

氏名（本籍） <sup>ふく</sup> <sup>にし</sup> <sup>み</sup> <sup>か</sup> 福 西 美 香（神奈川県）  
学位の種類 博士（理学）  
学位記番号 甲第 1184 号  
学位授与の日付 2019 年 3 月 19 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
学位論文題目 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

論文審査委員 （主査）教授 駒場 慎一  
教授 工藤 昭彦 教授 山田 康洋  
教授 佐々木健夫 嘱託教授 中井 泉

## 論文内容の要旨

本論文は、Sn を次世代ナトリウムイオン電池の負極材料として用いることに着目し、その電極特性の向上を図ること、およびリチウムやカリウムなどの他のアルカリ金属をキャリアイオンとしたアルカリ金属半電池（アルカリ金属セル）を用いてアルカリ金属と Sn 電極との電気化学的反応を比較し、その共通性と差異を明確にすることを目的とする。

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度と高い充放電エネルギー効率を示す優れた蓄電池の一つであり、近年では、小型電子機器から電気自動車（EV）、さらには太陽光発電や風力発電のような再生可能エネルギー発電の出力を平準化するための定置型蓄電装置などの大型蓄電システムへの適用が進行している。しかし、リチウムイオン電池は Li などの希少な、あるいは資源が偏在している材料を必要とし、それらを輸入に依存している我が国ではその供給やコストなどの不安定化が懸念されている。そのため、リチウムイオン電池の新たな電池材料の探索とともに、新奇蓄電池の研究が盛んになっている。その有力な候補として、Na や K などの Li と同族のアルカリ金属を用いるナトリウムイオン電池やカリウムイオン電池があり、それらへの関心が世界的に高まっている。Na や K は地殻や海水などに遍在し、資源的な制約が少なく入手も容易で、さらに Na や K は Al と合金化しないため、Cu 箔ではなく Al 箔集電体が使用でき、電池の低コスト化、および軽量化が期待される。つまり、元素戦略的な観点からナトリウムイオン電池は大型蓄電システムへの適用が

期待できる有望な新型蓄電池の一つとして注目されている。

本論文では、ナトリウムイオン電池の次世代負極材の候補の一つである Sn に注目した。Sn は Na の吸蔵・脱離に伴い、理論的には大きな容量が期待されるものの、約 4.2 倍になる大きな体積変化を伴うため Sn 粒子の微粉化や合剤層の内部応力により電極が劣化し、充放電サイクル寿命が短かった。微粉化を防止するためにナノメートルサイズの Sn 粉末や他元素との合金などを活物質とする電極が多く報告されているものの、高容量を長期サイクル維持できるという報告は少なかった。さらにこれらの材料は、いずれも合成過程が煩雑なため高コストとなり、実用的な新奇アルカリ金属イオン電池開発という最終目標に合致しない。そこで、まず Sn 電極特性の反応機構を解明するために、ナノメートルサイズの Sn 粉末から作製した複合電極 (nano-Sn 電極) を研究対象とし、その機構の理解に基づき、マイクロメートルサイズの Sn 粉末を用いた簡便な電極作製法による電極特性の向上を図った。さらに、その技術をリチウムセルやカリウムセルに適用して、アルカリ金属イオン種をキャリアイオンとする Sn 電極の劣系統的な反応機構の解明を目指して以下の研究を進めた。

## 第 1 章

第 1 章では、ナトリウムイオン電池やカリウムイオン電池の基本的原理と各種電池材料について概説した。まず、ナトリウムイオン電池やカリウムイオン電池の研究の歴史と動向と趨勢を概観し、三者の特徴と違いを比較した。次にナトリウムイオン電池を構成する負極活物質、バインダー、電解液、および正極活物質の研究状況を概観しそれぞれの特徴と課題を明確にした。とりわけ、負極活物質については、本研究の主題である Sn と電気化学的性質が近いと思われる他の 14 族および 15 族元素との類似性と差異を議論した。

## 第 2 章

第 2 章では、nano-Sn 電極を用いてナトリウムイオン電池用負極の反応機構と特性向上に関する検討を進めた。充放電に伴う体積変化による Sn 粒子の微粉化や電極のクラックの影響の少ない nano-Sn 電極では、充放電の上限電位を 0.68 V vs. Na 以下にすると電解液の分解生成物であるオリゴマー/ポリマーなどから成る不動態被膜が安定に保持され電極特性が安定化することを明らかにした。

また、高容量を安定に維持するためには、活物質や導電剤である炭素の電極合剤層内の均一な分散が重要であることを示した。さらに水溶性バインダーの合剤スラリーの分散媒として通常用いている水に代わり、10%メタノール水溶液を用いた方が、導電剤炭素の濡れ性向上のほかに、PANa バインダー高分子のコンフォメーションが変化して分散性が向上することがわかった。その結果として、nano-Sn を用いる複合電極で 600 mAh g<sup>-1</sup> の容量を 100 サイクル以上維持することができた。この値は、ナトリウムを吸蔵・脱離する Sn 複合電極においては過去に報告例のない高容量かつ長寿命の性能である。

### 第3章

第3章では、第2章で得られた結果を基に、実用性の観点からマイクロメートルサイズの Sn 粉末を用いた電極 (micro-Sn 電極) を作製し、nano-Sn 電極と充放電前後の電極状態を比較検討してその劣化機構を解明した。その結果、micro-Sn 電極は nano-Sn 電極と異なり、合剤層が緻密なため Sn の充放電に伴う体積変化による内部応力を緩和することができず、合剤層が剥離することを確認した。つまり nano-Sn 電極の優れた電極特性は、上限電圧の抑制による不動態被膜の溶解・再形成の抑制のほかに、Sn の体積変化による内部応力を緩和できる多孔質な合剤層の寄与も大きいことが判明した。そこで、micro-Sn 電極の導電剤に、大きさの異なる 2 種類の導電剤を利用し、さらに電極集電体に塗工したスラリーの乾燥温度を高くした。これらの変更により、従来と同様の簡便な方法で nano-Sn 電極と類似した多孔質な電極構造の作製が可能になり、充放電サイクルにおける放電容量の安定性を大幅に向上することができた。

また、市販のリチウムイオン電池で用いられている Cu 箔集電体は合剤スラリーとの接着強度が不十分で満足な電極性能が得られなかった問題に対し、未乾燥の電極を高湿度雰囲気中で保存することにより合剤層と Cu 箔の界面の状態が改善され、接着強度が向上し Al 集電体電極と同等の電極特性が得られることを示した。

### 第4章

第4章では、第2および第3章において得られたナトリウムセルの知見を活用し、リチウムセル、およびカリウムセルを作製し、その電極特性の比較、および異なるキャリアイオンにより電極表面に形成される不動態被膜の差異の有無について検討した。リチウムセルやナトリウムセルは電解液添加剤として FEC を 2 vol% 添加することにより電極特性が向上するのに対し、カリウムセルでは FEC を添加すると電極特性が逆に劣化し、ほとんど充放電できなかった。電解液の分解と対極の K 金属の劣化が認められ、反応性の高い K 金属が電解液と反応し電解液が劣化したと考えられる。FEC 無添加の電解液では、初期に高い容量が得られるものの、短寿命であった。

また、充放電後に形成された Sn 電極表面の不動態被膜は、すべて約 10 nm 以上の厚さがあり、リチウムセルの Sn 電極では、その構成成分はナトリウムセルとは異なり、電極最表面にオリゴマー/ポリマーは検出されず、電解質分解物が堆積していた。一方、カリウムセルの Sn 電極上には、電解液や充放電の電位範囲が他のアルカリ金属半電池と若干異なるものの、電極表面にはオリゴマー/ポリマーが形成されることが示唆された。つまり、充放電後、Sn 電極上に堆積する不動態被膜の最表面は、リチウムセルでは主に無機系化合物、ナトリウム、およびカリウムセルでは主に有機系化合物であることを明らかにした。

## 第5章

第5章では、本研究で得られた各章の成果を総括した。

本論文では、ナトリウムイオン蓄電池の次世代負極材の候補の一つとして挙げられている Sn の電極反応機構を解明し、その電極特性の向上、およびキャリアイオンが異なる場合の電極特性を比較評価した。充放電後の電極表面のナノレベルの解析から電極最表面状態の差異と電池性能に相関性があることや、電極性能は充放電電位範囲、さらに電解液添加剤を含む電解液に大きく影響され、その違いは電極最表面に反映されることを明らかにした。電極反応と電極性能における界面の重要性が明確に例示でき、この成果は Sn 電極のみならず、他の正極、負極の反応の理解にも適用することができる。また、充放電に伴い大きな体積変化を示す活物質を電極に用いるには、電極界面の他に電極合剤層の微細構造の最適化が重要なことを示すことができた。そのような活物質に対して、材料の変更ではなく、電極の微細構造と界面の最適化により、一定限の性能向上を実現できたことの意義は大きい。以上のように、本研究の成果は、他のさまざまな電極へも応用できる基本的な知見と技術であり、アルカリ金属イオン電池の電気化学的特性向上の指針として大きな貢献をすることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ナトリウムイオン電池において高容量が期待される Sn 負極について、電気化学的特性評価およびその劣化機構の解明を目的としている。さらにそれらの知見をリチウムイオン電池やカリウムイオン電池などアルカリ金属イオン蓄電池に適用し、その電気化学的特性に関する詳細な評価を行っている。

高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池は、携帯電話やノート型パソコン、さらには電気自動車の電源に適用されている。近年では、持続可能なエネルギー社会の実現に向けて自然エネルギーを利用して発電した電気を貯蔵する大型蓄電システムにも適用され始めている。大型蓄電システムを構築するには、リチウムなどの多量のレアメタルが必要になり、資源調達の地政学的リスクが指摘されている。具体的には、リチウムは地殻埋蔵量が少なく南米などに偏在するレアメタルに分類され、リチウムイオン電池の市場拡大とともに資源の獲得競争が起きている。そこで、リチウムと同じアルカリ金属元素に分類されるナトリウムをキャリアイオンとするナトリウムイオン電池の研究が注目されている。ナトリウムは地殻や海水に無尽蔵に存在する汎用元素であるため、輸入資源やレアメタル依存から脱却が可能で、大型蓄電システムへの適用に有利となる。

ナトリウムイオン電池の構成や作動原理はリチウムイオン電池と基本的には同じである。しかし、蓄電池はキャリアイオンと電極活物質の電気化学的な反応を利用しているため、キャリアイオンが異なると電極活物質との反応性が異なり、電池として作動しない場合がある。例えば、リチウムイオン電池で一般的に利用されている黒鉛はナトリウムとの反応性が低く、充放電反応がほとんど進行しないものの、結晶性の低いハードカーボンやソフトカーボンは反応性が高いことが知られている。しかし、ハードカーボン電極が示す容量は最大で約  $400 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、さらなる高容量化が望まれていた。

本研究は、p ブロック元素の中で高い理論容量を有する Sn に着目した。Na-Sn 相図からは  $847 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い容量が期待でき、Na との電気化学的な合金化・脱合金化反応でも高活性を示すが、合金化に伴って約 5.2 倍に体積が変化するため、充放電を繰り返すと Sn 電極の構造が崩壊して電池寿命を引き出せないことが課題であった。ナノメートルオーダーの Sn 超微粒子の使用により Sn の体積変化によって生じる内部応力を緩和すること、あるいはナトリウムと合金化しない他元素との合金を活物質とすることなどが試みられている。しかし、いずれの方法も高コスト化となるうえ十分な電池寿命の改善には至っていない。そこで、本論文では Sn 粉末を用いた Sn 複合電極の電気化学的特性を調査して劣化メカニズムを学術的に解明し、その特性改善を目指している。さらに、Sn は Li, Na, そして K と電気化学的に高い反応性を示すため、それぞれの合金化反応や電極表面に形成される固体電解質被膜 (solid electrolyte interphase, SEI) の構造を比較し、Sn とアルカリ金属との電気化学的特性とその支配因子についても調査して議論をおこなっている。

本論文は全 5 章で構成されている。

第 1 章では、研究背景としてアルカリ金属イオン蓄電池とその構成要素に関して記述している。リチウムイオン電池とナトリウムイオン電池やカリウムイオン電池の作動原理や研究動向を述べ、正極材料、負極材料、電解液などの主要構成要素の材料科学について説明している。さらに、本論文の主題となる Sn 負極の研究に至る背景とモチベーションについて述べ、負極活物質の材料研究の重要性と意義を明示している。

第 2 章では、Sn 電極の電気化学的特性の向上を目的とし、ナノサイズの Sn 粉末を用いた Sn 電極 (nano-Sn 電極) の特性と特性改善メカニズムについて述べている。負極の電気化学的特性を向上させるためには充放電後に電極上に形成される SEI の性状が重要であることが知られている。SEI は上限電圧が  $0.8 \text{ V vs. Na}$  以上になると酸化分解するため、充放電試験における上限電位の制御から電池寿命の向上を試みた。その結果、Sn 電極の場合、酸化電位  $0.68 \text{ V vs. Na}$  に現れる電位平坦部が SEI の酸化溶解の反応であることを電極の表面分析 (SEM, TOF-SIMS, SOXPES, HAXPES) などから明らかにし、この電位平坦部が現れる電位を回避した  $0-0.65 \text{ V vs. Na}$  で充放電させると電極反応の可逆性が大きく向上することを見出した。具体的には  $600 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を 100 サイクル以上維持し、nano-Sn 電極で高容量かつ優れた寿命特性を実証している。また、平均作動電位が  $0.34 \text{ V vs. Na}$  と非常に低いため、 $1600-1800 \text{ mAh g}^{-1}$  の高容量を示すリン電極と同等のエネルギー密度であることを明らかにした。

第 3 章では、実用化に有利で、材料コストが下げられハンドリングが容易なマイクロメ

一トールサイズの大粒径 Sn 粉末から作製した複合電極 (micro-Sn 電極) に着目している。本来であれば、ナノサイズでもマイクロサイズでも同じ Sn 粉末であるため同様の電極特性を示すはずである。しかし上述したように、Sn は Na との合金化・脱合金化反応によって大きな体積変化を伴うため、大きな粒子径の Sn 電極では合剤層にかかる内部応力が大きくなる。それによって電池寿命が短いことが課題であった。実験を重ねた結果、作製した micro-Sn 電極の合剤層の空隙率が低いため充放電に伴う大きな内部応力により合剤層が剥離して電極反応の可逆性が低下することを突き止めた。電極作製条件を詳しく調べた結果、導電剤の粒子径、バインダーの分散状態、電極乾燥温度を最適化し、適度な空隙構造を持つポーラスな micro-Sn 電極において Na との合金化・脱合金化反応の可逆性が改善し、500 mAh g<sup>-1</sup> の容量で長期サイクルできることに成功した。本章で得られた大粒径の Sn 電極の電池寿命の改善効果は、工学応用上も重要な成果である。

第 4 章では、第 2, 3 章で得られたナトリウムイオン電池の知見を発展させて、Li, Na, K との合金化反応や充放電後に形成される表面被膜 SEI の比較結果を述べている。K を対極とした半電池において、K 金属と電解液との反応性が高く電池の寿命特性に課題が見いだされたものの、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。一方、Li セルは Na セルと同様に、高い充放電可逆性を保ちながら 50 サイクル以上合金化反応を繰り返すことが可能であったことから Li セルと Na セルの電極表面に形成された SEI を比較している。その結果、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り、リチウムセルは電解質塩分解由来の無機物、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た。つまり、キャリアイオンの違いにより電極最表面に形成される表面被膜の成分が異なることを明らかにした。このオリゴマー/ポリマーの存在が、電池特性向上の一因であることを述べている。

第 5 章では、第 2, 3, 4 章で得られた研究結果をまとめ、今後の課題と展望について述べている。本論文では、Sn 超微粒子粉末から作製した電極の電気化学的特性の評価を行い、その特性改善のメカニズムを学術的観点から明らかにしている。第 2 章で得られた知見を発展させて大きな粒子径の Sn 電極の研究を行い、学術的かつ工学的応用上で重要な成果が得られている。特に、大きな体積変化を伴う Sn 電極の電気化学反応の可逆性を向上させるには、活物質の粒径、電極の作製条件、充放電電位範囲に加えて、電極の表面被膜の重要性を具体的に明らかにした。すなわち、蓄電池に利用できる活物質が本来備えている大容量レドックス反応の可逆性と寿命を向上させるためには、合剤電極の微細構造と電解液/合剤層、そして合剤層/集電体との界面が重要で、様々な機能性電極の今後の設計指針を与えた。得られた成果は、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、ナトリウムやカリウムを利用する次世代型蓄電池への応用研究としても高い意義が認められる。以上のことから、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分に価値のあるものとして認められる。