最大で1 molしか反応しないためである[4]。 $\text{KSn}/\text{Sn}$ 系から計算される理論容量は $227 \text{ mAh g}^{-1}$ とカリウムセルの黒鉛電極の理論容量 $279 \text{ mAh g}^{-1}$ に届かない[5]。さらに、 $\text{K}_x\text{Sn}$ 合金からのK脱離反応が0.7 V vs. K以上と高い。つまり、カリウムセルにおいてSn電極は黒鉛電極と比較して低容量かつ高い反応電位であるためKIB用の黒鉛負極を超える負極材料とは言い難い。しかしながら、これらアルカリ金属イオンをキャリアイオンとした電極の電気化学的特性や電極表面に形成される不動態被膜の比較調査することは学術的に興味深く、Sn電極の電気化学的合金化反応の基礎理解と新奇電池の開拓

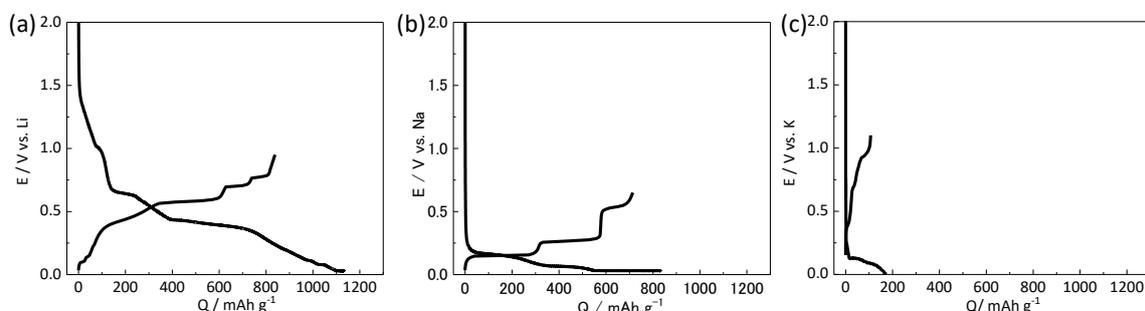


Figure 4.1 micro-Sn : 15  $\mu\text{m}$  黒鉛 : AB : PANa = 80 : 5 : 5 : 10 (m/m)電極の初回サイクルの充放電曲線 (a) リチウムセル, (b) ナトリウムセル, (c) カリウムセル。

の両面で意義があると思われる。

前章までの検討結果により、NIB の負極としての Sn 電極の性能を支配する多くの因子が明らかになり電極特性も安定したので、その成果を活かしてアルカリ金属と Sn との電気化学反応、つまり、Li, Na, そして K の 3 つの異なるアルカリ金属イオン電池の負極としての Sn 電極の性能を比較評価した。具体的には、各アルカリ金属半電池における micro-Sn 電極の電気化学的特性と充放電により電極表面に形成される SEI の分析からアルカリ金属イオン種により電極最表面の不動態被膜の構造に違いが生じるか比較調査した。それにより、Sn 電極のアルカリ金属イオン電池用の負極材としての可能性と課題を明らかにして、電極構造と電極/電解液界面の設計の指針を示すことを目的とした。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 電極作製法

リチウムおよびナトリウムセル用の電極は以下の方法で作製した。micro-Sn 粉末 (Sigma-Aldrich 社製) : 粒子径 15  $\mu\text{m}$  の鱗片状天然黒鉛 (SNO-15, SEC Carbon 社製) : AB (Strem Chemicals 製) : PANa (分子量 2,000,000–6,000,000, キシダ化学製) = 8 : 0.5 : 0.5 : 1 (m/m) となるように秤量し, 10 vol%メタノール水溶液を用いて調製したスラリーを Al または Cu 箔にドクターブレード法にて塗工した。Al 箔を集電体とする電極は, 塗工後, 150°C の常圧および真空オーブンでそれぞれ 1 日乾燥して電極シートを作製した。また, Cu 箔を集電体に用いた場合はスラリーを塗工した後, 前述の Al 箔を用いた場合と同様に直ちに 150°C の常圧および真空オーブンで乾燥させたもの, あるいは室温下で湿度 85% 以上の高湿度雰囲気にした密閉容器中に 1, 3, あるいは 7 日間保存しその後 150°C の真空オーブンで乾燥したものと 2 種類の電極シートを作製した。リチウムセルとナトリウムセルは, それぞれ Cu, Al 箔を集電体とする電極シートから直径 10 mm の円板状に打ち抜いたものを作用極に, Li あるいは Na 金属 (関東化学製) をそれぞれの対極に, 1.0 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$  あるいは  $\text{NaPF}_6$  の EC/DEC 溶液 (1 : 1 vol, バッテリーグレード, キシダ化学製) に 2 vol% の FEC (バッテリーグレード, キシダ化学製) を添加剤として加えたものを各々の電解液とした。ポリオレフィン微多孔膜 (Toray 製) とガラスフィルター (GB-100, ADVANTEC) をセパレータとして併用し, 2032 型コインセルを作製した。

カリウムセルは, 第 3 章で述べた micro-Sn 粉末から作製した電極作製条件最適化前の電極あるいは電極構造最適化後の上記に示した Cu 箔を集電体として高湿度保存により作製した電極を用いた。具体的に前者は, micro-Sn 粉末 (Sigma-Aldrich 社製) : 粒子径 3  $\mu\text{m}$  の鱗片状天然黒鉛 (SNO-3, SEC Carbon 社製) : PANa (分子量 2,000,000–6,000,000, キシダ化学製) = 8 : 1 : 1 (m/m) を秤取った後に 10 vol%メタノール水溶液を用いて調製したスラリーを Al 箔にドクターブレード法にて塗工後, 80°C の常圧および真空オーブンでそれぞれ 1 日乾燥して電極シートを作製した。後者は, 上記のスラリーを Cu 箔に塗工後, 室温下で 3 日間湿度 85%以上に保った密閉容器中に保存し, 150°C の真空オーブンで乾燥して電極シートを作製した。それぞれの電極シートから直径 10 mm の円板状に打ち抜いたものを作用極に, 1.0 mol  $\text{dm}^{-3}$  カリウムビス(フルオロスルホン)イミド (KFSI) の EC/DEC 溶液 (1 : 1 vol, バッテリーグレード, キシダ化学製), あるいは, それに 2 vol% の FEC (バッテリーグレード, キシダ化学製) の添加剤を加えた溶液を用い, ガラスフィ

ルター (GB-100, ADVANTEC) をセパレータとして使用した。なお,  $\text{KPF}_6$  は EC/DEC 溶媒に  $0.8 \text{ mol dm}^{-3}$  までの溶解であったため, 同溶媒に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  まで溶解する KFSI を電解質塩として使用したセルを用いて電極特性を評価した。ただし, TOF-SIMS による電極表面分析には  $0.8 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{KPF}_6$  の EC/DEC 溶液 (1 : 1 vol, バッテリーグレード, キシダ化学製) を電解液としたセルを用いた。

全てのコインセルは露点が  $-85 \text{ }^\circ\text{C}$  以下の Ar 雰囲気グローブボックス内で組み立てられた。集電箔上の活物質の重量は  $1.2\text{--}1.6 \text{ mg cm}^{-2}$  であり, 電極の比容量はリチウムおよびカリウムセルは Sn 粉末と炭素剤, ナトリウムセルは Sn 粉末の重量をもとに求めた。

#### 4.2.2 充放電試験

充放電試験は, 電池充放電試験装置 (TOSCAT-3100, 東洋システム製) を使用し, コインセルを用いた。リチウムセルは  $0\text{--}0.65 \text{ V vs. Li}$  の電位範囲を初回サイクルのみ  $25 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流で, その後のサイクルは  $50 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流で充放電した。ナトリウムセルは初回サイクルのみ自然電位から  $0.03 \text{ V vs. Na}$  まで  $25 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流で充電した後  $0.03 \text{ V vs. Na}$  の定電位で充電開始から全充電時間が 40 時間になるよう定電位充電した。その後,  $25 \text{ mA g}^{-1}$  で  $0.65 \text{ V vs. Na}$  まで定電流放電した。2 サイクル以降は,  $0\text{--}0.65 \text{ V vs. Na}$  の電位範囲を  $50 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流で充放電した。カリウムセルは  $15 \text{ mA g}^{-1}$  の定電流で  $0\text{--}1.1 \text{ V vs. K}$  を電位範囲として充放電試験した。なお, これらの実験条件は既報の論文における実験結果を参考に選定した[4, 6]。

#### 4.2.3 電極表面分析

充放電試験後, グローブボックス内でセルを解体して電極を取り出し, EC/DEC (1 : 1 vol), その後 DEC 溶媒で電極を軽くすすぎ, グローブボックス内で乾燥して分析試料とした。

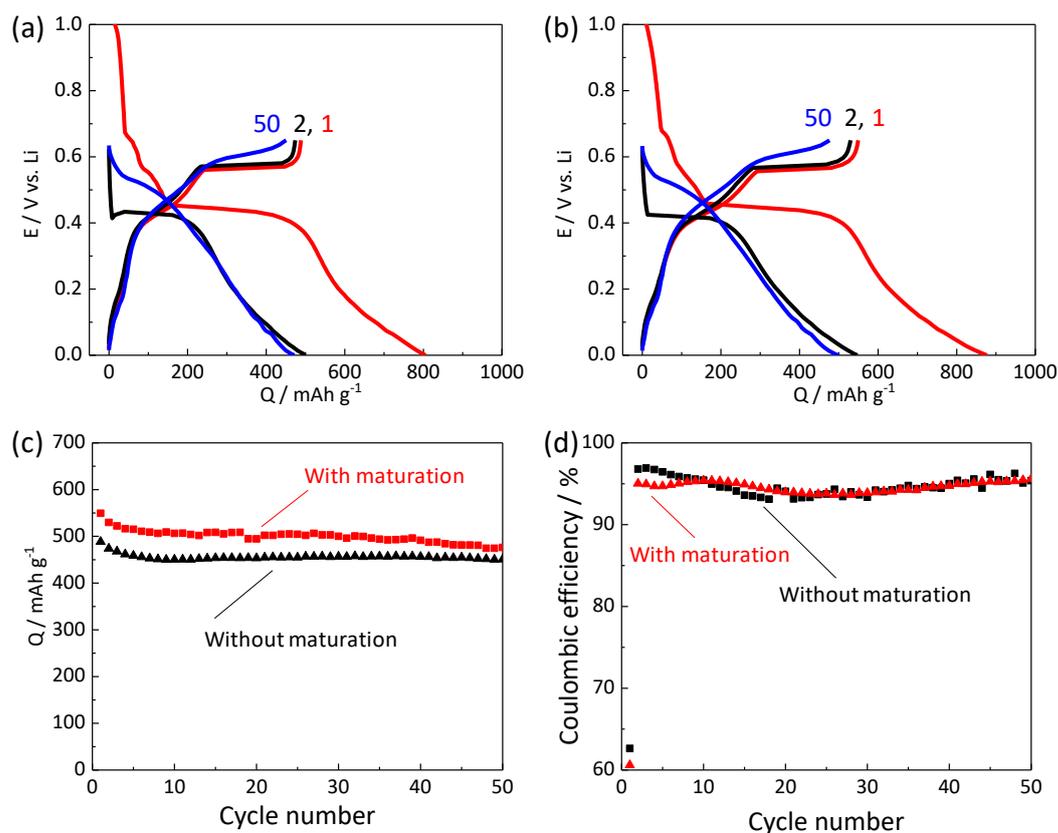
電極の表面分析には HAXPES および TOF-SIMS を適用した。HAXPES 測定は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL46XU を利用した。移動の際には専用のトランスファーベッセルを使用して試料の大気暴露を避けた。励起 X 線エネルギーは  $7939 \text{ eV}$ , 光電子検出角度  $80^\circ$ , アナライザーのパスエネルギーを  $200 \text{ eV}$  とした。参照試料として Au を用い, そのフェルミ端から分解能は  $235 \text{ meV}$  であった。また, ピークの校正には C 1s スペクトルの  $284.6 \text{ eV}$  の黒鉛の  $\text{sp}^2$  混成軌道由来ピークを使用した。

TOF-SIMS 測定は PHI TRIFT V nanoTOF (アルバック・ファイ社製) を用いた。試料の大気暴露を避けるために、移動の際には専用のトランスファーベッセルを使用した。 $1.0 \times 10^{-8}$  Pa 以下に保たれた測定室内で加速電圧 30 kV,  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  の測定エリアにドーズ量  $9.8 \times 10^{-11}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  の  $\text{Au}_3^+$  クラスターイオンパルスビームを照射して負イオンマスペクトルを取得した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 リチウムセルにおける micro-Sn 電極の電極特性

第3章で述べたように、Cu箔を集電体とする micro-Sn 電極は高湿度保存有無により合剤層と集電体の接着強度が異なる。その接着強度の異なる電極を用いてリチウムセルにおける電気化学的特性を比較した。その充放電曲線を **Figure 4.2** に示す。**Figure 4.2(a)** の高湿度保存無しで作製した合剤層接着強度の低い電極と **Figure 4.2(b)** の高湿度保存により Cu 箔集電体との接着強度を上げた電極の 1–50 回の充放電曲線を比較すると、両者に有意差はみられなかった。高湿度保存による活物質 Sn の酸化がすすむなどの影響はなく、Li との合金化・脱合金化反応が円滑に進んだと判断される。**Figure 4.2 (c)** の放電容量特性より、両電極とも 50 サイクルまで放電容量が安定している。容量を比較すると高湿度



**Figure 4.2** リチウムセルにおける micro-Sn : 粒子径 15  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : AB : PANa = 80 : 5 : 5 : 10 (m/m)電極の充放電サイクル特性 : (a) 通常乾燥にて作製した電極の充放電曲線, (b) 高湿度保存にて作製した電極の充放電曲線, (c) 放電容量曲線, (d) クーロン効率.

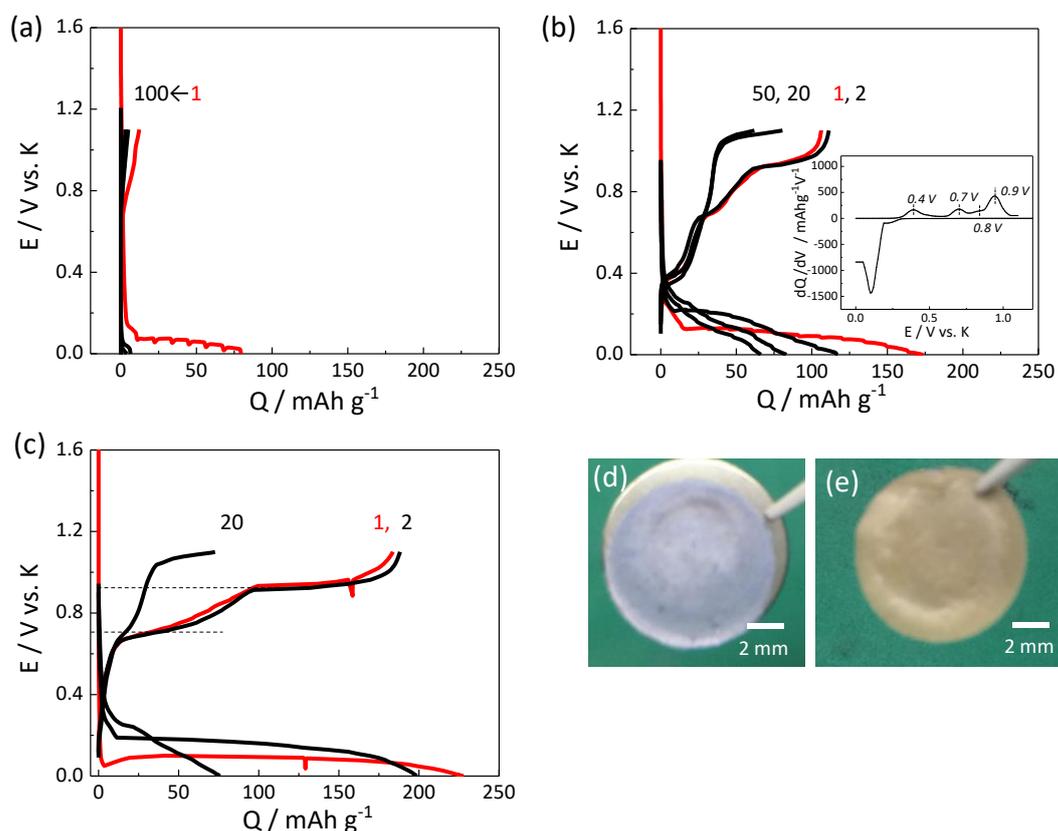
保存した電極のほうが  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  ほど高い約  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示した。本実験では上限電位を  $0.65 \text{ V vs. Li}$  と制限して充放電しているため、2 サイクル以降は  $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$  と  $\text{LiSn}$  の合金相による電気化学反応、すなわち  $3.25 \text{ mol}$  の  $\text{Li}$  の脱挿入の充放電反応が進行し、理論容量は  $734 \text{ mAh g}^{-1}$  と算出される[1]。そのため、高湿度保存なしの電極は理論容量の約 60%、そして高湿度保存にて作製した電極は 70%の容量をそれぞれ 50 サイクル維持していることとなる。合剤層の接着強度に違いがある電極の特性を比較したものの、**Figure 3. 22** に示したナトリウムセルの場合とは異なり、高湿度保存を行っていない剥離強度の低い電極においても急激な容量劣化は見られなかった。リチウムセルの場合には剥離強度の違いによる寿命特性に大差がないことがわかった。その理由の一つに  $\text{Li}$  吸蔵・脱離反応により生じる  $\text{Sn}$  の体積変化量が挙げられる。同じアルカリ金属に属する  $\text{Li}$  と  $\text{Na}$  の原子半径を比較すると原子番号が小さい  $\text{Li}$  のほうが小さく、さらに上限電位により  $\text{Li}$  の吸蔵・脱離量が制御されている。本実験の  $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}/\text{LiSn}$  システムにおいて  $\text{LiSn}$  に対する  $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$  の格子定数から見積もられる体積変化は 3.8 倍となる。最大で 5.2 倍の大きさまで膨張する  $\text{Na}$  の場合より小さく[3]、合剤層の内部応力は空隙により大きく緩和されることが推察される。そのため、 $\text{Li}$  の吸蔵・脱離反応により生じる内部応力が合剤層に対して物理的な変化を及ぼさなかったため集電箔からの合剤層の剥離が抑制されたと考えられる[7]。また、**Figure 4. 2(d)**に示すクーロン効率も両電極間に大差はない。**Figure 3. 22** と **Figure 4. 2** の結果は、発生する内部応力を活物質の体積変化量から算出して電極の微細構造や接着強度を設計する必要があることを示すものとする。

#### 4.3.2 カリウムセルにおける micro-Sn 電極の充放電サイクル特性

アルカリ金属は、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、そして  $\text{K}$  と原子番号が大きくなるほどイオン化エネルギーが小さくなり反応性が高くなる。そのため、 $\text{Li}$  より  $\text{Na}$ 、そして  $\text{Na}$  より  $\text{K}$  の方がグローブボックスの露点などの雰囲気あるいは電解液中に含まれる水などの不純物の影響を強く受ける。したがって、再現性の良いデータを得るためには電池内部の不純物の混入を防ぐことがより一層重要になる。また、同じアルカリ金属であっても電解液やその添加剤との反応性が異なることにも留意しなければならない[5, 8, 9]。

$\text{K}$  金属を対極にしたコインセルにおいて FEC 添加の電極特性への影響を調べた。**Figure 4. 3(a), (b)**は、緻密な合剤層を有する micro-Sn 電極 ( $80^\circ\text{C}$ 乾燥で作製した micro-Sn 粉末 : 粒子径  $3 \mu\text{m}$  鱗片状天然黒鉛 :  $\text{PANA} = 8 : 1 : 1 \text{ (m/m)}$ ) の FEC 電解液添加剤有無のセルの充放電曲線をそれぞれ示している。リチウムセルやナトリウムセルでは電解液に数 vol%

とわずかな FEC を添加することにより優れた電池特性を示す[8]. ところが, **Figure 4. 3(a)** に示すように, カリウムセルでは FEC を添加すると初回サイクルで約  $75 \text{ mAh g}^{-1}$  の充電容量が得られるものの, その後電極反応をほとんど示さなかった[10]. 充放電試験後, 各部材を取り出したところ, 対極の K 金属は **Figure 4. 3(d)**の写真のように金属光沢を失い白っぽい淡い紫色に, また, 白いガラスフィルターは **Figure 4. 3(e)**のように茶色に変色して K 金属対極の劣化や電解液分解が進行していることが示唆された. 一方, FEC 添加のない電解液を用いたセルは **Figure 4. 3(b)**に示すように, 初回サイクルで約  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量が得られ可逆的に K が吸蔵・脱離することがわかった. **Figure 4. 3(b)**内の  $dQ/dV$  曲線から  $0.4, 0.7, 0.8,$  そして  $0.9 \text{ V vs. K}$  の放電電位に電位平坦部を持つことが確認され



**Figure 4. 3** (a)  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KFSI+EC/DEC/FEC (49:49:2, vol)電解液を用いた時の充放電曲線, (b)  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KFSI/EC/DEC (1:1, vol)電解液を用いた時のカリウムセルにおける micro-Sn 電極の充放電曲線. 挿入図は初回サイクルの  $dQ/dV$  曲線. (c)  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KFSI/EC/DEC (1:1, vol)電解液を用いたカリウムセルにおける高湿度保存にて作製した micro-Sn 電極の充放電曲線. 120 サイクル後の micro-Sn 電極を用いたカリウムセルにおける (d) K 金属対極, (e) セパレーター.

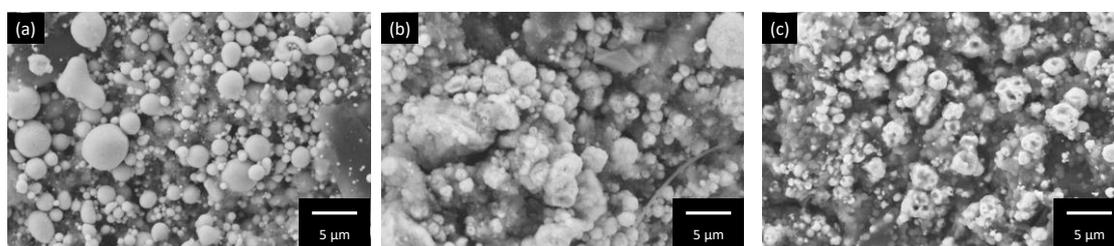
た。これらのうち 0.4 V vs. K は黒鉛からの K の脱離に由来するものであり[5]、その他の電位平坦部の電位は既報とほぼ一致するものの、詳しい相変化は議論の下である[6]。また、20 サイクル後には容量が 75 mAh g<sup>-1</sup> まで低下し、電池寿命は十分とはいえない。ここには示していないが、このセルを解体したところ、対極の K 金属は **Figure 4. 3(d)** 同様に白っぽい淡い紫色に変色していたものの、セパレータであるガラスフィルターに変色は見られなかった。これらの結果から、リチウムやナトリウムセルと異なりカリウムセルでは FEC を添加すると電解液の分解が促進されて電気化学的な反応の可逆性が失われて電池性能が低下することが確認された[6]。

**Figure 4. 2** で述べたように、Li<sup>+</sup>イオンをキャリアイオンとした場合には空隙率の高い電極を使用すれば合剤層の接着強度は電極特性に大きく影響しなかった。しかし、**Figure 3. 20** に示すように、ナトリウムセルでは電極の空隙などの微細構造は充放電により生じる内部応力と密接な関係があることが示された。カリウムセルの場合、Sn は 1 mol の K が吸蔵・脱離し、Sn/KSn システムにおいて最大で約 3 倍の格子体積の変化が想定される[3]。そこで、FEC 添加のない 1 mol dm<sup>-3</sup> KFSI EC/DEC (1 : 1 vol) 電解液を用いて電極合剤層の微細構造がカリウムセルの電極特性へ与える影響を調べた。**Figure 4. 3(c)** に合剤層の空隙率の高い micro-Sn 電極の充放電曲線を示す。**Figure 4. 3(b)** の空隙率の低い電極で観察された黒鉛からの K の脱離に因る 0.4 V vs. K の放電電位平坦部が短くなったものの、放電電位 0.7 V vs. K 以上の平坦部が伸長して 200 mAh g<sup>-1</sup> を示した。しかし、20 サイクル後には **Figure 4. 3(b)** に示した電極同様に容量は 75 mAh g<sup>-1</sup> まで低下し、電気化学的な反応の可逆性は改善傾向を示したものの、十分な寿命特性は得られなかった。酸化電位 1.1 V vs. K と高い電位まで酸化しているため SEI の酸化分解あるいは対極の K 金属の劣化がその一因として推察される。

Sn のアルカリ吸蔵最大時の体積変化は K より Li のほうが大きい。しかし、キャリアイオンの大きさは K<sup>+</sup>イオンのほうが大きく、合金・脱合金化反応でおこる体積変化により生じる内部応力は Li と K の場合で異なると考えられる。最終的な体積変化量だけでなく相変化における体積変化の状態も影響したのではないかと推察する。しかし、そのメカニズムの解明には各電位平坦部における体積変化量のデータの収集と詳細な比較調査などが必要と考える。

#### 4.3.3 リチウムおよびナトリウムセルにおける micro-Sn 電極の SEI の比較

アルカリ金属イオンの吸蔵・脱離反応が有機電解液の安定な電位領域よりも低い電位で進行するにもかかわらず繰り返し充放電するのは、活物質である Sn の表面に不動態被膜 SEI が形成されて過剰な電解液の分解を抑制するためである[11]. 第 2 章においてナトリウムセルの不動態被膜を調べた結果, Sn 電極の場合, 充放電の上限電位を 0.65 V vs. Na より低くすると電極最表面に形成されたオリゴマー/ポリマーを含む不動態被膜の酸化分解・再形成が抑止されて電池性能が向上することを述べた. 言い換えると, Sn 複合電極の電気化学的な反応の可逆性を長期サイクル維持するためには酸化反応の上限電圧を制御して不動態被膜の安定維持が重要であることを示した. この不動態被膜は電解液の不可逆的な還元分解により形成されるものであり, その構成成分は添加剤を含め電解液の組成に大きく依存する. しかし, アルカリ金属対極の劣化による電解液分解物など不動態被膜以外の電解液分解物も蓄積することが考えられ, それらと SEI を区別することは難しい. そのため, 高いクーロン効率を長期サイクル安定に維持し, 可逆性に優れた電極反応を示す電極の SEI を比較することが望ましいと考える. そこで, 本論文では可逆的な電極反応により 50 サイクル以上安定な容量とクーロン効率を示したリチウムセルとナトリウムセルの 2 サイクル後の micro-Sn 電極に形成された堆積層を比較した. **Figure 4. 4** に micro-Sn 粉末: 粒子径 15  $\mu\text{m}$  の鱗片状天然黒鉛: AB: PANa = 8:0.5:0.5:1 (m/m) の未使用電極, そして 0–0.65 V vs. A (A = Li あるいは Na) の電位範囲で 2 回充放電した電極表面の SEM 像を示す. **Figure 4. 4(a)** に示した未使用電極のものと比較して **Figure 4. 4(b), (c)** の 2 サイクル後のリチウムセルおよびナトリウムセルの Sn 電極は, キャリアイオンに依存なく丸い Sn 粒子が確認された. ナトリウムセルの電極の個々の Sn 粒子に着目すると粒子表面に穴が形成されているように見える. これらの Sn 粒子上の堆積物の有無や構成成分を調べるために, 光電子分光法および質量分析法を用いて電極表面を分析し



**Figure 4. 4** micro-Sn 粉末: 粒子径 15  $\mu\text{m}$  の鱗片状天然黒鉛: AB: PANa = 8:0.5:0.5:1 (m/m) の電極の SEM 像: (a) 未使用電極, (b) リチウムセルの 2 サイクル後の電極, (c) ナトリウムセルの 2 サイクル後の電極.

た。Figure 4.5 に電極表面から約 10 nm 程度の深部までの測定が可能な HAXPES 測定より得られたスペクトルを示す。Figure 4.5(a)の C 1s スペクトルから黒鉛に対するアルキルカーボネートやアルコキシドのピーク強度比は、リチウムセルのほうがナトリウムセルより高いことがわかる。Figure 4.5(b)の Sn 3d スペクトルから両セル共に Sn のピークが確認できなかったため、Sn は 10 nm 以上のアルキルカーボネートやアルコキシドなどを含む厚い堆積層に覆われていると判断される。また、Figure 4.5(c)の F 1s スペクトルからアルカリフッ化物が検出され、そのピーク強度には大差がないことが示された。F 源は電解質のヘキサフルオロリン酸のアルカリ塩、あるいは電解液添加剤 FEC のいずれかである。両者のうち FEC の還元分解電位のほうが高く、また、Sodeyama らはリチウムセルにおいて FEC が分解して LiF が生成され、それは SEI と電極間を補完する接着剤のような働きをするという計算結果を報告している[12]。これらの報告結果から、FEC 分解由来のアルカリフッ化物はアルキルカーボネートやアルコキシドの堆積層の深い部分、すなわち電極表面に近い方に多く存在すると推察される。

さらに、TOF-SIMS にて電極の表面から約 1–2 nm 深さにある堆積層の構成成分を調べた。Figure 4.6 に縦軸を対数とした  $m/z$  0–1600 の TOF-SIMS の負イオンマススペクトルを示す。Figure 4.6(b)のナトリウムセルでは 2 サイクル後の電極表面から Figure 2.18 と Figure 3.8 で述べたものと同じ質量 106 のモノマーを持つオリゴマー/ポリマーを示すフラグメントイオンが検出されたのに対して、Figure 4.6(a)のリチウムセルではオリゴマー/ポリマーは認められなかった。さらに、電解質の分解等を確認するために、 $m/z$  0–200 の

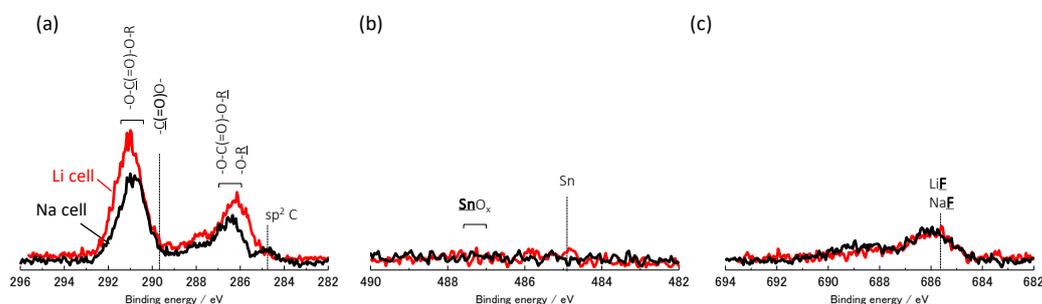
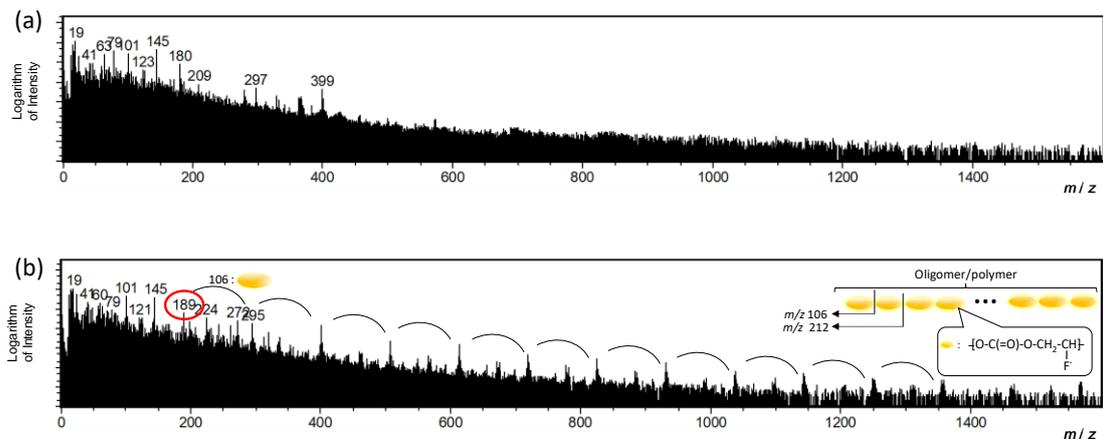
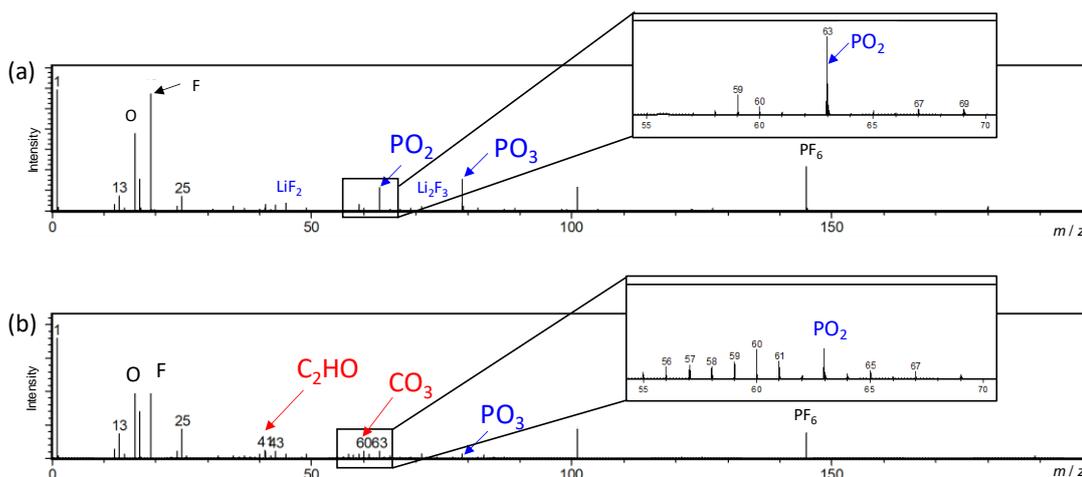


Figure 4.5 リチウムセルおよびナトリウムセルの 2 サイクル後の micro-Sn 電極の HAXPES スペクトル： (a) C 1s, (b) Sn 3d, (c) F 1s.



**Figure 4.6** 2 サイクル後の micro-Sn 粉末 : 粒径 15  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : AB : PANa =8 : 0.5 : 0.5 :1 (m/m)電極の TOF-SIMS 負イオンモード測定により得られたフラグメント負イオンマススペクトル (質量数 0–1600) : (a) リチウムセル, (b) ナトリウムセル.

マススペクトルを **Figure 4.7** に示す. **Figure 4.7(a)** のリチウムセルの電極は  $m/z$  62.97, 78.97 の  $\text{PO}_2^-$  イオンや  $\text{PO}_3^-$  イオン, そして  $m/z$  44.94, 70.88 の  $\text{LiF}_2^-$  イオンや  $\text{Li}_2\text{F}_3^-$  イオンなどの LiF 由来のフラグメントイオンのピーク強度が **Figure 4.7(b)** のナトリウムセルの電極と比較して強いことがわかる. リチウムセルにおいて P を含む物質は  $\text{LiPF}_6$  のみのため電解質  $\text{LiPF}_6$  の分解が進んでいることが確認された. 一方, **Figure 4.7(b)** のナトリウムセルは  $m/z$  56–61 の間で質量が 1.01 ずつ異なる  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$  のフラグメントイオンのピークが現れている. 質量 1.01 は H の原子量に一致すること, そして第 2 および 3 章で述べたものと同じオリゴマー/ポリマーが検出されていることから,  $m/z$  60.01 の  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$  結合を含み H の数が異なる有機化合物のフラグメントイオンと考えられ, 2 サイクル後のナトリウムセルの Sn 電極最表面上には有機物が堆積していると判断された. この結果は **Figure 4.5** の HAXPES の結果とも整合性がある. また, **Figure 4.7(b)** では  $m/z$  60.99 の  $\text{NaF}_2^-$  イオンや 102.97 の  $\text{Na}_2\text{F}_3^-$  イオンなどの NaF, そして  $\text{PO}_x^-$  イオンを示すピーク強度が弱く, 2 サイクル後の電極最表面には電解質  $\text{NaPF}_6$  や FEC 添加剤由来の分解生成物がほとんど堆積していないことがわかった. HAXPES や TOF-SIMS の結果を考慮すると, ナトリウムセルの HAXPES で検出された NaF は FEC 分解由来のもので比較的堆積物の深部にあるといえる. 一方, リチウムセルは LiF が電極最表面にも堆積し同時に P を含むフラグメントイオンも電極最表面で検出されていることから, 堆積層の最表面の LiF は FEC の分解物というよりは  $\text{LiPF}_6$  の分解由来物と考えられる. つまり, オリゴマー/ポリ



**Figure 4.7** 2 サイクル後の micro-Sn 粉末 : 粒径 15  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : AB : PANa = 8 : 0.5 : 0.5 : 1 (m/m) 電極の TOF-SIMS 負イオンモードより得られたマススペクトル (質量数 0–200) : (a) リチウムセル, (b) ナトリウムセル.

マーの形成が確認できなかったリチウムセルにおいて電解質  $\text{LiPF}_6$  の分解が推察された。これは第 2 章で示したナトリウムセルで上限電位を 0.70 V vs. Na としてオリゴマー/ポリマーの酸化分解が進んだ電極において電解質  $\text{NaPF}_6$  の分解が観られた結果と一致する。

#### 4.3.4 カリウムセルで試験後の micro-Sn 電極の表面被膜

**Figure 4.3** に示したように、カリウムセルでは FEC を添加した電解液を用いると電解液分解が促進して合金化・脱合金化反応がほとんど進行しない。そのため、充放電後に Sn 電極上に形成された堆積層は不動態被膜の他に電解液劣化に因る分解物を多く含み、前述したリチウムセルやナトリウムセルの結果と単純に比較できない。さらに、**Figure 4.3(b)** の  $dQ/dV$  曲線より  $\text{K}_x\text{Sn}$  合金からの K の脱離反応が 0.7 V vs. K 以上でおこることからリチウムセルやナトリウムセルのように放電の上限電位を 0.65 V vs. K とすると K の脱離による容量は十分に得られなくなる。電解液や充放電の電位範囲が異なるため、リチウムセルやナトリウムセルとの比較は難しいものの、これらのセルと同じ電極を用いたカリウムセルの Sn 電極の最表面を TOF-SIMS の負イオン測定モードにて分析した。具体的には、micro-Sn 粉末 : 粒子径 15  $\mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : AB : PANa = 8 : 0.5 : 0.5 : 1 (m/m) で作製した電極を用い、FEC 添加剤のない 0.8 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{KPF}_6$  の EC/DEC (1 : 1 vol) 溶液を電解液としたカリウムセルにおいて 0–1.1 V vs. K の範囲で 2 サイクル充放電させた。**Figure 4.**

3(c)の KFSI を用いた場合と比較し、充放電曲線は同等で 2 サイクル目では  $165 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示すことを確認した。Figure 4.8 に TOF-SIMS 負イオン測定モードにて得られたカリウムセルの 2 サイクル後の micro-Sn 電極のフラグメント負イオンのマスペクトルを示す。Figure 4.8(a)に示すエッチング前の電極からはリチウムセル同様にオリゴマー/ポリマーを示すフラグメントイオンは認められなかった。しかし、Figure 4.8(b)に示す  $\text{Au}_3^+$  クラスターイオンによる数原子層エッチングしたところ、 $m/z$  120 のモノマーを持つフラグメントイオンが観察された。この結果は Figure 2.18(c)に示した上限電位を  $0.70 \text{ V}$  として SEI の酸化分解・再形成したナトリウムセルの nano-Sn 電極をエッチングした負イオンマスペクトルに酷似している。さらに、Figure 4.8(c)にリニアスケールのエッチング前の電極の負イオンのマスペクトルを示す。オリゴマー/ポリマーのフラグメントイオンである  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m/z$  58.01),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ( $m/z$  59.04), そして  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$  ( $m/z$  60.01) がカリウムセルの Sn 電極上にも検出された。これらの結果から、カリウムセルの Sn 電極上にもオリゴマー/ポリマーを含む堆積層が形成されていた可能性が考えられる。酸化電位の上限が  $1.1 \text{ V vs. K}$  と高いためその酸化分解が進み、ナトリウムセルの上限電位を  $0.70 \text{ V}$

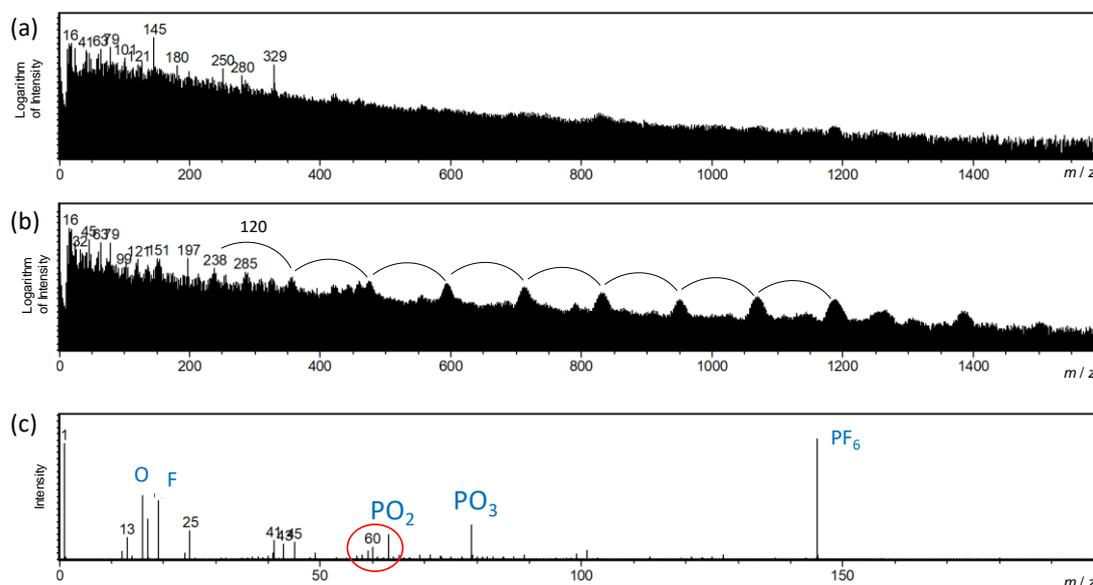


Figure 4.8 カリウムセルの micro-Sn 粉末 : 粒径  $15 \mu\text{m}$  鱗片状黒鉛 : AB : PANA = 8 : 0.5 : 0.5 : 1 電極の 2 サイクル後の TOF-SIMS 負イオンマスペクトル : (a) エッチング前, (b) エッチング後, (c) (a)のリニアスケール拡大図.

vs. Na としたセルのように SEI の酸化分解・再形成が繰り返されて電解液分解物が厚く堆積していることが推察される。また、リチウムセルで検出された電解質  $\text{LiPF}_6$  分解由来物の  $\text{PO}_2^-$  イオンや  $\text{PO}_3^-$  イオンなどのフラグメントイオンがカリウムセルでも検出されたことから電解質  $\text{KPF}_6$  が分解していると推察される。以上の結果から、カリウムセルではオリゴマー/ポリマーは形成されたものの、高い放電電位により第 2 章の nano-Sn 電極において上限電圧を 0.70 V vs. Na とした時と同様にオリゴマー/ポリマー層を含む SEI の酸化分解・再形成が示唆された。緻密な不動態被膜が形成されず、電解質  $\text{KPF}_6$  の分解が進んでいるのではないかと推察される。この推論を証明するために HAXPES などさらなる電極の分析が必要である。

#### 4.3.5 異なるキャリアイオンの不動態被膜の比較

上記 4.3.4 の結果から考察したリチウムセルおよびナトリウムセル 2 サイクル後の Sn 電極上に形成されたと想定される不動態被膜のモデル図を **Figure 4. 9** に示す。なお、カリウムセルについては、TOF-SIMS のデータのみであること、FEC 添加のない電解液の使用、さらに充放電試験の上限電位がリチウムセルやナトリウムセルより高いなど試料作製条件が異なる。特に、充放電試験における高い上限電位は、第 2 章で述べたナトリウムセルで 0.70 V vs. Na 以上で充放電した電極のようにオリゴマー/ポリマー層を含む SEI の酸化分解がおこり電解液の分解が進んでいる可能性が示された。そのため、ここでは電池特性に優れるリチウムセルとナトリウムセルで比較した。

リチウム、ナトリウムセルの Sn 電極表面堆積層の構成成分を比較すると、添加剤 FEC 分解由来であるアルカリフッ化物や電解液分解物であるアルキルカーボネート系やアルコキシド系の化合物が両電極堆積層の深部に堆積していた。リチウムセルでは電解質が分解してリン酸化物や  $\text{LiF}$  が堆積層の最表面に堆積していたのに対して、ナトリウムセルではオリゴマー/ポリマーを含む層が最表面を覆い電解質の分解は抑制されていた。リチウムセルは最表面に電解質由来の無機物が、ナトリウムセルは有機物が堆積しており、構成成分に相違が観察された。しかし、この堆積層の違いは充放電の電位範囲の影響をうけ、さらなる充放電電位の最適化によりリチウムセルでもオリゴマー/ポリマーが生成される可能性が考えられる。さらに、電解質分解の抑制の違いが Li と Na の本質的な差異にかかわるのか、あるいはオリゴマー/ポリマーの有無と関係があるのかなど疑問は残されており、これらの疑問点の解明は今後の課題である。

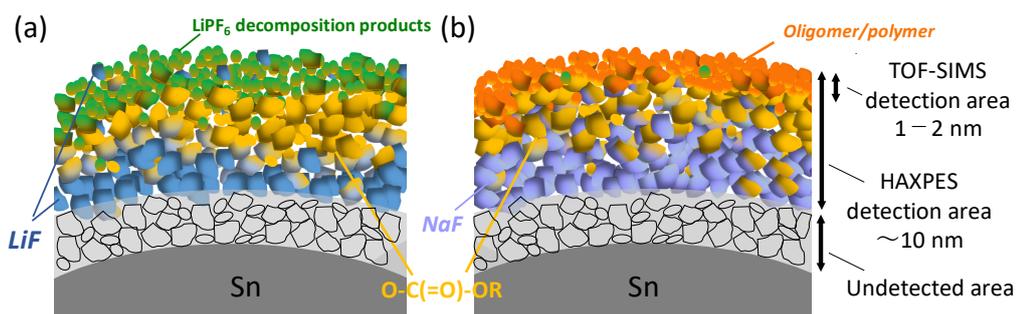


Figure 4.9 2 サイクル後の Sn 電極表面の不動態被膜断面の想定図：(a) リチウムセル，(b) ナトリウムセル。

また，2 サイクル後の両セルの電極の不動態被膜の厚さは HAXPES の結果から 10 nm 以上と考えられる。ただし，充放電した回数異なる nano-Sn 電極の Sn のピークに着目すると，**Figure 3. 7(d)**の初回サイクル後ではピークは認められないものの，**Figure 2. 16(b)**に示した 15 サイクル後は Sn のピークが検出されている。そのため，サイクルを重ねるにしたがい電極堆積層は緻密な膜へと成長するなど厚さは変化していると推察される。不動態被膜の厚みを議論するにはさらに多くのデータの蓄積が必要である。

一方，カリウムセルにおける Sn 電極の表面についても，オリゴマー/ポリマーの存在が示唆され，電極表面の堆積層の構成成分は Li よりむしろ Na に類似している可能性が考えられる。そうであれば，同じアルカリ金属でありながらも Li は Na や K とは異なる挙動をすることになり，無機化学においてよく知られている第二周期の軽元素が同族の他の元素と化学的性質がやや異なるという一般則に該当するものかもしれない。

#### 4.4 本章のまとめ

キャリアイオンの異なる蓄電池への応用を念頭に、異なるアルカリ金属イオンと Sn の電気化学反応における電極特性と電極最表面に形成される不動態被膜を比較評価した。リチウムセルやナトリウムセルでは電解液添加剤として FEC を 2 vol% 添加することにより高い可逆性を保つ合金化・脱合金化反応がすすみ電池寿命が向上するものの、カリウムセルでは FEC を添加すると電気化学的な反応がほとんど進行せず容量を示さなかった。電解液の分解と対極の K 金属の劣化が観られ、カリウムセルの電気化学的特性については添加剤の種類を含め電解液の最適化が進めば電池性能の向上が期待される。

また、リチウムセル、ナトリウムセルの充放電電位範囲を 0–0.65 V とした時の 2 サイクル後の電極表面の堆積層を比較し、両者ともに HAXPES で検出される約 10 nm 以上の厚さがあることが明らかになった。その堆積層の構成成分を調べたところ、堆積層の深部はほとんど差がないものの、最表面の状態に相違がみられた。具体的には、リチウムセルはオリゴマー/ポリマーが存在せずに電解質である  $\text{LiPF}_6$  由来の分解物である無機化合物が堆積していたのに対して、ナトリウムセルはオリゴマー/ポリマーを含む層が堆積し、電解質  $\text{NaPF}_6$  の分解は抑制されていた。しかし、電極最表面の不動態被膜の状態は上限電位や電極劣化進度に強く影響を受けるため、本来であれば 100 サイクルあるいはそれ以上の長期サイクルの間、高いクーロン効率を維持しながら電極反応の高い可逆性を示す電極を標準とし、それと比較すべきである。今回評価をおこなったリチウムセルでは 50 サイクルまでのデータしか得られておらず、クーロン効率も 95% と低い。そのため、今後、データを蓄積してさらに詳細な調査が期待される。また、カリウムセルにおいて、電極の最表面に電解質  $\text{KPF}_6$  の分解が認められたほかにオリゴマー/ポリマーの存在が示唆された。しかし、一方で対極や電解液の劣化が見られ、それらによる堆積物の可能性も考えられる。電極作製条件や充放電条件などを確立した後、その電極と今回の結果を比較することで電極特性劣化機構など様々な現象が解明すると考える。

今回、電極表面分析の理解から電極特性の改善につながる指針が示されたことは確かであり、意義高いものと考えられる。さらに研究が進み電極表面に形成されるオリゴマー/ポリマーの形成の機構など SEI の全貌が解明され、電気化学的特性との関係があきらかになることが期待される。

#### 4.5 参考文献

- [1] 兵頭健生, 小山晋一, 清水康博, 江頭誠, 長崎大学工学部研究報告, **36** (2006) 58-63.
- [2] G. Goward, N. Taylor, D. Souza, L. Nazar, *J. Alloys Compd.*, **329** (2001) 82-91.
- [3] T.T. Tran, M.N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1411-A1416.
- [4] T. Ramireddy, R. Kali, M.K. Jangid, V. Srihari, H.K. Poswal, A. Mukhopadhyay, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) A2360-A2367.
- [5] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, **60** (2015) 172-175.
- [6] I. Sultana, T. Ramireddy, M.M. Rahman, Y. Chen, A.M. Glushenkov, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 9279-9282.
- [7] L.Y. Beaulieu, S.D. Beattie, T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A419-A424.
- [8] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, *Chem. Rec.*, **18** (2018) 459-479.
- [9] H. Yamamoto, S. Muratsubaki, K. Kubota, M. Fukunishi, H. Watanabe, J. Kim, S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 16844 -16848.
- [10] K. Kubota, S. Komaba, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A2538-A2550.
- [11] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L208.
- [12] Y. Okuno, K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Tateyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 8643-8653.



## 第5章

### 総括

## 5.1 総括と今後の展望

本研究では、Sn 電極の電気化学的特性劣化メカニズムの解明とその性能向上を目的にした。初めに NIB の Sn 電極の電極特性を研究対象とした。Sn は NIB において理論的に大きな容量が期待される。しかし、Na の吸蔵・脱離により最大で 5.2 倍の大きさへと膨張・収縮するため Sn 粒子の微粉化あるいは合剤層の大きな内部応力により電極にクラックが生じるため電池寿命が短いという課題があった。その改善のために Sn 微粒子や他元素との合金を活物質とする研究報告が散見される。しかし、いずれの方法も煩雑な材料合成工程が必要となるため高コストとなるうえ十分な電極寿命特性が得られていなかった。そこで、初めに粒子径 150 nm 以下の nano-Sn 粉末から作製した複合電極の Na との合金化・脱合金化反応の可逆性が劣化する機構を解明し、電極特性の改善を図った。次に nano-Sn 電極の電気化学的特性と比較しながら粒子径 10  $\mu\text{m}$  以下の大きな粒径の micro-Sn 粉末から作製した電極の性能改善に取り組んだ。さらに、ナトリウムセルで得られた知見をリチウムセルやカリウムセルに適用して、Sn とアルカリ金属との合金化・脱合金化反応と電極表面に形成された不動態被膜 SEI を比較した。それにより異なるキャリアイオンの micro-Sn 複合電極の特徴と劣化機構を系統的に明らかにすることを目指した。

第 2 章では、nano-Sn 電極の充放電サイクル試験における容量劣化の機構を詳細に調査した結果、酸化電位 0.70 V vs. Na 以上の電位を印加するとサイクルに伴う充放電反応の可逆性が著しく低下することを明らかにした。この電極反応の可逆性の低下は、「酸化電位 0.68 V vs. Na で Sn 電極の最表面に形成されたオリゴマー/ポリマーを含む不動態被膜 (SEI) が酸化分解し、次のサイクルの還元電位 0.4 V vs. Na 付近で SEI の再形成」という一連の現象が充放電毎に繰り返されることが要因であることを HAXPES や TOF-SIMS などの表面分析より突き止めた。また、活物質や導電剤の分散性および電極の表面形状など電極の微細構造も電極性能を左右する重要な因子であることを示した。分散媒を最適化することで表面形状が均一な電極となり、600 mAh  $\text{g}^{-1}$  の安定した容量を 100 サイクル以上維持することを明らかにした。これは、P2 タイプの  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}]\text{O}_2$  を正極に用いた NIB において理論上  $\sim 350 \text{ Wh kg}^{-1}$  の重量エネルギー密度を有すると算出され、黒鉛// $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  構成の LIB の 300  $\text{Wh kg}^{-1}$  より高いエネルギー密度が期待できることを示す。また、平均作動電位が 0.34 V vs. Na と低いため、Sn の 3 倍以上の容量を示す P 電極と同等の重量エネルギー密度となることを示した。

第 3 章では、nano-Sn 電極に関する第 2 章の成果に基づき、実用電池への適用に有利な平均粒径 1–2  $\mu\text{m}$  の Sn 粉末 (micro-Sn 粉末) から作製した複合電極の性能向上を図った。一

般に粒径が大きい micro-Sn 電極は充放電に伴う大きな Sn の体積変化により微粉化,あるいは合剤層の内部応力により電極にクラックが生じて電極反応の可逆性が低下することが知られていた。そこで,第2章で得られた劣化メカニズムに関する知見を基に nano-Sn 電極と電気化学的特性を対比させた。その結果, nano-Sn 電極の優れた電極反応の可逆性は Sn の体積変化による内部応力を緩和する適度な空隙構造にあることを明らかにした。そこで適度な空隙構造となるように micro-Sn 電極の作製条件を見直したところ,炭素導電剤の粒子径による表面積の調整や合剤スラリーの乾燥温度を最適化するという簡便な方法で nano-Sn 電極に類似したポーラスな電極が作製でき,それにより micro-Sn 電極の電気化学的特性が大きく改善することを明らかにした。また,ナトリウムセルで集電体金属箔依存性を評価したところ, Al 箔に比べて耐腐食性に優れる Cu 箔を用いると合剤層との接着強度が低下して十分な電極性能を引き出せないことを明らかにした。スラリー塗工後の高湿度保存によって集電体とスラリーの界面状態を変化させて接着強度を上げると電極性能が大きく改善することを示した。電極合剤層と電解液との界面に加え,電極合剤層と集電体との界面も電極特性に影響することを確認した。第3章の結果より,低価格でハンドリングが容易なマイクロサイズの Sn 粉末を活物質として適用しても高容量を長期サイクル維持することを明示し, Sn 電極の実電池適用への可能性を実証した。

第4章では,ここまで得られた知見を Na と同族のアルカリ金属である Li および K へ適用し, micro-Sn 電極の合金化反応と不動態被膜の構成成分を比較した。K を対極とした半電池において,電極最表面にオリゴマー/ポリマーなどの有機物の存在が示唆されたものの, K 金属と電解液あるいは添加剤との反応性が高く電極反応の可逆性に課題が見いだされた。一方,リチウムセルはナトリウムセルと同様に,高い可逆性を保ちながら 50 サイクル以上合金化・脱合金化反応を繰り返すことが可能であった。リチウムセルとナトリウムセルの電極表面に形成された SEI を比較すると電極表面被膜の深部には相違はなく最表面の状態が異なっていることを明らかにした。リチウムセルは電解質塩由来の無機物,ナトリウムセルは電解液添加剤由来と考えられるオリゴマー/ポリマーなどの有機物が最表面で多く検出され,電極表面に形成される SEI の成分がキャリアイオンにより異なることを示した。このオリゴマー/ポリマーを含む層が電池特性向上の支配因子の1つであることを再確認した。これらの知見は新奇アルカリイオン蓄電池の性能を向上させていくうえで参考になるものと考えられる。本研究では電解液が分解し SEI が形成される過程や KIB における電気化学的な反応の可逆性などの向上や電極反応の詳細を示すことができなかった。これらは今後の課題である。近年,様々な分析手法が電池の研究に適用されている。その中でも NMR,メ

スバウアー、XAFS、そしてオペランド XRD などは Sn の価数や合金状態に関する知見が得られるため強力な分析手法と思われる。分析手法の特長と限界をよく理解してそれぞれの測定に適したサンプルの工夫により今後 SEI の解明や KIB における電気化学的特性などの詳細が解明されることが期待される。また、本研究では実施することができなかったが、安全性の高い蓄電池の構築のために有機電解液を使用しない水系電解液や固体電解液に関する知見を得ることも実電池につながる重要な要素と考える。

以上のように、本研究では大きな体積変化を伴う Sn 電極での電気化学的な合金化反応の可逆性を向上させるためには、Sn や導電剤の粒径、電極の作製条件、そして充放電電位範囲に影響され、その違いが電極の最表面の SEI に反映されることを述べた。活物質が持っている大容量レドックス反応の可逆性を向上させるためには電極の微細構造と電解液/合剤層そして合剤層/集電体との界面も重要であることが示され、今後の高機能電極の設計指針を与えた。得られた成果はアルカリ金属半電池の電極性能を系統的に検討したものであり、電気化学的合金化反応に関する学術研究としてだけでなく、将来型の新奇蓄電池へ応用する産業面での活用も期待される。

## 研究業績リスト

### 1. 主論文を構成する論文

Impact of the Cut-Off Voltage on Cyclability and Passive Interphase of Sn-Polyacrylate Composite Electrodes for Sodium-Ion Batteries

(ナトリウムイオン電池用 Sn-ポリアクリル酸複合電極の電極特性及び不動態被膜に対する作動電圧の影響)

**Mika Fukunishi**, Naoaki Yabuuchi, Mouad Dahbi, Jin-Young Son, Yitao Cui, Hiroshi Oji, and Shinichi Komaba

*The Journal of Physical Chemistry C*, **120**(28), 15017 – 15026 (2016 年 7 月)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03459

Optimizing Micrometer-Sized Sn Powder Composite Electrodes for Sodium-Ion Batteries

(ナトリウムイオン電池用マイクロメートルサイズ Sn 粉末複合電極の最適化)

**Mika FUKUNISHI**, Tatsuo HORIBA, Mouad DAHBI, Kei KUBOTA, Satoshi YASUNO, and Shinichi KOMABA

*Electrochemistry*, **87**(1), 70 – 77 (2019 年 1 月)

DOI: 10.5796/electrochemistry.18-00069

### 2. 参考論文

Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries

(ナトリウムおよびカリウムイオン蓄電池用高容量ハードカーボン負極のセルロースからの合成)

Hijiri Yamamoto, Shotaro Muratsubaki, Kei Kubota, **Mika Fukunishi**, Hiromu Watanabe, Jungmin Kim and Shinichi Komaba

*Journal of Materials Chemistry A*, **6**(35), 16844 – 16848 (2018 年 9 月)

High performance red phosphorus electrode in ionic liquid-based electrolyte for Na-ion batteries

(ナトリウムイオン蓄電池用イオン液体電解液中における高性能赤リン電極)

Mouad Dahbi, **Mika Fukunishi**, Tatsuo Horiba, Naoaki Yabuuchi, Satoshi Yasuno, Shinichi

Komaba

*Journal of Power Sources*, **363**, 404 – 412 (2017年9月)

A Reversible Phase Transition for Sodium Insertion in Anatase TiO<sub>2</sub>

(アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> へのナトリウム挿入の可逆的相転移)

Wei Li, **Mika Fukunishi**, Benjamin. J. Morgan, Olaf J. Borkiewicz, Karena W. Chapman, Valérie Pralong, Antoine Maignan, Oleg I. Lebedev, Jiwei Ma, Henri Groult, Shinichi Komaba, and Damien Dambournet

*Chemistry of Materials*, **29**(4), 1836 – 1844 (2017年2月)

Black Phosphorus as a High-Capacity, High-Capability Negative Electrode for Sodium-Ion Batteries: Investigation of the Electrode/Electrolyte Interface

(ナトリウムイオン蓄電池用大容量・高性能黒リン：電極/電解質界面の調査)

Mouad Dahbi, Naoaki Yabuuchi, **Mika Fukunishi**, Kei Kubota, Kuniko Chihara, Kazuyasu Tokiwa, Xue-fang Yu, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, Jin-Young Son, Yi-Tao Cui, Hiroshi Oji, and Shinichi Komaba

*Chemistry of Materials*, **28**(6), 1625 – 1635 (2016年2月)

Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries

(ナトリウムイオン蓄電池ハードカーボン負極用バインダーとしてのカルボキシメチルセルロースナトリウム)

Mouad Dahbi, Takeshi Nakano, Naoaki Yabuuchi, Toru Ishikawa, Kei Kubota, **Mika Fukunishi**, Sota Shibahara, Jin-Young Son, Yi-Tao Cui, Hiroshi Oji, Shinichi Komaba

*Electrochemistry Communications*, **44**, 66 – 69 (2014年7月)

脱レアメタル高性能蓄電池：ナトリウムイオン電池とカリウムイオン電池

**福西美香**, 久保田圭, 駒場慎一

金属, **88**(4), 313 – 320 (2018年4月)

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻を受け賜りました指導教員の駒場慎一教授に深く感謝いたします。また、堀場達夫教授、久保田圭講師をはじめ現横浜国立大学の藪内直明教授、Mouad Dahbi 助教、山際清史助教にも多くのご指導をいただきましたこと、お礼申し上げます。学位論文審査並びに本論文を纏めるにあたりご教示とご助言をいただきました中井泉教授、工藤昭彦教授、山田康洋教授、佐々木健夫教授に心からお礼申し上げます。大型放射光施設(Spring-8)における実験においては、JASRIの承認を得てSpring-8のBL46XUで優先研究提案（優先分野：産業応用）として実験させていただきました（課題番号2013B1546, 2014B1609）。その際、現高輝度光科学研究センターの陰地宏様、現GREENSOL社の孫珍永様、東京大学 Yi-Tao Cui 様、そして JASRI の安野聡様に測定はもとより、論文作成の際にもご指導、ご鞭撻いただきました。ありがとうございました。さらに、学会発表等では、前立教大学教授の高村勉先生、そして神奈川大学名誉教授の佐藤祐一先生に厳しくも温かいご指導をいただきました。心から深く感謝いたします。また、フランスの留学先 Pierre and Marie Curie University では、Henri Groult 博士、Damien Dambournet 助教をはじめとするスタッフの方々に慣れない環境の中、多大なるご配慮とご指導をいただきました。研究生活では、駒場研究室所属の多くの学生の皆様、スタッフの井口和美様、高橋孝子様、智原久仁子様をはじめ、たくさんの方にお世話になりました。関係各位に深く感謝申し上げます。最後に、極めて寛大なる理解と配慮で3年間の研究生活を温かくそして絶えず応援して支えてくれた家族の皆様に心から感謝いたします。ありがとうございました。